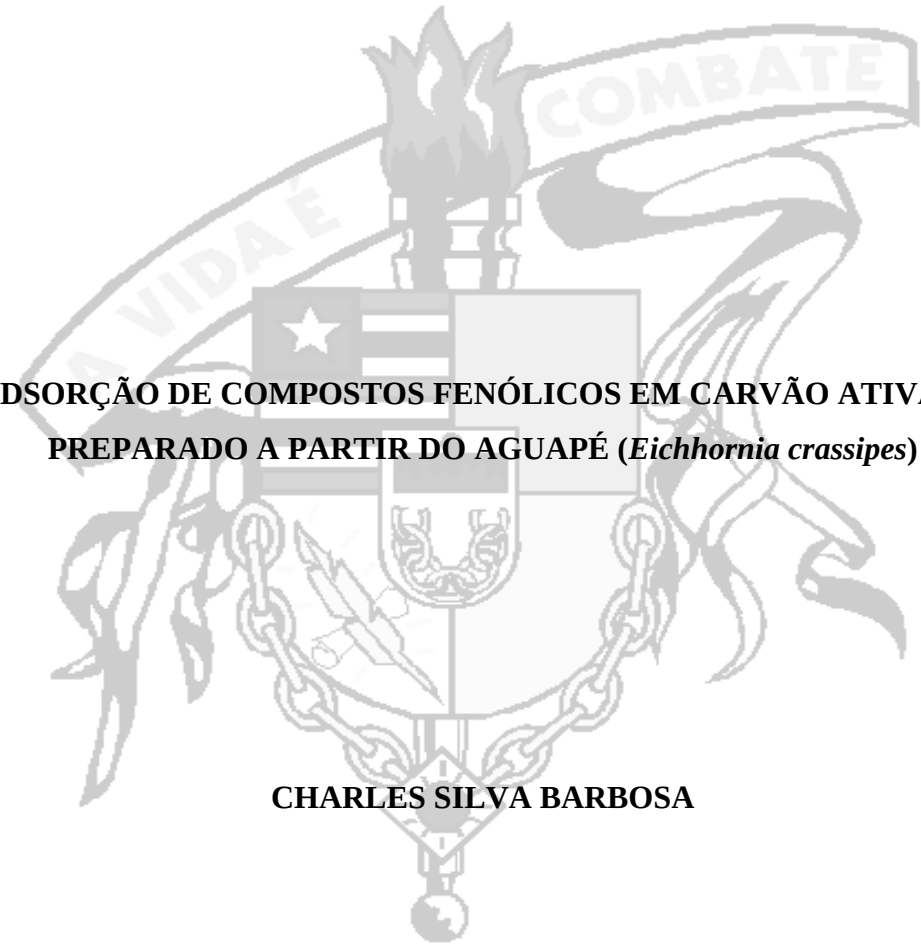


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**



**ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM CARVÃO ATIVADO
PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)**

CHARLES SILVA BARBOSA

SÃO LUÍS – MA

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM CARVÃO ATIVADO
PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)**

Charles Silva Barbosa

Orientador: Prof^a Dr^a Sirlane Aparecida Abreu Santana

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.

SÃO LUÍS - MA

2013

CHARLES SILVA BARBOSA

**ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM CARVÃO ATIVADO
PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*)**

Aprovado em: ____ / ____ / 2013

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana (orientador (a))

Departamento de Química – UFMA

Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra

Departamento de Química – UFMA

Prof(a). Dr(a). Edson Cavalcanti da Silva Filho

Centro de Ciências da Natureza /UFPI

“O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos e seus atos. A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença. A vida muda, quando você muda”.

(Luiz Fernando Veríssimo)

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial é para Ti, Senhor, que me ampara, conduz, ilumina e fortalece. Obrigado Deus!

Quero deixar registrada a minha eterna gratidão a todos que de maneira direta e indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

Em especial quero agradecer a Professora Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana, anjo disfarçada de orientadora, peça mais que fundamental na realização deste trabalho.

Aos demais membros do grupo de pesquisa do LPQIA-UFMA (Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica), Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra, e alunos.

A CAPES pela bolsa de mestrado.

Aos amigos da UFMA, Domingos Sérgio da Silva, Renan Rayone dos Santos Azevedo, Railson da Cunha Ferreira, Roberto Pereira da Silva, Dayvid Pires Carvalho, Renata Avelar Cunha, Ana Paula Sampaio Calvet, Gracelene de Sousa Lima, pelos momentos de descontração.

A Júlio Evangelista de Lucena e Carlos Cavalcante Lima pelo apoio, amor e carinho sempre presente.

A meus pais, Valdecir Ferreira Barbosa e Expedita Silva Barbosa, aos quais devo tudo que tenho e principalmente, tudo o que sou. A meus irmãos, Katiania Silva Barbosa, Simone Silva Barbosa, Rugles Silva Barbosa e Mônica Silva Barbosa e a minha sobrinha e afilhada, Maria Clara Ferreira Barbosa. Com todo meu Amor!

E principalmente a Deus por todos os milagres realizados em minha vida, por nunca me desamparar e por escutar todas as minhas preces. Obrigado pelo carinho, pelo cuidado com minha família, por nunca desistir de mim, por me amparar em meus momentos tristes. Obrigada Deus eu também o amo!

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.” (Henry Ford)

Cristo é o fim da lei, para que todos os que têm fé nele possam ser declarados justos diante de Deus (Romanos 10:4).

RESUMO

Carvão ativado foi produzido a partir de aguapé (CCA) por impregnação com ZnCl_2 (1:2), seguida por pirólise a $700\text{ }^\circ\text{C}$, sob N_2 , e apresentou área superficial de $640,4\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Foram realizados testes cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, além de testes para verificar a influência de pH, temperatura e concentração inicial no processo de adsorção, utilizando os seguintes compostos fenólicos: fenol, *o*-cresol e *m*-cresol. O valor do pH_{pcz} do CAA foi estimado em 5,4. Os estudos cinéticos foram realizados em pH 10, devido a maior eficiência de remoção dos adsorvatos. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e Elovich foram aplicados nas temperaturas 10, 25, 35 e $45\text{ }^\circ\text{C}$, sendo o modelo de segunda ordem ($R^2 \geq 0,94$) o que melhor representou os dados experimentais. As isotermas de adsorções foram obtidas variando-se a concentração dos compostos fenólicos na faixa de 150 a 1000 mg L^{-1} . Os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir foram aplicados na avaliação dos resultados experimentais, sendo o modelo proposto por Freundlich o que mais se aproximou dos resultados experimentais. A quantidade máxima adsorvida de cada composto, obtida a partir de Langmuir, na temperatura de $45\text{ }^\circ\text{C}$ seguiu a ordem: fenol ($163,7\text{ mg g}^{-1}$) > *o*-cresol ($142,3\text{ mg g}^{-1}$) > *m*-cresol ($130,2\text{ mg g}^{-1}$). Os parâmetros termodinâmicos confirmaram a espontaneidade dos processos de adsorção, os quais se apresentaram endotérmicos, mas com aumento de entropia.

Palavras - chave: *aguapé, carvão ativado, compostos fenólicos, adsorção.*

ABSTRACT

Activated carbon was produced from the water hyacinth (CAA) by impregnation with ZnCl_2 (1:2), followed by pyrolysis at 700 °C, under N_2 , and presented a surface area of $640.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. We've done kinetics tests, equilibrium and thermodynamics tests, and also tests to verify the influence of pH, temperature and initial concentration on adsorption process, using the following phenolic compounds: fenol, *o*-cresol and *m*-cresol. The pH_{zpc} value of CAA was estimated at 5.4. Kinetic studies were performed at pH 10 due to the greater efficiency of removal of phenolic compounds. The kinetic models of pseudo-first and second orders were applied at temperatures 10, 25, 35 and 45°C, and the second order model ($R^2 \geq 0.94$) was that best modeled the experimental data. The adsorption isotherms were obtained by varying the phenolic compounds concentration in the range from 150 to 1000 mg L^{-1} . The Freundlich and Langmuir adsorption isotherms models have been applied to fit the experimental data, and the Freundlich model was the best one. The maximum quantity adsorbed of each compound, obtained from Langmuir, at 45 °C followed the order: fenol (163.7 mg g^{-1}) > *o*-cresol (142.3 mg g^{-1}) > *m*-cresol (130.2 mg g^{-1}). The thermodynamic parameters confirmed the spontaneity of the adsorptive processes, which are endothermic, but with increasing entropy.

Keywords: water hyacinth, activated carbon, phenolic compounds, adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Foto aguapé in natura	22
Figura 2:	Foto do carvão ativado do aguapé (CAA)	23
Figura 3:	Espectro na região do infravermelho do adsorvente carvão ativado do aguapé (CAA). Experimento em pastilha de KBr.	31
Figura 4:	Curvas de TG (a) e DTG (b) para o carvão ativado do aguapé (CAA) em atmosfera inerte de argônio; razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em um intervalo de 25 a 800°C .	34
Figura 5:	Difratograma de raios X do CAA (carvão ativado do aguapé)	36
Figura 6:	Ponto de carga zero do CAA (■).	37
Figura 7:	Curvas de calibração para os compostos fenólicos	38
Figura 8:	Influência do pH na adsorção do fenol (■), <i>m</i> -cresol (●) e <i>o</i> -cresol (▲) em carvão ativado do aguapé (CAA). Temperatura= 25°C . $[\text{C}]_i = 500 \text{ mg L}^{-1}$.	39
Figura 9:	Efeito do tempo de contato na adsorção dos fenóis. $\text{C}_o = 300 \text{ mg/L}$; massa de carvão 0,1g; 120 rpm; $V_o = 25 \text{ mL}$.	41
Figura 10:	Modelos de cinética para remoção dos compostos fenólicos (fenol, <i>m</i> -cresol e <i>o</i> -cresol) de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos fenóis 300 mg L^{-1} , temperatura de 25°C e pH=10	42
Figura 11:	Curvas de adsorção do fenol em meio aquoso frente ao CAA. Temperaturas, 10, 25, 35, 45°C ; pH 10.	44
Figura 12:	Curvas de adsorção do <i>m</i> -cresol em meio aquoso frente ao CAA. Temperaturas, 10, 25, 35, 45°C ; pH 10.	44
Figura 13:	Curvas de adsorção do <i>o</i> -cresol em meio aquoso frente ao CAA. Temperaturas, 10, 25, 35, 45°C ; pH 10.	45
Figura 14:	Gráfico de Van't Hoff	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Principais características dos processos de adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção)	11
Tabela 2:	Área Superficial de carvões ativados utilizados na adsorção de fenóis	30
Tabela 3:	Bandas características no espectro de infravermelho para o carvão ativado do aguapé (CAA).	32
Tabela 4:	Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), para o aguapé <i>in natura</i> e carvão ativado.	32
Tabela 5:	Determinação da quantidade de grupos ácidos da superfície do CAA de acordo com o método de Boehm.	33
Tabela 6:	Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para o carvão ativado do aguapé (CAA).	35
Tabela 7:	Valores do comprimento de onda para os compostos fenólicos.	37
Tabela 8	Constante dos modelos cinéticos	42
Tabela 9:	Quantidades máximas adsorvidas determinadas a partir das isotermas de adsorção dos compostos fenólicos em CAA em diferentes temperaturas.	45
Tabela 10:	Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich.	47
Tabela 11:	Quantidades máximas de adsorção por grama de adsorvente de diferentes tipos de adsorventes de acordo com a equação de Langmuir.	48
Tabela 12:	Parâmetros termodinâmicos: ΔH_{ads} , ΔS_{ads} e ΔG_{ads} para a adsorção de fenol, <i>m</i> -cresol e <i>o</i> -cresol em CAA a 10, 25, 35 e 45 °C.	51

LISTA DE ABREVIATURAS

CA	Carvão ativado
CAA	Carvão ativado do aguapé
C₀ e C_e	Concentração inicial e no equilíbrio de adsorção dos adsorbatos, respectivamente
C_i e C_f	Concentração inicial e final dos compostos fenólicos em equilíbrio
K_L e R_L	Constantes de Langmuir
K_F e n	Constantes e expoente de Freundlich, respectivamente;
k₁	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem
k₂	Constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem
Ke	Constante de equilíbrio de adsorção
<i>a</i>	Taxa de adsorção inicial
<i>β</i>	Extensão da cobertura da superfície e da energia de ativação.
<i>f</i>	Fator de pureza do ácido
<i>m</i>	Massa do adsorvente, CAA
pH_{pcz}	Ponto de carga zero
q_e	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção por grama de adsorvente de Langmuir
q_t	Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t
λ_{max}	Comprimento de onda máximo
R²	Coeficiente de correlação
V_i e V_a	Volume de ácido consumido pela base, antes e após contato com o CAA, respectivamente.
TG	Análise Termogravimétrica
DTG	Derivada da análise termogravimétrica
T	Temperatura, K
V	Volume da solução
R	Constante universal dos gases
t	Tempo
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
MGF	Massa dos grupos funcionais.

SUMÁRIO

	RESUMO	vii
	ABSTRACT	viii
	LISTA DE FIGURAS	ix
	LISTA DE TABELAS	x
	LISTA DE ABREVIATURAS	xi
1.	INTRODUÇÃO	2
2.	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1	Compostos fenólicos	6
2.2	Legislação Ambiental	7
2.3	Carvão ativado	7
2.4	Produção de carvão ativado	8
2.5	Adsorção	10
2.6	Cinética de adsorção	11
2.6.1	<i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	<i>12</i>
2.6.2	<i>Modelo de segunda ordem</i>	<i>12</i>
2.6.3	<i>Modelo de Elovich</i>	<i>13</i>
2.7	Isoterma de adsorção	13
2.7.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	<i>14</i>
2.7.2	<i>Isoterma de Freundlich</i>	<i>15</i>
2.8	Parametros Termodinamicos	15
3.	OBJETIVOS	18
3.1	Objetivo Geral	18
3.2	Objetivos Específicos	18
4.	PARTE EXPERIMENTAL	20
4.1	Equipamentos e Reagentes	20
4.1.1	<i>Equipamentos</i>	<i>20</i>
4.1.2	<i>Reagentes</i>	<i>20</i>
4.2	Determinação das concentrações dos compostos fenólicos	21
4.3	Produção do carvão ativado	21
4.3.1	<i>Preparação do material a ser carbonizado</i>	<i>21</i>
4.3.2	<i>Impregnação</i>	<i>22</i>

4.3.3	<i>Produção do carvão</i>	22
4.4	Caracterização dos Adsorventes	23
4.4.1	<i>Determinação da área superficial</i>	23
4.4.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IR)</i>	24
4.4.3	<i>Análise elementar</i>	24
4.4.4	<i>Titulação dos grupos ácidos</i>	24
4.4.5	<i>Termogravimetria</i>	25
4.4.6	<i>Difratometria de raios X</i>	25
4.4.7	<i>Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})</i>	26
4.5	Ensaio de adsorção	27
4.5.1	<i>Influência do pH</i>	27
4.5.2	<i>Cinética de adsorção</i>	27
4.5.3	<i>Isotermas de Adsorção</i>	28
4.5.4	<i>Estudo termodinâmicos</i>	28
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1	Caracterização dos adsorventes	30
5.1.1	<i>Determinação da área superficial</i>	30
5.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho (IR)</i>	30
5.1.3	<i>Análise elementar</i>	32
5.1.4	<i>Titulação de grupos ácidos</i>	33
5.1.5	<i>Termogravimetria</i>	33
5.1.6	<i>Difratometria de raios X</i>	35
5.1.7	<i>Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})</i>	36
5.2	Espectros dos fenóis na região do UV-visível	37
5.3	Ensaio de adsorção	38
5.3.1	<i>Influência do pH na adsorção</i>	38
5.3.2	<i>Cinética de adsorção</i>	40
5.3.3	<i>Curvas de adsorção</i>	43
5.4	Parâmetros termodinâmicos	49
6.	CONCLUSÃO	53
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	54
	REFERÊNCIAS	56

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Em função do crescimento populacional, do intenso uso industrial e agrícola e do acelerado aumento da poluição de rios e lagos, ocasionada pelo despejo desordenado de rejeitos industriais e urbanos, cresce em todo o mundo a consciência da sustentabilidade e, principalmente, de que a água, em condições de uso, torna-se um recurso cada vez mais escasso [1].

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente, resultantes das diversas atividades industriais, a contaminação da água com compostos orgânicos, tais como os compostos fenólicos, é uma das que tem trazido mais preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição [2].

Esses compostos estão presentes em efluentes provenientes de diversas indústrias, tais como: celulose, petroquímica e siderúrgica. Dentre os processos estão o branqueamento da celulose, fabricação de tintas, plásticos e no processamento de resinas fenólicas, coqueificação do carvão e craqueamento catalítico [3]. Fenóis são solúveis em água e muito tóxico à natureza. Efluentes que contêm estes tipos de compostos apresentam sérios problemas ambientais devido à alta toxicidade, possível acumulação no ambiente e volatilidade em água, além de conferir problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em níveis de uma parte por bilhão [4,5]. Devido a sua toxicidade, estes compostos têm sido incluídos pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) na lista dos poluentes de risco, pois se apresentam como toxinas cancerígenas e possuem efeitos tóxicos e/ou crônicos que podem afetar os humanos, como vômito, dificuldade de respirar, anorexia, dores de cabeça, dentre outros distúrbios físicos e mentais [1,2,6].

A fim de abrandar os impactos ambientais causados pelo descarte de fenóis nos corpos receptores, faz-se necessário encaminhar os efluentes contendo esses compostos para o devido processo de tratamento [7]. As tecnologias para a remoção de fenóis dos efluentes

podem ser divididas em três categorias: biológicas, químicas e físicas [8,9]. O processo de adsorção, na categoria de método físico, é geralmente considerado de baixo custo, eficaz e amplamente utilizado para a remoção de poluentes em efluentes industriais. Algumas outras metodologias físicas são também aplicáveis, entretanto com maior eficiência para a remoção de particulados. À adsorção acresce-se a vantagem da remoção de substâncias dissolvidas, como é o caso dos compostos fenólicos [10,11,12].

Diferentes materiais tais como carvão ativado [13], zeólitas [9,14], argilas [15] e outros, têm sido estudados nos processos de adsorção de contaminantes orgânicos. Atualmente, os materiais que apresentam maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes, são os carvões ativados [16], pois são materiais conhecidos por sua complexa estrutura de poros, elevada área superficial e por apresentarem diversos grupos funcionais na superfície, contendo oxigênio, que favorecem a adsorção [17,18]. No entanto, o custo elevado das matérias-primas utilizadas na produção de carvões ativados tem limitado o uso extensivo destes adsorventes [19].

Nesse sentido, existe um crescente interesse na busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados na produção de carvão ativado. Algumas biomassas, tais como: resíduos florestais, agrícolas, sólidos urbanos e plantas, que podem ser utilizados como precursores de carvão ativado vêm se destacando na literatura [7,20]. A escolha do material a ser ativado depende, sobretudo, da sua pureza, preço, disponibilidade e potencial de ativação [21].

A *Eichhornia crassipes* é uma angiosperma da família das *Pontederiaceae* conhecida popularmente como aguapé. É uma macrofila aquática nativa da América do sul que vive em lagos, rios e pântanos, e vem se expandido em regiões tropicais e subtropicais em todo mundo [22]. Esta planta pode crescer rapidamente, assim obstruindo completamente a superfície aquática, proporcionando efeitos negativos sobre o meio ambiente. Contudo, o

aguapé pode servir como "Rins da natureza" para o tratamento de efluentes, adequada para preservar a Terra e os preciosos recursos hídricos da poluição [23]. Essa macrofila é pouco conhecida pela sua capacidade de remoção de compostos fenólicos de soluções e águas contaminadas. São poucas as informações relacionadas à biomassa na forma de carvão ativado, demonstrando que existe a necessidade de maiores pesquisas sobre este assunto.

Neste trabalho, o carvão ativado foi produzido a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*), utilizando o método de ativação química com cloreto de zinco. O ZnCl_2 foi escolhido por ser um dos ativantes mais empregados, capaz de conferir maior rendimento ao processo, imprimindo uma menor temperatura de pirólise e uma maior área específica, devido suas ações desidratante e eletrolítica, contribuindo para a quebra das ligações laterais da celulose, maior espaçamento estrutural e melhor formação porosa [24-26]. Após a caracterização da superfície foi investigada a habilidade do material produzido de remover compostos fenólicos em meio aquoso, em diferentes condições de pH, tempo, concentração e temperatura.

Capítulo II

REVISÃO DE LITERATURA

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Compostos fenólicos

Compostos fenólicos são caracterizados pela presença de um ou mais grupos hidroxila (OH) ligados diretamente a um anel aromático. Os mais comuns são: o fenol, os cresóis, clorofenóis e nitrofenóis. Sua presença em corpos d'água não se dá naturalmente, devendo-se principalmente aos despejos de origem industrial incluindo refinarias de petróleo, coquearias, indústrias de plásticos, celulose, farmacêuticas, pesticidas e fertilizantes [27].

Considerados poluentes primários, devido sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade, apresentam volatilidade inferior a da água. São solúveis em álcool, éter, glicerol e moderadamente solúvel em água. Na concentração entre 10 e 100 mg/L são letais para a vida aquática. A recalcitrância dos compostos fenólicos é bem conhecida, sendo alguns considerados carcinogênicos. A contaminação de água de abastecimento por compostos fenólicos, em concentrações próximas a 1 µg/L, pode gerar gosto e odor significantes, tornando seu uso impraticável [28,29]. São compostos tóxicos aos organismos aquáticos, em concentrações baixas, afetando o sabor dos peixes [30].

Muitos desses compostos são classificados como contaminantes perigosos devido a seu potencial dano à saúde humana. Para o homem os fenóis são considerados um grande veneno trófico, causando efeito de cauterização no local em que ele entra em contato através da ingestão. Os resultados de intoxicação são náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, na garganta e estômago, entre outros. Inicialmente, há uma excitação seguida de depressão, e queda na pressão arterial, seguida de desenvolvimento de coma, convulsão e endemia dos pulmões [27,30].

Os fenóis foram utilizados como adsorvato neste trabalho por estarem presentes em diversos efluentes industriais e serem compostos tóxicos que nem sempre os métodos tradicionais conseguem eliminar ou pelo menos transformar em formas menos tóxicas.

2.2.Legislação Ambiental

As leis ambientais têm contribuído e avançado muito para minimizar a quantidade de contaminantes produzidos nos processos industriais. Os fenóis, considerados uma classe de contaminantes prioritários, por apresentarem periculosidades aos organismos, mesmo em baixas concentrações, têm sido incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos [5].

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos na Legislação Federal Brasileira. O problema mais grave dos fenóis é o apresentado na utilização das águas contaminadas para fins potáveis, pois provocam cheiro e sabor desagradáveis [31].

Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo bastante restritivo de $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. Já a Resolução 397/08 do CONAMA [32] define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais [33,4].

2.3.Carvão ativado

O carvão ativado, sólido amorfo composto essencialmente por carbono, é o principal adsorvente usado no tratamento de água. Suas propriedades são, essencialmente, atribuídas a sua elevada área superficial, a um bom desenvolvimento da estrutura dos poros, assim como o tamanho dos mesmos [26]. São produzidos a partir de uma variedade de

materiais carbonáceos, com alto teor de carbono e amplamente usados para a remoção de compostos orgânicos em águas potáveis e efluentes. A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor, pode ser transformado em carvão ativado (CA), por exemplo, madeira, cascas, caroços etc. Em torno de 1/3 da produção mundial de CA é de origem vegetal, sendo esta proporção muito maior nos EUA e na Europa [30].

O carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente, catalizador ou suporte de catalizador. Na área de tratamento de efluentes é usado na adsorção em fase líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade [29].

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna compatível a uma rede de túneis que se bifurcam [34]. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho, baseado nas propriedades de adsorção segundo a IUPAC, em macro (maior que 50 nm), meso (entre 2 e 50 nm) e microporosidade (menor que 2 nm) [26,34].

O desempenho de um CA está relacionado com sua superfície química e com sua estrutura de poros, que gera uma enorme área superficial e que, por sua vez, depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão [35].

2.4. Produção de carvão ativado

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas básicas para a fabricação: a carbonização pela pirólise do precursor em atmosfera inerte e a ativação propriamente dita, que pode ser física ou química [36-38].

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura acima de 300 °C. É uma etapa de preparação do material onde se remove os componentes voláteis (CO, H₂, CO₂ e CH₄) do precursor, preparando um

material homogêneo de alto teor de carbono, de relativa macro-porosidade. A finalidade principal da etapa de carbonização é a geração nos grãos da porosidade requerida e ordenação da estrutura compacta do material carbonáceo [34-36].

A ativação, processo seguinte à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento significativo da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica *etc.*) de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química e ativação física [34,36,37].

Ativação química: Ativação química consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico ou cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior carbonização na faixa de temperatura de 400 a 800 °C. A seguir procede-se a remoção dos reagentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do ZnCl_2 e neutralização no caso do H_3PO_4) que expõe a estrutura porosa do carvão ativado. A ativação química é muito usada para a produção de carvões usados no tratamento de águas e, nesse sentido, a ativação com cloreto de zinco é a que se tem mostrado mais eficaz [36,37].

Ativação física: A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou misturas de ambos) com o carvão. Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 1000 °C [36,37].

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção

gasosa, enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes mais apropriados a aplicações de adsorção de fase líquida [38].

2.5.Adsorção

A adsorção é um fenômeno que ocorre mediante a transferência de massa de moléculas presente em um fluido (gás ou líquido) para superfície de um sólido, acarretando numa maior concentração deste componente nesta superfície em relação à fase livre do fluido. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre uma superfície, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos [39,40].

A adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do sólido (adsorvente) e do fluido em contato com o adsorvente (o adsorativo) [41].

A natureza da interação adsorvente – adsorbato depende das espécies envolvidas. O processo de adsorção é classificado em: adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimissorção) [42,43].

A **adsorção física** envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de Van der Waals. Ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada [43,44].

A **adsorção química** envolve uma interação entre o adsorvente e o adsorbato por meio de uma ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente

dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separá-los [43,44].

Na Tabela 1 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química.

Tabela 1: Principais características dos processos de adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção)

<i>A adsorção física</i>	<i>A adsorção química</i>
Causada por forças Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Baixo Calor de adsorção	Alto Calor de adsorção
Não específica	Específica
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície
Monocamada ou multicamadas	Preferencialmente monocamada

2.6. Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção no tratamento de águas residuais fornece informações acerca do mecanismo da reação permitindo avaliar a eficiência do processo. A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas [5,45]:

- Contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente;
- Adsorção nos sítios da superfície externa;
- Difusão das moléculas do adsorbato nos poros;
- Adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

A velocidade específica de adsorção de poluentes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas e distribuição de tamanho dos poros do sólido adsorvente [46,47].

Na literatura existem vários modelos matemáticos simples que concordam com os resultados experimentais para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: cinética de pseudo-primeira ordem, cinética de segunda ordem e Elovich.

2.6.1. Modelo de pseudo – primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é descrito pela expressão originalmente desenvolvida por Lagergren. Este modelo assume que a taxa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvido no tempo considerado [48,49].

A expressão que representa este modelo é descrito pela Equação 1, em sua forma não linearizada:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Equação 1})$$

onde q_t e q_e são a quantidade de adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, e k_1 é a constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1}).

2.6.2. Modelo de segunda ordem

As considerações iniciais feitas para este modelo são as mesmas feitas para o modelo de pseudo – primeira ordem, entretanto, não são feitas restrições na obtenção do modelo [48,50]. Portanto, o modelo de segunda ordem pode ser representado pela Equação 2:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{Equação 2})$$

sendo k_2 é a constante da velocidade de adsorção de segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t a quantidade adsorvida no instante t .

2.6.3. Modelo de Elovich

A equação de Elovich (Equação 3) é aplicada para cinética de quimissorção. Essa equação tem sido utilizada satisfatoriamente em alguns processos de quimissorção e tem sido empregada com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta [51,52]. A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea e é formulada como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Equação 3})$$

onde α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção (g mg^{-1}).

2.7. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são requisitos básicos para o planejamento de qualquer sistema de adsorção, já que expressam a relação existente entre a quantidade de adsorvato removido da fase aquosa e a quantidade de adsorvato remanescente na solução a uma temperatura constante. Enquanto o processo de adsorção se desenvolve, ocorre uma distribuição de soluto entre as duas fases (fluida e sólida), que pode ser mensurada a partir da concentração e da natureza dos solutos [53, 54].

Em suma, as isotermas de adsorção indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Existem vários modelos matemáticos utilizados para representar as isotermas de adsorção. Esses parâmetros de isotermas frequentemente podem fornecer informações sobre mecanismo de adsorção, propriedades da superfície e afinidades do adsorvente [43].

Alguns são modelos apenas empíricos, outros têm embasamentos teóricos que os definem. Os modelos de isotermas mais frequentemente utilizados são os de Langmuir [8] e Freundlich [55].

2.7.1. Isotermas de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios [8]. Este modelo segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada sítio pode acomodar somente uma monocamada, a molécula adsorvida tem a mesma energia em todos os sítios da superfície (sítios são energeticamente equivalentes) e não ocorrem interações entre as espécies de adsorbatos [8,14].

A isoterma de Langmuir é dada pela Equação 4, descrita abaixo:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que C_e , corresponde à concentração do sobrenadante após o sistema ter entrado em equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg g^{-1}), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), $q_{\max}$ é a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}) assumindo formação de uma monocamada de adsorvato sobre o adsorvente.

Os parâmetros K_L e $q_{\max}$ são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro K_L representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. Altos valores de K_L indicam forte afinidade do adsorbato pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro $q_{\max}$ representa, indiretamente, o número total de sítios disponíveis no material adsorvente [43]. Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L [56], definido pela Equação 5, podendo-se a partir deste fator avaliar a forma da isoterma:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \quad (\text{Equação 5})$$

onde C_o é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir que indica a forma da isoterma. Para uma adsorção favorável, os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$); $R_L > 1$ representa uma adsorção desfavorável, $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e $R_L = 0$ indica que o processo de adsorção é irreversível [55].

Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

2.7.2. *Isoterma de Freundlich*

O modelo de isoterma de Freundlich assume que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente aumenta infinitamente com a concentração do adsorbato. Teoricamente, esse comportamento é amplamente aplicado a sistemas heterogêneos [55,57].

Esse modelo segue um comportamento exponencial dado pela Equação 6:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 6})$$

onde K_F e n são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema. O expoente n indica se a isoterma é favorável ou desfavorável e seu valor no intervalo de 1 a 10 representa condições favoráveis de adsorção.

2.8. Parâmetros termodinâmicos

A determinação dos parâmetros termodinâmicos: entalpia de adsorção (ΔH_{ads}), energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) e entropia de adsorção (ΔS_{ads}) é importante, pois denotam características sobre o estado final do sistema. Além disso, o cálculo destes parâmetros

permite saber se o processo é favorável ou não do ponto de vista termodinâmico, a espontaneidade do sistema e se a adsorção ocorre com absorção ou liberação de energia [58].

O calor de adsorção (ΔH_{ads}) pode ser calculado pela equação linearizada de van't Hoff, Equação 7.

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H_{ads}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad (\text{Equação 7})$$

Na equação, K_e é a constante de equilíbrio em temperaturas definidas proveniente da isoterma de adsorção utilizada no ajuste dos dados. Um gráfico ($\ln K_e$) versus ($1/T$) fornece uma relação linear, com coeficiente angular igual a $(-\Delta H_{ads}/R)$ e coeficiente linear $(\Delta S_{ads}/R)$. Um aumento no valor de K_e com o aumento da temperatura caracteriza um processo de natureza endotérmica [59]. Quando o valor da entalpia ou calor de adsorção (ΔH_{ads}) é conhecido, calcula-se a variação da entropia (ΔS_{ads}) e da energia livre (ΔG_{ads}) através das relações termodinâmicas demonstradas nas Equações 8 e 9.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \cdot \Delta S_{ads} \quad (\text{Equação 8})$$

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_e \quad (\text{Equação 9})$$

Valores negativos para (ΔH_{ads}) indicam um processo exotérmico que ocorre, portanto, com liberação de energia, enquanto valores positivos para (ΔH_{ads}) denotam um processo endotérmico que ocorre com absorção de energia. Valores negativos para (ΔG_{ads}) indicam que o processo é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorbato apresenta alta afinidade com o adsorvente. Por isso, valores negativos para (ΔG_{ads}) indicam maior força motriz do processo de adsorção, resultando em altas capacidades de adsorção [60,61].

Valores negativos para (ΔS_{ads}) sugerem a diminuição da aleatoriedade na interface sólido/solução devido às interações existentes entre adsorvente e adsorbato [61].



Capítulo III

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral:

Avaliar a capacidade de adsorção de compostos fenólicos em meio aquoso sobre carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*).

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Preparação do Adsorvente;
- ✓ Caracterização do adsorvente ;
- ✓ Verificar o efeito do pH na adsorção dos compostos fenólicos em estudo (fenol, *m*-cresol e *o*-cresol);
- ✓ Obtenção experimental da cinética de remoção dos compostos fenólicos e modelagem cinética as equações de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e Elovich;
- ✓ Obtenção dos dados de equilíbrio, ajuste das isothermas e determinação dos parâmetros de cada modelo (Langmuir, Freundlich) que justifique os resultados experimentais;
- ✓ Determinar parâmetros termodinâmicos relativos às adsorções dos compostos fenólicos estudados sobre as superfícies dos materiais utilizados neste trabalho.

Capítulo IV

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi realizado nas dependências de dois laboratórios, sendo a produção do carvão ativado realizado no Laboratório de Pesquisa e Química Analítica - LPQA e os ensaios de adsorção no Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica – LPQIA, da Universidade Federal do Maranhão.

Os procedimentos adotados para a realização desse trabalho, bem como os equipamentos e materiais utilizados, estão descritos a seguir.

4.1. Equipamentos e reagentes

4.1.1.Equipamentos

- Banho-Maria ÉTICA, Modelo 521-2;
- Porosímetro MICROMERITICS ASAP 2010;
- Forno elétrico rotativo EDG-EQUIPAMENTOS modelo EDG10P-S;
- Balança Analítica BIOPRECISA;
- Centrifuga Excelsa 2 FANEM;
- Estufa de secagem QUIMIS;
- pH-metro TECNAL, MODELO: TEC-3MP, com precisão de $\pm 0,003$ pH, acoplado a um eletrodo combinado de membrana de vidro;
- Agitador magnético QUIMIS;
- UV-visível da marca VARIAN CARY 50;
- Mesa agitadora orbital modelo OXY-305

4.1.2.Reagentes

Para a realização dos experimentos, todos os reagentes utilizados (KCl, HCl, HNO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃, NaOH, ZnCl₂) foram de qualidade PA. As soluções padrão foram preparadas e padronizadas de acordo com procedimentos recomendados nos livros texto de Química Analítica [62].

4.2. Determinações das concentrações dos compostos fenólicos

A concentração residual de cada composto na solução após o processo de adsorção foi determinada por espectrofotometria, utilizando células de quartzo de caminho ótico igual a 1 cm e um espectrofotômetro UV-visível da marca VARIAN CARY 50. Foram construídas as curvas de calibração para cada composto, através da leitura da absorbância em diferentes concentrações (0, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 150 mg L⁻¹), no comprimento de onda mais adequado para cada um deles.

4.3. Produção do carvão ativado

4.3.1. Preparação do material a ser carbonizado

O aguapé utilizado como adsorvente nos experimentos foi obtido no município de São Luis-Maranhão. Esse material passou por lavagens sucessivas para retirada de compostos solúveis em água e logo após a secagem em estufa a 60 °C, foi moído e as partículas foram peneiradas e separadas na faixa granulométrica compreendida entre $0,088 < x < 0,590$ mm como mostra a figura 1, abaixo.



Figura 1: Agupé triturado e moído com granulometria $0,088 < x < 0,590$ mm.

4.3.2. Impregnação

O material foi impregnado com ZnCl_2 na proporção de 1:2 massa/massa (massa do cloreto de zinco por massa de material) em solução aquosa, por 24 h em contato dinâmico numa mesa agitadora orbital modelo OXY-305 e mantido sob agitação na rotação de 120 rpm. Após filtração, o sólido foi mantido em estufa para secagem a 110 °C. Neste processo ocorrem as reações entre a matéria prima e o agente ativante modificando a estrutura do material [24,63].

4.3.3. Produção do carvão

O material impregnado foi colocado em um forno rotativo elétrico, e a temperatura elevada até 700 °C, numa taxa de aquecimento de 7 °C min^{-1} , com tempo de residência de 60 minutos, para remoção de materiais voláteis e aumento no teor de carbono. Um fluxo de nitrogênio gasoso foi enviado ao reator durante todo o processo de carbonização. O equipamento utilizado para carbonização foi o forno da EDG-EQUIPAMENTOS modelo EDG10P-S, no Laboratório de Pesquisas em Química Analítica – LPQA [24,64].

Após o processo de carbonização, o carvão foi lavado com solução de HCl (2%) para retirar o excesso de reagente, em seguida lavado com água destilada até o pH da água de lavagem ficar igual ao pH inicial da água (aproximadamente neutro) e seco em estufa a 110 °C [65]. O material assim preparado passou a ser denominado carvão ativado de aguapé (CAA), como mostra a figura 2.



Figura 2: Foto do carvão ativado do aguapé (CAA)

4.4.Caracterização dos adsorventes

4.4.1. Determinação da Área Superficial

A Área Superficial foi determinada em um porosímetro da MICROMERITICS, modelo ASAP 2010, empregando-se o método de Brunauer–Emmett–Teller, BET. Esta técnica se baseia na adsorção gasosa, sendo o gás nitrogênio adsorvido por uma amostra sólida sob temperatura controlada de 77 K no equipamento. Após a adsorção é realizada a dessorção, sendo possível, com isso, construir uma curva de adsorção/dessorção de N₂ que

permite o cálculo da área superficial. O método BET é o mais aplicado em carvão ativado [66].

4.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro da marca IRPrestige-21, SHIMADZU, com transformada de Fourier, em pastilha de KBr, na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} [20].

4.4.3. Análise elementar

A análise do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos no agualapé *in natura* e no carvão ativado foi realizada em um Perkin Elmer, modelo 2400. Esta análise é baseada na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO_2 , H_2O e N_2 . A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função das condutividades térmicas e convertida, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N na amostra [67].

4.4.4. Titulação dos grupos ácidos

A caracterização dos grupos funcionais da superfície do CAC foi realizada segundo a metodologia de Boehm [68]. A titulação de Boehm identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de carvões ativados, como grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$), fenólicos ($-\text{OH}$) e lactonas ($-\text{COOR}$). É aceito que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) neutraliza grupos

carboxílicos e lactonas e o bicarbonato de potássio (KHCO_3) neutraliza somente grupos carboxílicos [69,70].

Em erlenmeyers de 50 mL, 2,0 g de CAA foram colocados em contato com 20 mL de soluções de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, bicarbonato de potássio (KHCO_3) $0,05 \text{ mol/L}$ e carbonato de sódio (Na_2CO_3) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos com as soluções e o adsorvente foram fechados e agitados por 24 horas, em mesa agitadora (OXI 240) a 120 rpm. Posteriormente, as soluções foram filtradas e tituladas com solução de ácido clorídrico (HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). A massa dos grupos funcionais (MGF) no CAA foi calculada, em mmol g^{-1} , pela Equação 10 [70]:

$$MGF = \frac{0,1 \cdot f \cdot (V_a - V_i) \cdot \left(\frac{50}{20}\right)}{m} \quad (\text{Equação 10})$$

onde f é o fator de pureza do ácido, V_a é o volume de ácido consumido pela base após o contato com o carvão granular na titulação (em mL); V_i é o volume de ácido consumido pela base em branco (em mL) e m é a massa de carvão utilizada (em gramas).

4.4.5. Termogravimetria (TG)

A Análise termogravimétrica (TG) mede mudanças de massa em um material em função da temperatura, sob uma atmosfera controlada, identifica mudanças de peso relacionadas com volatilização de componentes de amostra, decomposição, oxidação/reações de redução ou outras mudanças [71].

As curvas termogravimétricas foram obtidas empregando-se o aparelho termogravimétrico TG Instrumento, modelo Hi-Res TGA 2950. O intervalo de temperatura explorado foi de 25 a 800°C a uma razão de aquecimento de 10°C/min , sob atmosfera inerte de nitrogênio.

4.4.6. Difratometria de raios X

A Espectroscopia Atômica de Raios X está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Por meio deste procedimento encontra-se o difratograma para interpretação das fases cristalinas presentes no material analisado, ou seja, é uma análise qualitativa. Sua identificação é possível pelo fato de que cada substância cristalina possui características únicas como os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como suas densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino [63]. No caso do carvão ativado, que é uma estrutura naturalmente amorfa, não são esperados picos definidos.

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram registradas a partir de amostras em pó, à temperatura ambiente. O difratômetro utilizado para as medidas é da marca Shimadzu modelo XRD-700, utilizando-se voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 154,06$ pm) e varredura padrão (5-50°).

4.4.7. Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do carvão ativado e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato [34]. Amostras de 100,0 mg dos adsorventes foram adicionados a 25 mL de solução de pH correspondente à faixa de 1 a 12 em HCl ou NaOH ($\mu = 0,1$ mol.L⁻¹; KCl) deixando a mistura sob agitação constante no intervalo de 24 horas à temperatura ambiente. Após o tempo de contato as soluções foram centrifugadas e determinados os valores de pH final com um pHmetro TECNAL, modelo TEC – 3MP. A diferença entre o pH inicial e final foi calculada ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) e feito o gráfico de ΔpH em função de pH_i . O valor de pH onde $\Delta pH = 0$ é chamado ponto zero de carga, ou seja, pH_{pcz} do material [72].

4.5. Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, através da adição de 25 ml de solução aquosa do composto fenólico em 100 mg de carvão ativado. Em seguida foram colocados em agitador modelo OXY-305 e agitados na rotação de 120 rpm. Após um determinado período, cada frasco foi retirado do agitador e o seu conteúdo centrifugado e o composto fenólico residual analisado por um espectrofotômetro UV-visible Shimadzu 2550. As quantidades adsorvidas por grama de adsorvente foram obtidas pela equação:

$$q_e = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (\text{Equação 11})$$

onde C_i e C_f correspondem à concentração inicial e final dos compostos fenólicos em equilíbrio na fase aquosa (mg L^{-1}), respectivamente; V o volume desta solução (L); m equivale a massa do adsorvente (carvão ativado) (g); e q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}).

4.5.1. Influência do pH

Foram realizados estudos variando o pH inicial das soluções fenólicas para verificar o efeito deste parâmetro na adsorção. Amostras de 100 mg de carvão foram colocadas em contato com a solução fenólica sob agitação constante na concentração de 500 mg L^{-1} , variando-se o pH numa faixa de 2 a 11 por adição de soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl ou NaOH. Após o tempo de contato de 24 horas, as suspensões foram centrifugadas e uma alíquota do sobrenadante foi extraída para determinação da quantidade adsorvida por espectrofotometria na região do visível.

4.5.2. Cinética de adsorção

A cinética de adsorção para um sistema líquido-sólido é um fator importante a ser considerado, uma vez que a mesma determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente. A partir desses ensaios é que se determina o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido, tempo este a ser utilizado na construção das isothermas.

O estudo cinético foi realizado em pH ótimo, o qual foi verificado pelo estudo do pH como aquele em que ocorre a adsorção máxima. O procedimento utilizado foi semelhante ao utilizado no estudo do pH, variando-se apenas o tempo de contato entre 5 e 900 min para soluções fenólicas de concentração 300 mg L^{-1} , com o objetivo de verificar o tempo de equilíbrio.

4.5.3. Isothermas de Adsorção

A verificação da concentração de equilíbrio foi realizada pela adição de 100,0 mg do adsorvente em 25 mL de solução dos fenóis, em agitação constante. Os testes foram conduzidos no valor ótimo de pH e nos respectivos tempos de equilíbrio. Os experimentos isotérmicos foram realizados variando-se a concentração inicial entre 150 e 1000 mg L^{-1} de solução dos fenóis, nas temperaturas de 10, 25, 35 e 45 °C. Os dados da isoterma de adsorção foram tratados por Langmuir e Freundlich, que são modelos amplamente utilizados para descrever a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio.

4.5.4. Estudo Termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos referentes ao processo de adsorção dos compostos fenólicos sobre a superfície do carvão ativado foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isothermas de adsorção, a diferentes temperaturas. Os resultados nas quatro temperaturas foram utilizados para calcular os valores de calor de adsorção (ΔH), energia livre de adsorção (ΔG), e entropia de adsorção (ΔS) [73].



Capítulo V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos adsorventes

5.1.1. Determinação da área superficial

A obtenção deste parâmetro é importante, uma vez que tem relação com os sítios disponíveis para adsorção. Em processos de adsorção, a presença de microporos influencia substancialmente as propriedades de adsorção porque a quantidade adsorvida na superfície de macroporos é desprezível em comparação aos microporos [74].

O parâmetro da área superficial foi determinado conforme descrição do item 4.4.1, obtendo-se área superficial (BET) igual a $640,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este resultado pode ser comparados a outros tipos de carvão encontrados na literatura, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Área Superficial de carvões ativados utilizados na adsorção de fenóis.

<i>Material Carbonizado</i>	<i>Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)</i>	<i>Referência</i>
Aguapé	640,4	Este trabalho
Capim-de-cheiro	1004	[75]
Casca de arroz	236	[76]
Águapé	339	[76]
Casca de coco	380	[77]
Polpa da beterraba	47,5	[7]

Os valores de área superficial de carvões ativados encontrados na literatura estão na faixa de 200 a $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Como pode ser observado, o valor de área superficial do CAA utilizado é relativamente alta e pode ter grande influência na adsorção, pois, normalmente, grandes áreas superficiais significam alta adsorção de compostos orgânicos.

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para se verificar quais os grupos funcionais presente no material adsorvente. A figura 3 mostra o espectro na região do infravermelho do carvão ativado do aguapé, CAA.

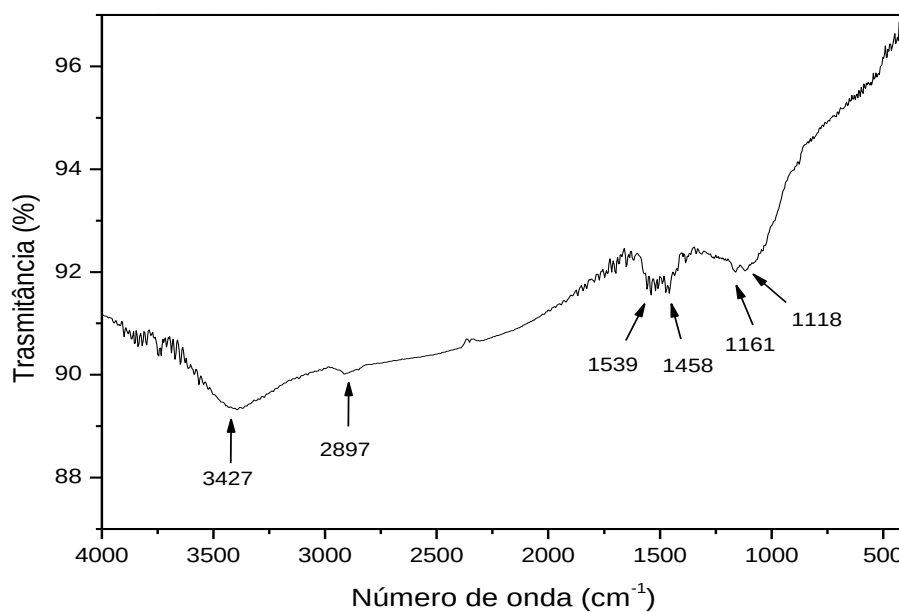


Figura 3: Espectro na região do infravermelho do adsorvente carvão ativado do aguapé (CAA). Experimento em pastilha de KBr.

Ao observarmos os espectros podemos verificar a banda com máximo na região de 3420 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional axial dos grupos (-OH). A banda que surge entre 2924 a 2851 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos -CH e -CH_2 . O estiramento entre $1540\text{-}1508\text{ cm}^{-1}$ refere-se às vibrações $\nu(\text{C}=\text{C})$ em aromáticos. A banda próxima a 1465 cm^{-1} corresponde à flexão simétrica (CH_2) do anel pirano. Bandas com frequências em 1161 cm^{-1} estão relacionadas à vibração de estiramento de valências assimétrica do grupo $\nu(\text{C-O-C})$ do éter alifático e em bandas 1118 cm^{-1} ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ do anel pirano [20,78]. O espectro do carvão ativado do aguapé (CAA) mostra bandas características às de outros carvões ativados reportados na literatura, como o carvão ativado a partir de resíduos da amoreira [20].

A Tabela 3 resume as atribuições aos principais picos assinalados.

Tabela 3: Bandas características no espectro de infravermelho para o carvão ativo do aguapé (CAA).

Nº de ondas (cm ⁻¹)	Atribuições
3427	Estiramento do grupo $\nu(\text{O-H})$
2897	Estiramento C-H e CH ₂
1539	Vibração de estiramento $\nu(\text{C=C})$
1458	Deformação do $\delta(\text{CH}_2)$ do anel pirano
1161	Vibração de estiramento $\nu(\text{C-O-C})$;
1118	Vibração do estiramento $\nu(\text{C-O})$

5.1.3. Análise elementar

A análise elementar permite determinar as percentagens dos elementos químicos presentes na superfície das amostras de carvão tais como: carbono, hidrogênio e oxigênio.

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos por análise elementar das amostras de aguapé *in natura* e na forma de carvão ativo.

Tabela 4: Percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), para o aguapé *in natura* e carvão ativado

Materiais	C (%)	H (%)	N (%)
<i>In natura</i>	39,58	5,48	1,06
CAA	68,77	2,07	3,50
Diferença	29,19	-3,41	2,44

Analizando primeiramente a relação entre a porcentagem de carbono e nitrogênio para o biomaterial carbonizado em relação ao *in natura*, observa-se um aumento considerável. Isso se deve ao fato da carbonização do material, processo que consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor a temperatura de 700 °C, ser uma etapa da produção do carvão ativado

onde ocorre a liberação de compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio, produzindo com isso, um material com alto teor de carbono [79].

5.1.4. Titulação dos grupos ácidos

Através do método de Boehm foram determinados os grupos funcionais ácidos da superfície do carvão ativado do aguapé (CAA). Fez-se necessária a titulação a fim de confirmar e quantificar os grupamentos ácidos incorporados ao material. Os resultados obtidos com a aplicação do método de Boehm para a determinação dos grupos ácidos da superfície do CAA é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Determinação da quantidade de grupos ácidos da superfície do CAA de acordo com o método de Boehm.

Grupos superficiais ácidos	Concentração	
	mmol g ⁻¹	%
Carboxílicos	0,175	9,72
Lactônicos	0,450	25,00
Fenólicos	1,175	65,28

Todos os grupos ácidos normalmente encontrados em CAs (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) estão presentes neste carvão. Os grupos carboxílicos aparecem em menor quantidade (0,175 mmol g⁻¹), seguidos de lactônicos (0,450 mmol g⁻¹) e os mais abundantes são os fenólicos (1,175 mmol g⁻¹).

Estes valores podem ser comparados aos que foram encontrados com um carvão proveniente da asfaltita, preparado de maneira parecida ao CAA, no qual se encontrou os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos iguais a 0,29 e 0,34 e 1,13 mmol g⁻¹, respectivamente [80].

5.1.5. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas desempenham um importante papel na determinação da estabilidade térmica dos materiais estudados, além de fornecer dados quantitativos quanto à efetividade das perdas de massa. Na figura 4 estão representadas as curvas de TG e DTG em atmosfera inerte de nitrogênio e a sua respectiva derivada para melhor visualização das etapas de perda de massa do CAA.

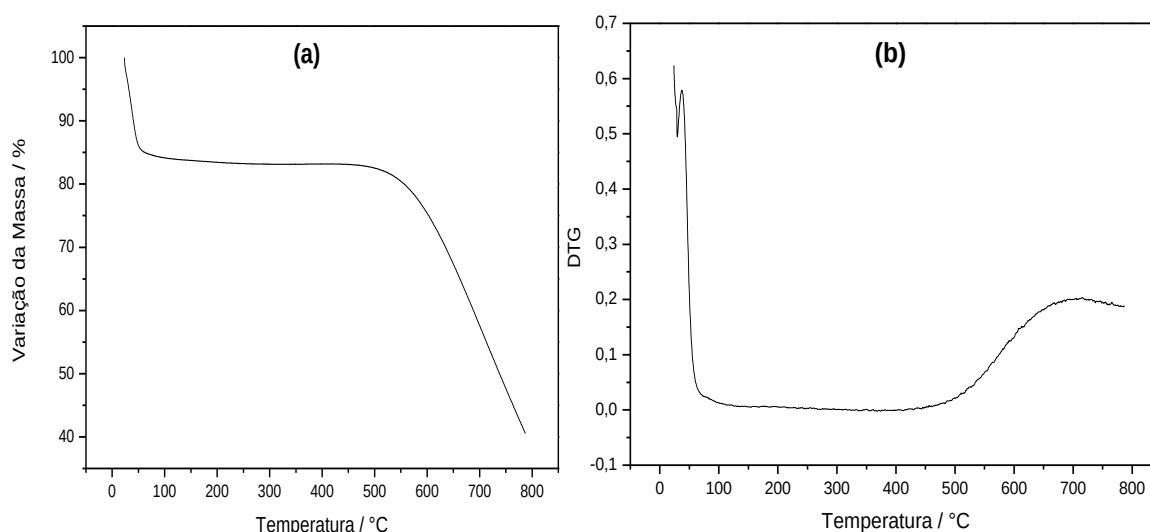


Figura 4: Curvas de (a) TG e (b) DTG para o carvão ativado do aguapé (CAA) em atmosfera inerte de argônio; razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em um intervalo de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$.

Observa-se que o material apresenta duas zonas de perda de massa no que diz respeito à decomposição. A primeira zona que ocorre até a temperatura aproximada de 80 $^{\circ}\text{C}$ não deve ser levada em consideração para fins de estabilidade térmica, pois é atribuída simplesmente à desidratação da superfície do material, que corresponde a 16,00 % da massa.

A segunda etapa de decomposição, que corresponde a 42,31 % da massa, ocorre em média entre as temperaturas de 450 $^{\circ}\text{C}$ a 800 $^{\circ}\text{C}$. Essas zonas de perda de massa estão associadas à degradação dos grupos carboxílicos, à decomposição dos grupos fenólicos e a vaporização dos compostos voláteis.

Acima de 800 °C, a perda de massa foi pequena, indicando que a estrutura básica do carvão foi formada, aproximadamente, a esta temperatura. Uma tendência semelhante foi observada para o carvão ativado produzidos a partir de fibras de lã [81].

A decomposição não é total, e o resíduo formado não foi caracterizado, entretanto, pode corresponder à formação de carbono. A Tabela 6 mostra os percentuais de perda de massa e os respectivos intervalos de temperatura para a análise termogravimétrica do CAA.

Tabela 6: Percentuais de perdas de massa (Δm) e respectivos intervalos de temperatura (ΔT) para o carvão ativado do aguapé (CAA).

Materiais	ΔT (°C)	ΔM %
CAA	23,66-84,21	16,00
	482,91-787,31	42,31

5.1.6. Difractometria de raios X

Apesar de fins cristalográficos não se encontrarem entre os principais objetivos deste trabalho, foi gerado um difratograma do CAA com a intenção de observar a disposição dos átomos no sólido.

Através da disposição dos picos encontrados no difratograma de raios-X da amostra carbonizada é possível identificar algum composto formado em decorrência das reações químicas ocorridas no processo de ativação. A figura 5 mostra o difratograma do carvão ativado em estudo.

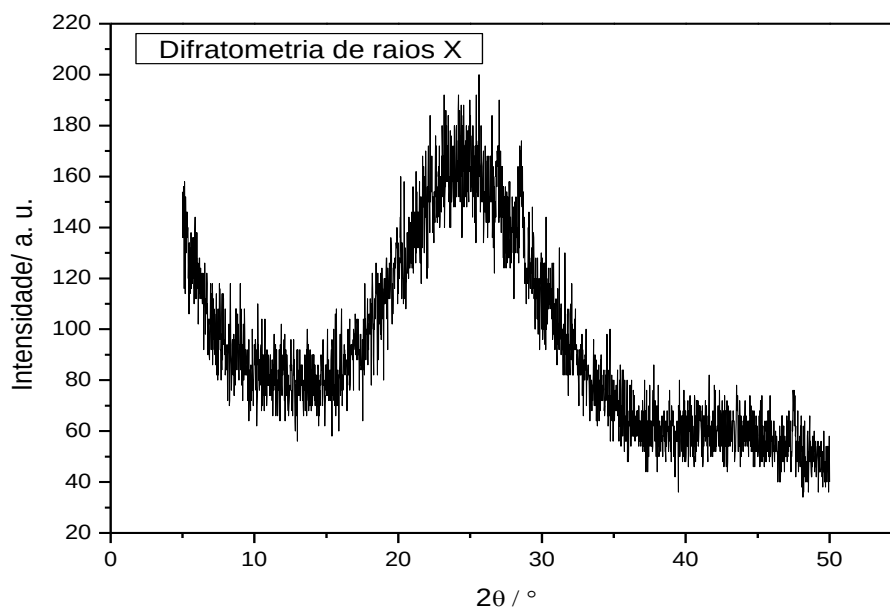


Figura 5: Difratoograma de raios X do CAA (carvão ativado do aguapé)

Observa-se que o difratograma é típico de material amorfo, com reduzida cristalinidade, exibindo banda larga em torno de $2\theta = 25,6^\circ$, correspondente a reflexões da estrutura micrográfrica desordenada, característica dos carvões ativados [20].

MARTINS, *et al.* [82] analisaram o carvão da serragem de *Eucalyptus*, (pirolisada a baixas temperaturas) por difratograma de raios X e observaram que o carvão processou um pequeno pico em $2\theta = 25,9^\circ$ e um pronunciado pico em $2\theta = 26,1^\circ$, indicando a presença de quartzo e tridimita, respectivamente.

5.1.7. Determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) de um material é um parâmetro importante a ser considerado quando se estuda fenômenos de superfície como a adsorção, pois fornece informações úteis sobre o comportamento de cargas na superfície dos adsorventes em função do pH do meio, bem como o grau de ionização das espécies do adsorvato [82]. A Figura 6 mostra o gráfico de $\Delta pH = pH_i - pH_f$ em função do pH_i , em que se pode observar que o pH_{pcz} do CAA foi de 5,4. Abaixo deste valor de pH, a superfície encontra-se protonado,

favorecendo a adsorção de compostos com carga negativa, e acima deste valor, estará desprotonado, favorecendo o comportamento oposto [83].

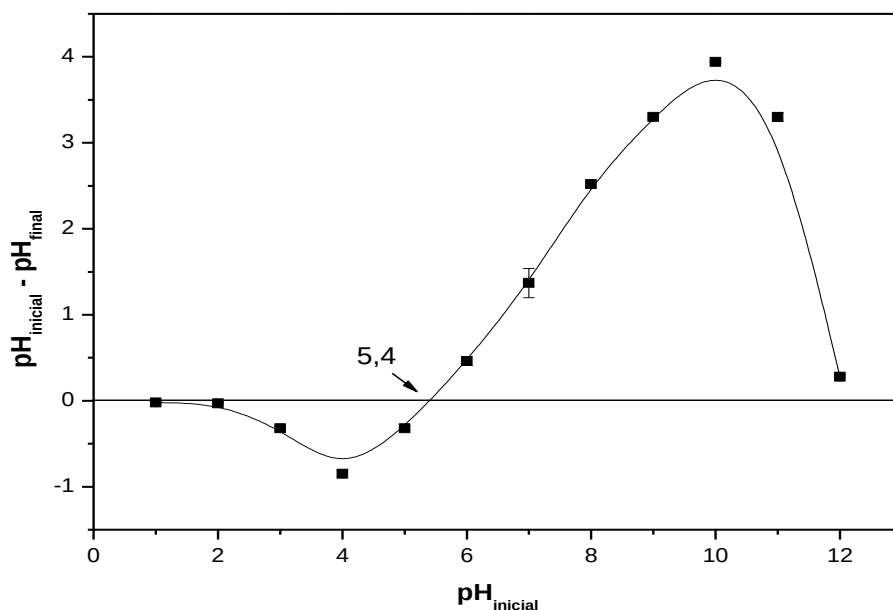


Figura 6: Ponto de carga zero do CAA.

Desta forma, espera-se que a adsorção dos fenóis se dê em pH acima do pH_{pcz} , pois nessa faixa as interações entre os fenóis e a superfície do CAA podem estar sendo favorecidas pela contribuição dos grupos desprotonados através do efeito de ressonância.

5.2. Espectros dos fenóis na região do UV- Visível

Os valores do comprimento de onda para cada composto e a curva de calibração são mostrados na Tabela 7 e na Figura 7, respectivamente. Os comprimentos de onda serviram como referência no cálculo de absortividade, sendo que as curvas nos demais pH's apresentaram comportamento semelhante.

Tabela 7: Valores do comprimento de onda para os compostos fenólicos

Composto	Comprimento de onda (nm)
Fenol	270
<i>o</i> -cresol	272
<i>m</i> -cresol	272

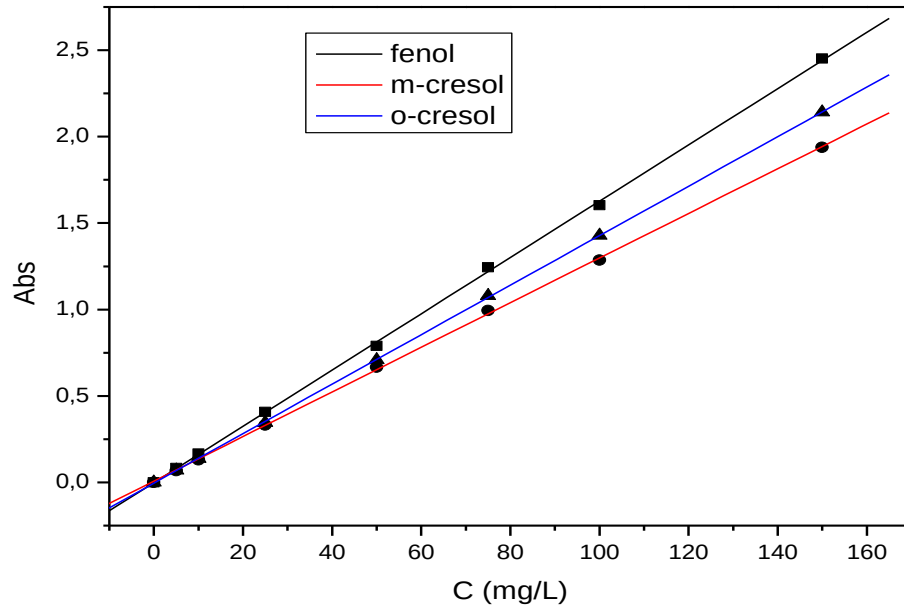


Figura 7: Curvas de calibração para os compostos fenólicos.

As curvas analíticas ilustradas na Figura 7 foram obtidas com o objetivo de encontrar as absorvidades molares das soluções dos compostos fenólicos, a fim de determinar as concentrações residuais dos mesmos nos experimentos de adsorção.

As equações das retas geradas pela curva de calibração são mostradas nas Equações 12, 13 e 14, para o fenol, *m*-cresol e *o*-cresol, abaixo:

$$\bullet \text{ Abs} = 0,0162 * C_e - 0,0015 \quad (12)$$

$$\bullet \text{ Abs} = 0,0129 * C_e - 0,0049 \quad (13)$$

$$\bullet \text{ Abs} = 0,0143 * C_e - 0,0047 \quad (14)$$

onde: Abs é a absorbância dos fenóis medidos no λ_{max} e C_e é a concentração de equilíbrio do composto fenólico na fase fluida (mg L^{-1}).

A determinação da concentração de cada solução de corante foi obtida empregando-se a Lei de Lambert – Beer [84].

5.3. Ensaio de adsorção

5.3.1. Influência do pH na adsorção

O pH do meio no qual ocorre a adsorção é um influente fator a ser considerado quando se estuda processos adsorptivos. Isso porque o pH afeta o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes tanto na matriz adsorvente quanto nos adsorbatos, influenciando assim em suas interações eletrostáticas [2].

Foi realizado o estudo da influência do pH na adsorção de fenol, *m*-cresol e *o*-cresol, sobre a superfície do carvão ativado do aguapé (CAA) com variação de pH de 2,0 a 11,0. Os resultados experimentais relativos à capacidade de adsorção em função do pH mostram influência dessa propriedade no processo envolvendo todos os adsorventes, como ilustra a Figura 8.

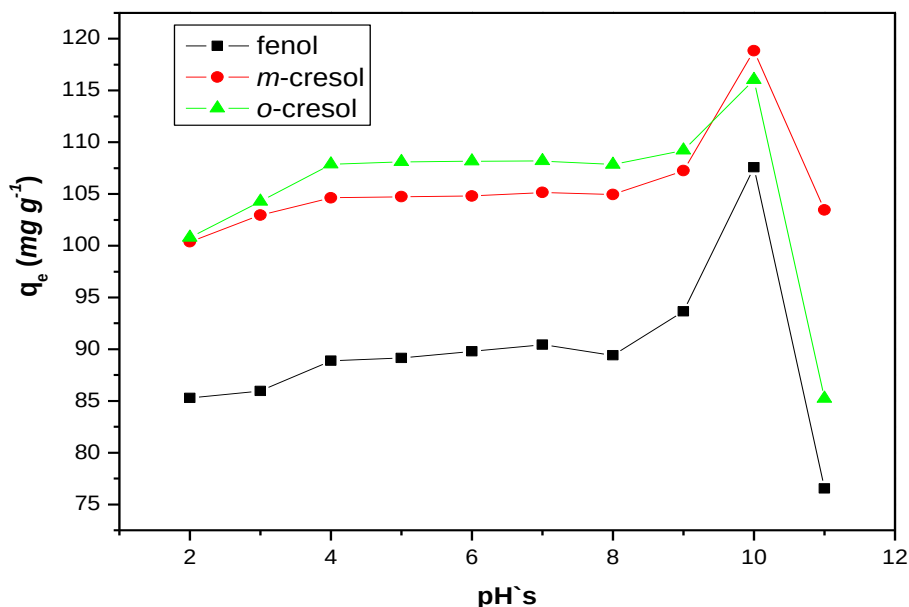


Figura 8: Influência do pH na adsorção do fenol (■), *m*-cresol (●) e *o*-cresol (▲) em carvão ativado do aguapé (CAA). Temperatura=25° C. $[C]_i = 500 \text{ mg L}^{-1}$.

A Figura 8 mostra que a remoção dos fenóis aumentou significativamente com o aumento do pH, no intervalo de 2,0 a 10,0, sendo que em pH 10,0 ocorre a adsorção máxima para todos os adsorventes envolvidos nas condições estudadas. enquanto que para pH 11 ocorre uma queda significativa de q_e . O mesmo foi observado por Guilarduci *et al* [85], que propôs uma explicação com base nos efeitos da carga superficial do CAA na interação com o

fenol em meio aquoso, na qual tanto as interações π - π como a formação de complexos tipo doador-receptor entre o fenol e o CAA podem ser afetadas pelas cargas superficiais.

A carga da superfície do adsorvente e o grau de ionização dos adsorbatos são fortemente afetados pelo pH das soluções aquosas, por isso a adsorção dos fenóis pelo CAA depende do pH da solução. Em pH abaixo do pH_{pcz} , cargas positivas vão se formando na superfície devido à protonação dos grupos básicos e ácidos, enfraquecendo as interações e aumentando a afinidade com o solvente. Os grupos ácidos identificados pela titulação de Boehm e pelo espectro de infravermelho encontram-se protonados, aumentando o caráter hidrofílico da superfície. Em pH acima do pH_{pcz} , os grupos ácidos da superfície do CAA vão se tornando ionizados e ficam disponíveis para formar complexos do tipo doador-receptor com os fenóis. Além disso, o aumento do pH provoca a ionização do grupos lactonas (pH $\approx 7,0$) e fenólicos (pH ≈ 10) e o plano basal é desprotonado liberando sítios para a ligação π - π entre fenóis e CAA [85]. Esta análise corrobora com aquela feita por Liu *et al* [86], que estabelece que as principais formas de interação entre fenol e CAA são através da ligação entre os elétrons do sistema- π , das camadas gráficas do carvão e do anel aromático dos fenóis e através da formação de um complexo do tipo doador-receptor, ocorrendo entre os grupos superficiais do carvão e o grupo OH do fenóis.

Para continuação dos experimentos, para os três adsorventes, o valor do pH foi fixado em 10,0, (pH ótimo de adsorção).

5.3.2. Cinéticas de adsorção

Na Figura 9 estão apresentados os resultados da capacidade de adsorção do carvão ativado para os compostos fenólicos em função do tempo de contato, analisados em pH 10,0, o qual foi definido como ótimo para a adsorção, à temperatura de 25 °C, pressão e agitação constantes.

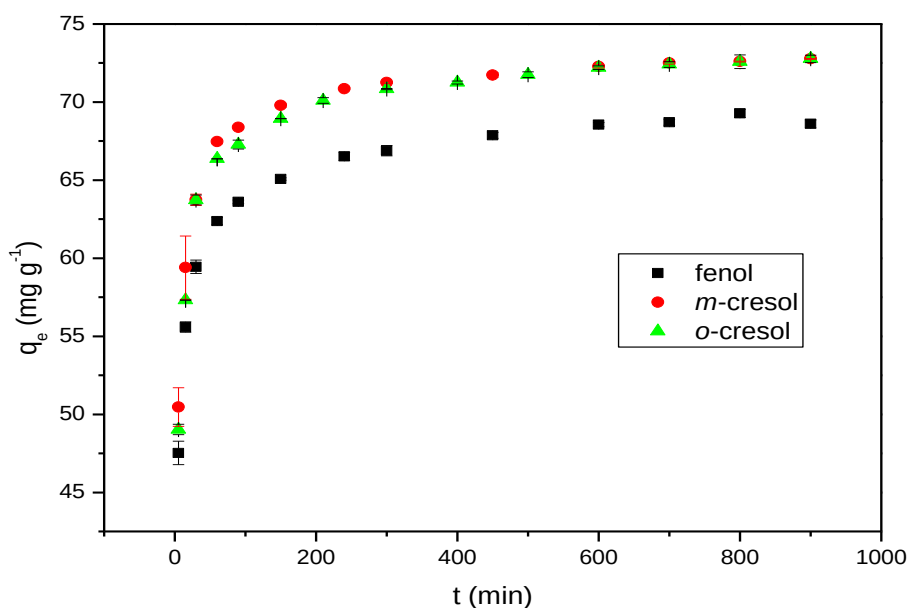


Figura 9: Efeito do tempo de contato na adsorção dos fenóis. C_o 300 mg/L; massa de carvão 0,1g; 120 rpm; V_o 25 mL.

A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento pode ser explicado pela grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, no início do processo. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas dos fenóis já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes [5].

Como pode ser observada, a partir de 400 min de contato entre o CAA e os fenóis, a quantidade adsorvida torna-se constante, isso quer dizer que para a matriz estudada esse tempo é suficiente para que ocorra o equilíbrio na superfície adsorvente.

Além da determinação dos tempos de equilíbrios para cada corante, fez-se ainda um estudo cinético, adequando os resultados obtidos as equações dos modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem, segunda ordem e Elovich, discutido anteriormente. Os ajustes são mostrados na Figura 10 e os parâmetros cinéticos para os respectivos modelos estão apresentados na Tabela 8.

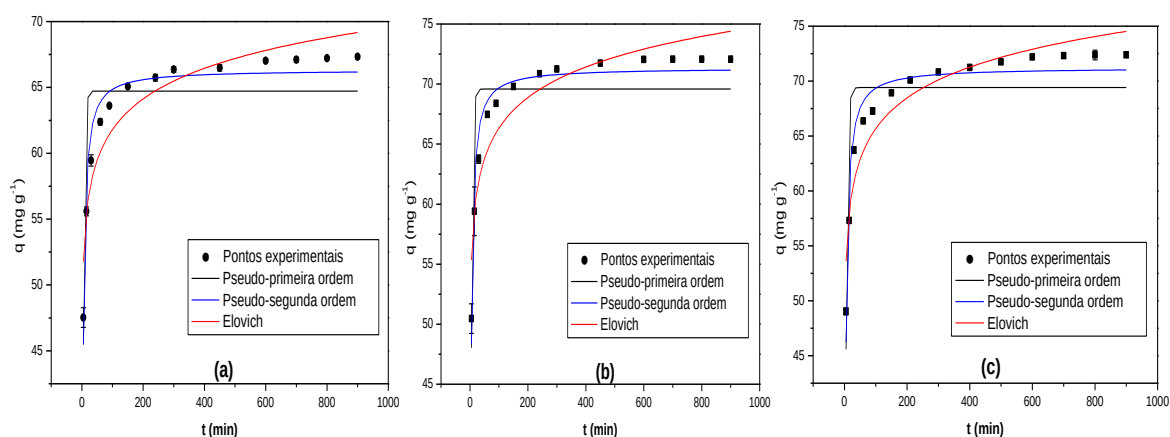


Figura 10: Modelos de cinética para remoção dos compostos fenólicos, fenol (a), *m*-cresol (b) e *o*-cresol (c) de soluções aquosas. Condições: concentração inicial dos fenóis 300 mg L^{-1} , temperatura de 25°C e $\text{pH}=10$.

Tabela 8: Constante dos modelos cinéticos.

Pseudo-primeira ordem						
Ads	Tempo (min)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	Erro	k_1 (min ⁻¹)	R^2
Fenol	0-900	68,8	64,7	0,9892	0,242	0,70
<i>m</i> -cresol	0-900	72,8	69,6	1,0687	0,234	0,71
<i>o</i> -cresol	0-900	72,8	69,4	1,1243	0,214	0,69
Segunda ordem						
Ads	Tempo (min)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	Erro	k_1 (min ⁻¹)	R^2
fenol	0-900	68,8	66,3	0,4549	0,007	0,95
<i>m</i> -cresol	0-900	72,8	71,3	0,4661	0,006	0,96
<i>o</i> -cresol	0-900	72,8	71,2	0,5471	0,005	0,94
Elovich						
Ads	Tempo (min)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	α (mg(g min) ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	R^2	
fenol	0-900	68,8	3432088,7	0,298	0,89	
<i>m</i> -cresol	0-900	72,8	2613897,5	0,272	0,90	
<i>o</i> -cresol	0-900	72,8	484443,8	0,248	0,91	

Avaliando os valores obtidos para os compostos fenólicos e a partir dos valores do coeficiente de determinação (R^2) é possível observar que a adsorção dos fenóis mostrou-se

bastante satisfatória em relação ao modelo cinético de segunda ordem, para todos os três adsorventes. Esse modelo estabelece o modo como a velocidade da reação depende da capacidade de adsorção no equilíbrio, mas não da concentração de adsorvato.

A análise também pode ser comprovada quando se compara os valores de capacidade de adsorção calculados ($q_{e,cal}$), pelos modelos de pseudo-primeira ordem e segunda ordem, com o valor obtido experimentalmente ($q_{e,exp}$), indicando que os valores do modelo de segunda ordem se encontram mais próximos dos dados experimentais obtidos para o fenol, *m*-cresol e *o*-cresol, sendo, portanto, o modelo que melhor descreve os dados experimentais para esses compostos.

Outra análise pode ser feita observando os valores da função erro. Quanto menor é o valor da função erro, menor será a diferença do valor de q_e calculado ($q_{e,cal}$) pelo modelo e do q_e medido experimentalmente ($q_{e,exp}$). Como pode ser visto a cinética de segunda ordem foi o modelo no qual os dados melhor se ajustaram, apresentando menores valores de função erro. Convém salientar que só a análise dos valores de R^2 para a escolha de um determinado modelo não é suficiente, porque a função erro avalia as diferenças associadas de cada ponto ajustado pelo modelo, em relação a cada ponto medido experimentalmente.

Schneider, E. L. [87] realizou testes cinéticos com os compostos, *p*-cresol, *m*-cresol, hidroquinona e fenol em meio aquoso e mostrou que a cinética de adsorção dos fenóis sobre carvão ativado do endocarpo do coco da Bahia foi mais bem representado pelo modelo de segunda ordem.

Hee Moon *et. al.* [88], por sua vez, realizou testes cinéticos com o fenol em meio aquoso e também mostrou que a cinética de adsorção do composto sobre carvão ativado do grão de milho foi mais bem representado pelo modelo de segunda ordem.

5.3.3. Curvas de adsorção

As Figuras 11, 12 e 13 mostram as curvas de adsorção encontradas para o fenol, *m*-cresol e *o*-cresol, respectivamente, em meio aquoso, pH 10,0 e no tempo de equilíbrio.

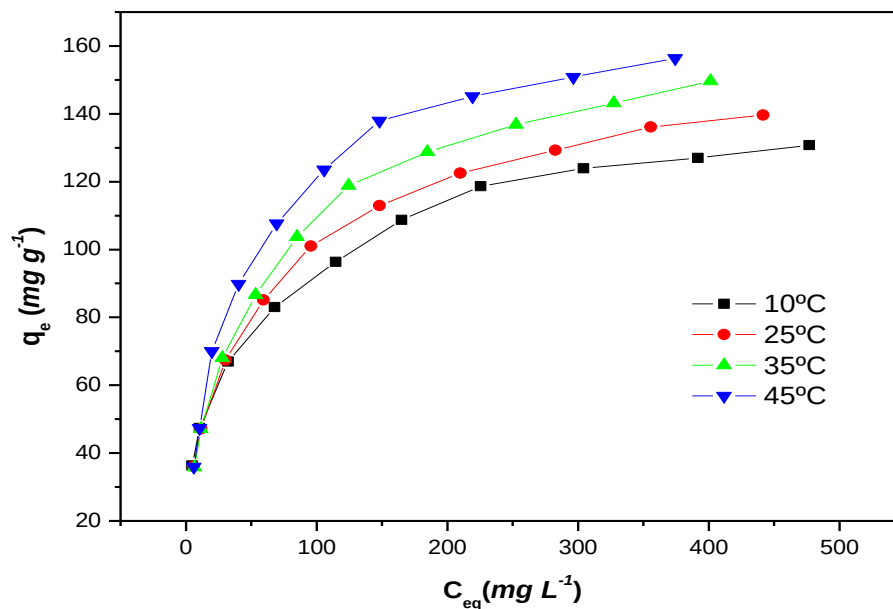


Figura 11: Curvas de adsorção do fenol em meio aquoso frente ao CAA. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 °C; pH 10.

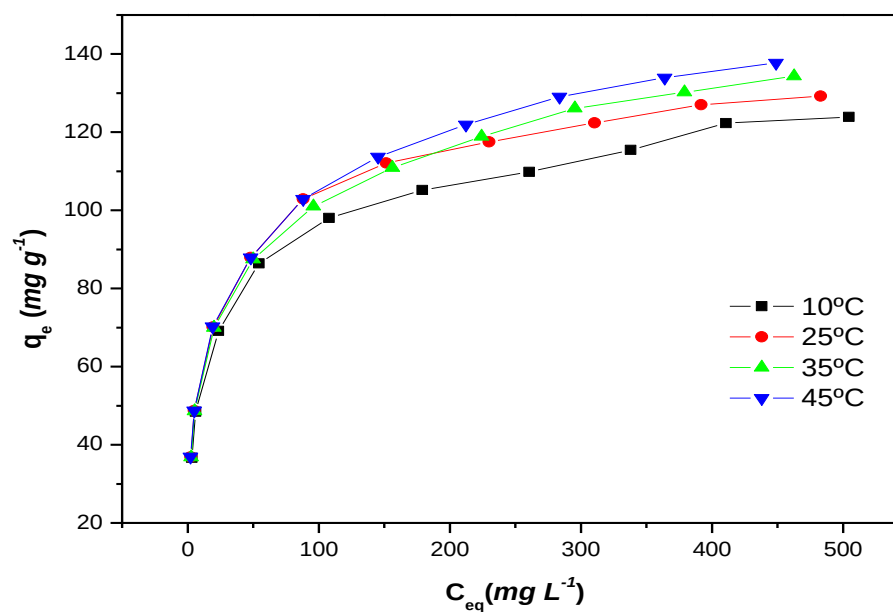


Figura 12: Curvas de adsorção do m-cresol em meio aquoso frente ao CAA. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 °C; pH 10.

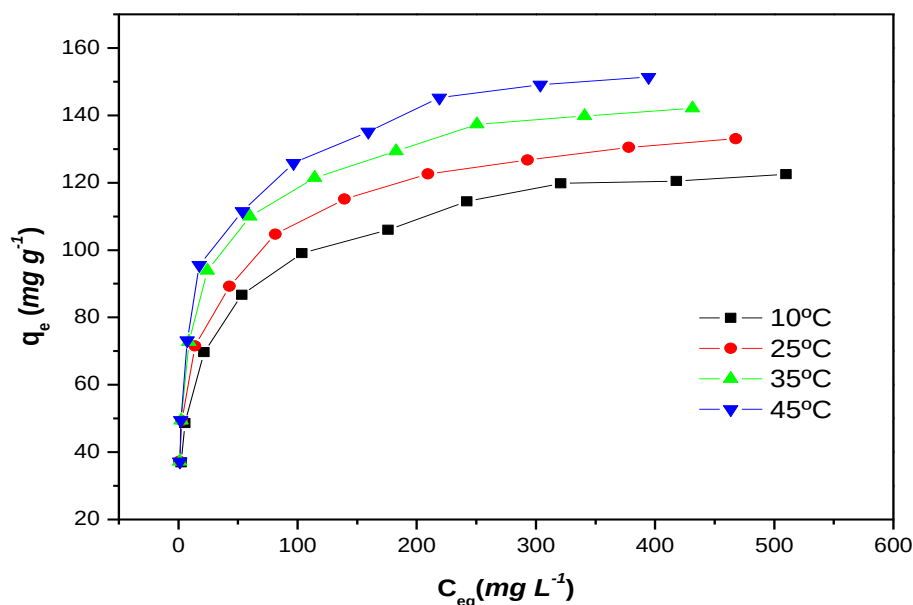


Figura 13: Curvas de adsorção do o-cresol em meio aquoso frente ao CAA. Temperaturas, 10, 25, 35, 45 °C; pH 10.

Em todos os casos as curvas apresentam comportamento côncavo, indicando pouca variação superfície do adsorvente a partir de aproximadamente 250 mg L⁻¹ de fenóis no equilíbrio.

A partir da análise das curvas obtidas foram determinadas experimentalmente as quantidades máximas adsorvidas no equilíbrio (Tabela 9), nas respectivas temperaturas estudadas.

Tabela 9: Quantidades máximas adsorvidas determinadas a partir das isotermas de adsorção dos compostos fenólicos em CAA em diferentes temperaturas.

<i>T</i> °C	Quantidade adsorvida <i>q_e</i> (mg g ⁻¹)		
	fenol	<i>m</i> -cresol	<i>o</i> -cresol
10	130,6	116,6	116,8
25	142,7	123,1	123,6
35	155,6	126,4	133,9
45	163,7	130,2	142,3

Nota-se que a quantidade adsorvida aumenta com a temperatura. A partir das isotermas de adsorções, podemos adequar os resultados experimentais de acordo com modelos de adsorções. Esses resultados foram ajustados pelos modelos de Freundlich e de Langmuir através das equações não lineares. Apesar de os modelos empíricos não refletirem as questões relacionadas com o mecanismo da adsorção, fornecem informação útil sobre a capacidade de acumulação de um adsorvente e permitem estabelecer diferenças de desempenho entre vários materiais [89].

A Tabela 10 apresenta os valores relativos aos parâmetros dos modelos de Freundlich e Langmuir para os compostos fenólicos frente ao CAA, em meio aquoso. Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) indicam a adequação dos dados experimentais ao modelo proposto; quanto mais próximo de 1,00 for o coeficiente, mais próximo do modelo estarão os resultados.

Tabela 10: Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Meio aquoso, pH 10, T = 10 °C.							
Ads	Langmuir			Freundlich			
	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	N
Fenol	0,931	130,6	0,037	0,153	0,996	27,07	3,8
<i>m</i> -cresol	0,938	116,6	0,085	0,073	0,989	34,06	4,8
<i>o</i> -cresol	0,919	116,8	0,100	0,063	0,988	37,12	5,0
Meio aquoso, pH 10, T = 25 °C.							
Ads	Langmuir			Freundlich			
	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	N
Fenol	0,962	142,7	0,031	0,177	0,988	25,72	3,5
<i>m</i> -cresol	0,928	123,1	0,092	0,068	0,988	37,61	4,8
<i>o</i> -cresol	0,878	123,6	0,150	0,043	0,996	42,81	5,2
Meio aquoso, pH 10, T = 35 °C.							
Ads	Langmuir			Freundlich			
	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	N
Fenol	0,984	155,6	0,028	0,192	0,989	24,98	3,3
<i>m</i> -cresol	0,916	126,4	0,077	0,080	0,997	34,79	4,4
<i>o</i> -cresol	0,929	133,9	0,164	0,039	0,978	46,86	5,2
Meio aquoso, pH 10, T = 45 °C.							
Ads	Langmuir			Freundlich			
	R^2	q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	K_f	N
Fenol	0,985	163,7	0,034	0,164	0,992	28,34	3,3
<i>m</i> -cresol	0,903	130,2	0,075	0,082	0,995	35,55	4,4
<i>o</i> -cresol	0,947	142,3	0,161	0,040	0,979	47,64	4,9

Como se observa na Tabela 10, os coeficientes de correlação, calculados a partir do ajuste não linear aos dados experimentais para ambos os modelos, apresentam valores mais elevados para o modelo de Freundlich, o que sugere ser este modelo o mais adequado para o nosso sistema.

Ainda analisando a tabela, o valor de n entre 1 e 10 é um indicativo de que a adsorção é favorável. Os valores de R_L também estão dentro da faixa que considera a

adsorção favorável ($0 < R_L < 1$), assim sendo, sugere-se que os adsorbatos possuem considerável afinidade pela matriz adsorvente.

Trabalhos publicados de estudos de adsorção de compostos fenólicos com materiais como carvão da serragem da teca (*tectona grandis*) [90], polpa da beterraba carbonizada [91], misturas de argilas impuras organomodificadas [92] e carvão da casca do grão da soja [93], revelaram tendência ao modelo de Freundlich.

Os parâmetros destes modelos refletem a natureza do adsorvente e podem ser utilizados para comparar o desempenho de adsorção, permitindo então comparar o desempenho dos três adsorventes, não só entre eles, mas também com vários outros, no que respeita à capacidade máxima de adsorção, como é mostrado na Tabela 11, que expõe dados da literatura que revelam quantidades máximas de adsorção de alguns materiais carbonáceos frente a fenóis.

Tabela 11: Quantidades máximas de adsorção por grama de adsorvente de diferentes tipos de adsorventes de acordo com a equação de Langmuir

Carvão ativado	Adsorbato	Meio reacional	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	Referência
CAA	fenol	Aquoso, pH 10. 45 °C	163,7	Este trabalho
CAA	<i>m</i> -cresol	Aquoso, pH 10. 45 °C	130,2	Este trabalho
CAA	<i>o</i> -cresol	Aquoso, pH 10. 45 °C	142,3	Este trabalho
Tecido de CA	fenol	Aquoso, pH 7, 30 °C	173,1	[8]
	<i>m</i> -cresol	Aquoso, pH 7, 30 °C	244,3	
	<i>p</i> -cresol	Aquoso, pH 7, 30 °C	207,6	
Endocarpo do coco	fenol	Aquoso, pH natural, 28 °C	38	[87]
	<i>m</i> -cresol	Aquoso, pH natural, 28 °C	45	
	<i>o</i> -cresol	Aquoso, pH natural. 28 °C	47	
Grãos milhos	fenol	Aquoso, pH 3, 20 °C	256	[88]
Aguapé	fenol	Aquoso, pH natural, 25 °C	59	[94]
Semente cereja	fenol	Aquoso, pH 6,5, 30 °C	85	[95]

Com relação aos dados encontrados na literatura (Tabela 11), pode-se observar que os adsorventes investigados neste trabalho apresentam quantidades maiores de adsorção, quando comparados com outros carvões ativados produzidos a partir do Endocarpo do coco, Aguapé e Semente de cereja, adsorventes utilizados para a adsorção de fenóis.

Por outro lado, ao compararmos o carvão ativado do aguapé (CAA) com o obtido a partir de tecido [8] e de grãos de milho [88], observa-se que o CAA possui uma capacidade de adsorção menor, o que pode estar relacionado à alta área superficial daqueles adsorventes, que apresentaram 1464 e $2336 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para o carvão proveniente do tecido e dos grãos de milho, respectivamente.

5.4. Parâmetros termodinâmicos

A influência da temperatura no processo de adsorção é particularmente complexo, onde a solubilidade dos compostos em água, o transporte para os sítios ativos via difusão e as reações químicas de adsorção são reforçadas com o aumento da temperatura.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção podem ser determinados a partir dos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas usando a equação de Van't Hoff. Quatro temperaturas (10, 25, 35 e 45 °C) foram utilizadas para a construção deste gráfico. Apesar de um número maior de pontos aumentarem a confiabilidade, é comum na literatura exemplos de estudos que utilizam somente quatro pontos.

Os valores de ΔH e ΔS foram obtidos a partir da inclinação e do intercepto da reta $\ln K_{eq}$ versus $1/T$ (Figura 14), fazendo-se uso da Equação de van't Hoff. Os valores de ΔG foram calculados a partir dos resultados obtidos nas isotermas de adsorção nas várias temperaturas (10, 25, 35 e 45 °C).

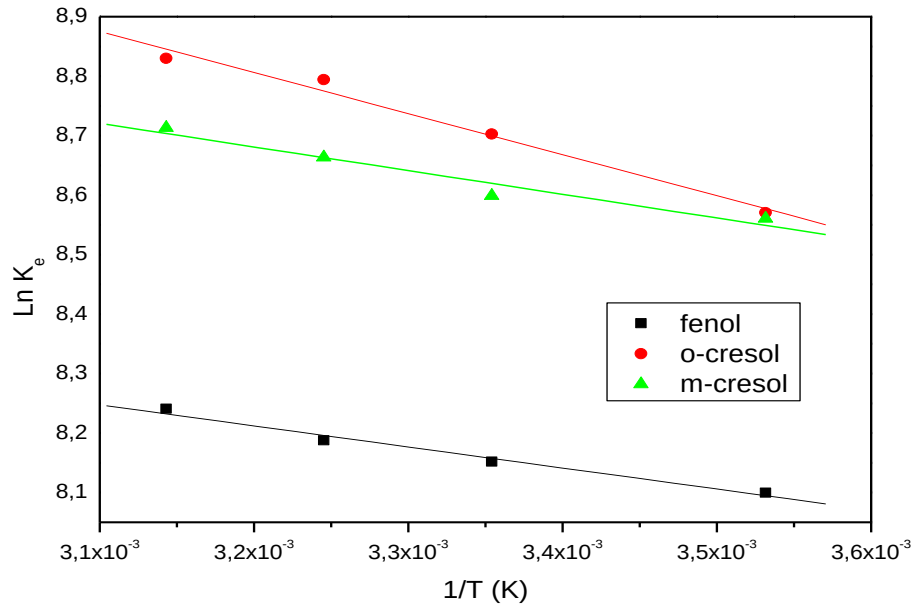


Figura 14: Gráfico de Van't Hoff

Combinando a equação da reta com a equação de van't Hoff chegam-se nas seguintes relações:

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H_{ads}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{ads}}{R} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{-\Delta H}{RT} = \text{inclinação} \\ \frac{-\Delta S}{R} = \text{coeficiente linear} \end{array} \right.$$

Os resultados para os parâmetros termodinâmicos da adsorção dos compostos fenólicos em CAA são listados na Tabela 12. Os valores de ΔG_{ads} para as diferentes temperaturas foram calculados pela Equação 8, citada anteriormente.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos: ΔH , ΔS e ΔG para a adsorção de fenol, *m*-cresol e *o*-cresol em CAA a 10, 25, 35 e 45 °C

Composto adsorvido	ΔH_{ads} (Kj/mol)	ΔS_{ads} (j/K.mol)	$-\Delta G_{ads}$ (Kj/mol)				R^2
			10°C	25°C	35°C	45°C	
fenol	2,94	77,68	19,05	20,22	20,99	21,77	0,98
<i>m</i> -cresol	3,30	82,75	20,12	21,36	22,19	23,02	0,95
<i>o</i> -cresol	5,74	91,58	20,19	21,56	22,48	23,39	0,98

Valores negativos de ΔG são obtidos em todas as temperaturas, revelando a natureza espontânea da adsorção CAA/fenóis, sendo que quanto mais negativo o valor de ΔG , mais energeticamente favorável é o processo. Além disso, o aumento da temperatura de 10 para 45 °C provocou a diminuição de ΔG para processo, ou seja, favoreceu a adsorção e, conseqüentemente, aumentou a quantidade adsorvida. O sinal positivo de ΔH indica que a adsorção dos fenóis em CAA obtido a partir de aguapé é um processo endotérmico, os valores são da ordem de uma adsorção física. Os valores positivos de ΔS encontrados indicam um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção, na interface sólido-liquido [95,96].

Capítulo VI

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Com este estudo, pode-se observar a importância de usar materiais alternativos que podem ser encontrados no ambiente natural, para a produção de carvões ativados com baixo custo, boa capacidade e potencial na remoção de compostos fenólicos em meio aquoso.

O carvão ativado preparado a partir do aguapé apresentou área superficial de BET = $640,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e boa capacidade de retenção de compostos fenólicos. Estes foram mais bem adsorvidos em pH 10. Verificou-se que a influência do pH é considerável, bem como da temperatura. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste foi o de segunda ordem e as isotermas de adsorção em meio aquoso, nas temperaturas investigadas, seguiram o modelo de Freundlich. As capacidades máximas de adsorção, determinadas pelo modelo de Langmuir, foram de 163,7, 130,2 e 142,3 mg g^{-1} para o fenol, *m*-cresol e *o*-cresol, respectivamente. Estas quantidades são superiores às encontradas para matrizes semelhantes, com esta classe de adsorvatos. Os parâmetros termodinâmicos indicaram um processo endotérmico, espontâneo e favorável.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar ensaios de adsorção destes adsorbatos sobre o carvão ativado em coluna de leito fixo/fluxo contínuo com o intuito de efetivar a aplicação cotidiana do material produzido.
- ✓ Estudar a adsorção de efluentes industriais que contenham problemas reais de fenóis, ao invés de apenas soluções sintéticas.
- ✓ Avaliar os parâmetros e estudar outros métodos de preparação e ativação do carvão ativado.
- ✓ Realizar estudos aprofundados do processo de dessorção de compostos fenólicos.



REFERÊNCIAS

1. GONÇALVES JÚNIOR, A.C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v. 31, p. 3166, 2009.
2. BEKER, U; GANBOLD, B; DERTLI, H; GÜLBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: influence of activation methods and solution pH. **Journal homepage**. v 51, p. 235–240, 2010.
3. CELZARD, A.; GIRODS, P.; A. DUFOUR; FIERRO, V.; ROGAUME, Y.; ROGAUME, C.; ZOULALIAN, A. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterization and phenol adsorption capacities. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 491–501, 2009.
4. SOUZA F. B. **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção**. 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
5. SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces**, v.272 p.89 – 104, 2005.
6. DURSUN, A. Y.; KALAYCI C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p.151-157, 2005.
7. CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 1237-1247, 2011.
8. AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 124, p. 125–132, 2005.
9. DAMJANOVIC, L.; RAKIC, V.; RAC, V.; DUSAN, S.; AUROUX, A. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites assolid adsorbents. **Journal of hazardous materials**. v. 184, p. 477–484, 2010.
10. WANG, P.; LIU, Q-S.; ZHENG, T.; JIANG, J-P. Adsorption isotherm, kinetic and

mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 348–356, 2010.

11. LIN, S-H.; JUANG, R-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal Environmental Management**, v. 90, p. 1336–1349, 2009.
12. KUNZ, A.; ZAMORA, P. –P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis; **Química nova**, v. 25, p. 78, 2008.
13. ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p.158 – 163, 2005.
14. YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B.; ALA’A H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Journal Chemical Engineering**. v.171, p.1143-1149, 2011.
15. HAMEED, B. H. Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. **Colloids and surfaces**, v. 307, p. 45–52, 2007.
16. BAHRI, M. A.; CALVO, M. A. GILARRANZ, J.J. RODRIGUEZ. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Journal Chemical Engineering**, v. 203, p. 348–356, 2012.
17. YANG, J.; QIU, K. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. **Journal Chemical Engineering**. v.167, p.148-154, 2011.
18. SHAARANI, F.W.; HAMEED, B.H. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. **Desalination**, v. 255, p. 159–164, 2010.
19. FAN, J.; ZHANG, J. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from loosestrife. **Desalination**, v. 267, p.139–146, 2011.
20. TANG Y.; QIANG, L.; CHEN F. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p.19–24, 2012.
21. BAHRI, M. A.; CALVO, L.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 348–356, 2012.

22. HOLANDA, C. A. **Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como bioadsorvente do corante turquesa remazol**. 2010. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade Federal da Maranhão, São Luís, 2010.
23. NASCIMENTO, R. F. **Adsorção dos corantes têxteis violeta brilhante remazol e turquesa remazol por aguapé (*Eichhornia crassipes*)**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade Federal da Maranhão, São Luís, 2010.
24. KARAGOZ, S.; UCAR, S.; ERDEM, M.; TAY, T. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by $ZnCl_2$ activation. **Applied Surface Science**, v.255, p.8890-8896, 2009.
25. HAGHIGHI, A. A.; ZABIHIA, M.; AHMADPOUR, A. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p. 251–256, 2010.
26. CRUZ JUNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Manaus, 2010.
27. BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265-288, 2008.
28. MILHOME, M. A. L. **Emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental)- Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2006.
29. SERTORI, F. C. P. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas UNICAMP. Campinas, 2008.
30. NAMANE, A.; HELLAL, A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p. 618–625, 2006.
31. FIA, F.R.L.; MATOS, A.T.; BORGES, A.C.; MOREIRA, D.A.; FIA, R. Remoção de compostos fenólicos em reatores anaeróbios de leito fixo com diferentes materiais suporte. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.1.079-1.086, 2010.

32. Leis, decretos, etc. Resolução CONAMA n° 357 de março de 2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, março de 2005.
33. MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade de São Paulo. São Paulo 2010.
34. CAMBUIM, K. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: Produção, caracterização e aplicações**. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2009.
35. BAHRI, M. A.; CALVO, L.; GILARRANZ, M.A.; RODRIGUEZ, J.J. Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203, p. 348–356, 2012.
36. LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do erva-de-2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2012
37. PIZA, A. V. T. **Avaliação da capacidade adsorptiva de carvões ativados para a remoção de diuron e hexazinona**. 2008. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, 2008.
38. RESENDE, R. M. S. **Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir da borracha de pneu e avaliação da eficiência de remoção de saxitoxinas**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2011.
39. SANTANA, H. S. **Bioadsorção de íons de Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ pela macrófita aquática *Limnium spongia***. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2012.
40. GOMES, B. L. **Adsorção dos corantes tereftálicos vermelho BSB, vermelho triplex e azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina**. 2010. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.
41. ROCHA, A. V. P. **Estudo de adsorção de tiofeno em carbono ativado**. 2010. 105 f.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2010.
42. PINTO, R. B. **Remoção do corante têxtil preto de remazol B de soluções aquosa usando adsorventes a base de casca de pinhão**. 2012. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2012.
 43. CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando Biossorventes alternativos**. 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.
 44. SILVA, A. H. **Estudos de adsorção de ácidos orgânicos visando sua recuperação de meios fermentados**. 2010. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.
 45. MENEZES, P. A. F. **Estudos de adsorção de di-2-piridil Cetona saliciloilhidrazona (dpksh) em resinas amberlite xad-2 e xad-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a xad-7 modificada com dpksh**. 2007. 138 f. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.
 46. TAFFAREL, S. R. **Mecanismo e parâmetros de adsorção de íons Mn^{2+} e dodecil benzeno sulfonato em zeólitos naturais modificadas**. 2010. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.
 47. ATKINS, ZONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida e o meio ambiente**; 3ª ed. Bookmam, Porto Alegre, 2006.
 48. GASPARD, S.; ALTENOR, S.; CARENE, B.; EMMANUEL, E.; LAMBERT, J.; EHRHARDT, J-J. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto *vetiver roots* activated carbon prepared by chemical activation, **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1029–1039, 2009.
 49. ROSSITER, R. O. S. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2r. **Química nova**, v. 35, p. 1369-1374, 2012.
 50. RAHCHAMANI, J. H. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Desalination**, v. 267, p. 256–260, 2011.
 51. DEBRASSI, A.; TONELLI, M. C. L.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do Corante Vermelho Congo Por Derivados da O-Carboximetilquitosana Hidrofobicamente

- Modificados. **Química nova**, v.34, p.764-770, 2011.
52. SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses. **Desalination**, v.249, p.914–921, 2009.
 53. YOUSEF, R. I. BASSAM, E-E. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. **Chemical engineering journal**, v.171, p.1143-1149, 2011.
 54. MARTIN, R.; CAROLINA, D. **Adsorção de o-xileno em argila fluidgel organofílica em fase gasosa**. 2012. 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012
 55. TAVARES M. H.; PORPINO, V. L.; FERNANDES, K. G. D. Especificação e quimissorção de pb(II) em rejeito de caulim. **Química nova**, v. 36, p. 272-278, 2013
 56. RAHCHAMANI, J. H. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Desalination**, v. 267, p. 256–260, 2011.
 57. HAMEED B.H.; RAHMAN, A. A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p.576–581, 2008.
 58. VIEIRA, A. P. et. al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.
 59. WANG L. JIAN L. Adsorption of C.I. Reactive Red 228 dye from aqueous solution by modified cellulose from flax shive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.153-158, 2013.
 60. SENTURKA, H. B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified *Tirebolu bentonite*: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 353–362, 2009.
 61. KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOGLU, H.; CELIK, A. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 492–501, 2008.
 62. MORITA, T., ASSUPCAO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**.

Editora Edgar Blucher LTDA, Sao Paulo, 2007.

63. PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. 2011. 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.
64. ZABIHIA, M.; ASL, A. H.; AHMADPOUR, A. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. **Journal of hazardous materials**, v.174, p. 251–256, 2010.
65. MIAO, Q.; TANG, Y.; XU, J.; LIU, X.; XIAO, L.; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 458–465, 2013.
66. WANG, Z.; JIHUA L.; YONGJUN Z.; XINGZHANG L.; ZHENG Z. Carbons prepared from spartina alterniflora and its anaerobically digested residue by H_3PO_4 activation: characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 188, p. 29–36, 2011.
67. DENG, H.; LI, G.; YANG, H.; TANG, J. Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation. **Chemical Engineering Journal**, v.163, p. 373–381, 2010.
68. BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.
69. FAN, J.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; REN, L.; SHI, Q. Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution onto activated carbon derived from *loosestrife*. **Desalination**, v. 267, p.139–146, 2011.
70. FIERRO, V.; TORNE ´-FERNA, V.; MONTANE, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 276–284, 2008.
71. OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing $FeCl_3$ and $ZnCl_2$ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 87–94, 2009.
72. FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 116 f. Tese (Doutorado em Química Analítica)-Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa,

2008.

73. KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, A. E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, **Journal of hazardous materials**, v. 189, p. 397–403, 2011.
74. ZANON V. B. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão Ativado: caracterização do adsorvente e determinação de Parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Universidade Regional de Blumenau. Blumenau, 2006.
75. ALTENOR, S.; CARENE, B.; EMMANUEL, E.; LAMBERT, J.; EHRHARDT, J. J.; GASPARD, S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto *vetiver roots* activated carbon prepared by chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 165, p. 1029–1039, 2009.
76. RASHWAN, W. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption capacities of activated carbons derived from rice straw and water hyacinth in removal of organic pollutants from water. **Adsorption Science and Technology**, v. 22, p. 181–194, 2004.
77. SINGH, K.P.; MALIK, A.; SINHA, S.; OJHA, P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material, **Journal of hazardous materials**, v. 150, p. 626–641, 2008.
78. QIU, K. YANG J. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 209–217, 2010.
79. RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química nova**, v.32, p. 1139-1143, 2009.
80. TSYNTSARSKI, B.; MARINOV, S.; BUDINOVA, T.; FERHAT, M. Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 346–349, 2013.
81. CHENA, W.; LIU, X.; HE, R. L.; LIN, T.; ZENG, Q. F.; WANG, X. G. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder technology**, v. 234, p. 76–83, 2013.
82. MARTINS, A. F.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química nova**, v. 30, p. 873-878, 2007.

83. VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical engineering journal**. v.161, p.99–105, 2010.
84. ANDREIS, F. **Redução dos níveis de cromo em águas residuais utilizando *saccharomyces cerevisiae* como bioadsorvente**. 2011. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011.
85. VASQUES, G. V. MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química nova**, v. 29, p. 1226-1232, 2006.
86. LIU, Q. S.; ZHENG, T.; WANG, P.; JIANG, J. P.; LI, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 348–356, 2010.
87. SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo. 2008.
88. MOON, H.; PARK, K. H.; BALATHANIGAIMANI, M. S.; SHIM, W. G.; LEE, J. W. Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.127, p. 1–8, 2010.
89. PINTO, T. F. **Adsorção de corante têxtil (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade Federal do Maranhão. São Luis, 2010.
90. MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *tectona grandis* sawdust by ZnCl_2 activation. **Chemical engineering journal**, v. 115, p. 121–131, 2005.
91. DURSUN, G.; HANDAN C.; DURSUN, A. Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. **Journal of hazardous materials**, v. 125 p. 175–182, 2005.
92. SENTURKA, H. B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified *tirebolu bentonite*: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Journal of**

- hazardous materials**, v. 172, p. 353–362, 2009.
93. MIAO, Q.; TANG, Y.; XU, J.; LIU, X.; XIAO, L.; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the taiwan institute of chemical engineers**. v. 44, p. 458–465, 2013.
94. RASHWAN, W. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption capacities of activated carbons derived from rice straw and water hyacinth in removal of organic pollutants from water. **Adsorption science and technology**, v. 22, p. 181–194, 2004.
95. MARIN, M. O.; GONZALEZ, C. F.; GARCIA, A. M.; SERRANO, V. G. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl_2 . **Applied surface science**, v. 252, p. 5967–5971, 2006.
96. KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOGLU, H.; CELIK, A. Adsorption of Cd(ii) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl_2 activation. **Bioresource technology**, v. 99, p. 492–501, 2008.