

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CECE – Centro de Engenharias e Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

# **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**

Eduardo Luiz Schneider

Toledo - PR  
2008

Eduardo Luiz Schneider

# **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

**Orientador:** Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Fernando Palú

Toledo - PR  
2008

## **Dedicatória**

Primeiramente à minha família. Aos meus pais: Donato e Geni Schneider, por tudo que fizeram por mim, pela educação e pelos princípios que me passaram.

Em segundo, a minha namorada: Fátima Paula Oeschler, pelos momentos ao meu lado, sempre me incentivando e me ajudando a alcançar meus objetivos.

E por último, à todos meus amigos, que de um modo ou outro, me incentivaram à realização deste estudo.

## **Agradecimentos**

À Natureza pela sua criação.

Aos meus pais, minha namorada e amigos pelo apoio e incentivo.

Ao Montanhismo, muito mais do que esporte, uma filosofia de vida.

Ao professor João Batista Oliveira dos Santos, pela oportunidade de trabalhar ao seu lado, no qual obtive muitos conhecimentos, tantos científicos assim como morais.

Ao professor Fernando Palú pela Co-Orientação.

Aos colegas de mestrado.

Aos funcionários do prédio de Engenharia Química, principalmente aos Técnicos Juliana e Paulo, pela paciência e ajuda.

A todo o Departamento de Engenharia Química, professores e funcionários.

E a todos que de uma forma ou outra, contribuíram para minha formação.

**Epígrafe**

“Quanta gente que passa o tempo sem perceber  
que a vida é tão bonita de se viver  
Quanta gente que deixa seus sonhos para trás  
se escondendo e pensando em coisas que não voltam mais.”

**CHIMARRUTS – O MORRO**

## Sumário

Lista de Tabelas.....	VII
Lista de Figuras.....	VIII
Nomenclatura.....	IX
Resumo.....	X
Abstract.....	XII
1. Introdução.....	01
2. Objetivos.....	03
2.1. Objetivos Gerais.....	03
2.2. Objetivos Específicos.....	03
3. Revisão da Literatura.....	04
3.1. Adsorção.....	04
3.1.1. Natureza da adsorção.....	04
3.1.1.1. Adsorção física.....	05
3.1.1.2. Adsorção química.....	05
3.1.2. O processo de adsorção.....	06
3.1.2.1. Influência da natureza do adsorvente.....	06
3.1.2.2. Influência da natureza do adsorbato.....	06
3.1.2.3. Influência das condições operacionais e dos parâmetros da solução.....	07
3.1.3. Cinética de Adsorção.....	07
3.1.3.1. Modelos cinéticos.....	08
3.1.3.1.1. Modelo de pseudo–primeira ordem.....	08
3.1.3.1.2. Modelo de pseudo–segunda ordem.....	12
3.1.3.1.3. Modelo de difusão intrapartícula.....	13
3.1.3.1.4. Equação de Bangham.....	13
3.1.4. Isotermas de Adsorção.....	15
3.1.4.1. Isoterma de Langmuir.....	15
3.1.4.2. Isoterma de Freundlich.....	16
3.1.4.3. Isoterma de Temkin.....	16
3.1.4.4. Isoterma de Toth.....	18
3.1.4.5. Isoterma de Redlich – Peterson.....	19
3.1.5. Termodinâmica de Adsorção.....	20
3.1.5.1. Determinação das grandezas termodinâmicas.....	21
3.1.5.2. Heterogeneidade da superfície do adsorvente.....	22
3.1.6. Função objetivo utilizada.....	23
3.2. Adsorventes.....	23
3.2.1. Carvão ativado.....	23
3.2.1.1. Produção de carvão ativado.....	24
3.2.1.2. Química Superficial.....	26
3.3. Adsorção de fenóis em solução aquosa sobre carvão ativado.....	27
3.3.1. Legislação ambiental.....	31
4. Parte experimental.....	32
4.1. Materiais utilizados.....	32
4.1.1. Adsorvente.....	32
4.1.2. Adsorbatos.....	32
4.2. Métodos.....	33
4.2.1. Preparação e ativação do adsorvente.....	33
4.2.1.1. Preparação da matéria prima.....	33

4.2.1.2. Processo de impregnação.....	33
4.2.1.3. Processo de carbonização.....	33
4.2.1.4. Caracterização do carvão ativado.....	34
4.2.2. Experimentos de adsorção de cada fenol.....	35
4.2.2.1. Testes cinéticos.....	35
4.2.2.2. Influência da concentração inicial da solução.....	35
4.2.2.3. Influência do pH inicial da solução.....	36
4.2.2.4. Influência da massa inicial de carvão.....	36
4.2.2.5. Estudo do equilíbrio.....	37
4.2.2.6. Testes termodinâmicos.....	37
4.2.2.7. Análise.....	38
5. Resultado e Discussão.....	39
5.1. Caracterização do carvão ativado.....	39
5.1.1. Caracterização física.....	39
5.1.2. Caracterização química.....	39
5.2. Adsorção de fenóis.....	43
5.2.1. Cinética de adsorção.....	44
5.2.2. Concentração inicial das soluções.....	48
5.2.3. pH inicial das soluções.....	49
5.2.4. Influência da massa de carvão.....	51
5.2.5. Equilíbrio de adsorção.....	53
5.2.6. Efeito da temperatura da solução.....	58
5.2.6.1. Ajuste dos dados de equilíbrio.....	60
5.2.6.2. Cálculo das grandezas termodinâmicas.....	68
5.2.6.3. Determinação da heterogeneidade da superfície do carvão ativado.....	69
5.3. Comparação entre carvões ativados-influência da massa de carvão.....	73
6. Conclusões.....	74
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	75
8. Referências Bibliográficas.....	76

**Lista de Tabelas**

Tabela 1	Valores dos parâmetros dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem no trabalho de Dursun e Kalayci [2].....	13
Tabela 2	Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos no trabalho de Srivastava et.al [4].....	14
Tabela 3	Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção no trabalho de Srivastava et.al [4].....	19
Tabela 4	Valores de $\Delta G^\circ$ em diferentes temperaturas obtidas por Dursun e Kalayci [2].....	21
Tabela 5	Materiais precursores de carvão ativado.....	23
Tabela 6	Propriedades físicas e químicas de alguns fenóis.....	26
Tabela 7	Valores para as isotermas de Langmuir e Freundlich por Tancredi et. al. [35].....	27
Tabela 8	Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem [42].....	28
Tabela 9	Parâmetros de equilíbrio obtidos por Srivastava et.al. [4].....	29
Tabela 10	Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos no trabalho de Srivastava et.al [4].....	29
Tabela 11	Parâmetros de equilíbrio obtidos por Özkaya [3].....	30
Tabela 12	Valores dos parâmetros da caracterização física do carvão ativado.	37
Tabela 13	Propriedades físicas de alguns carvões ativados.....	37
Tabela 14	Valores de $pH_i$ e $pH_f$ , $[H^+]_i$ e $[H^+]_f$ $[H^+]_i - [H^+]_f$ .....	40
Tabela 15	Valores do comprimento de onda para os compostos fenólicos.....	41
Tabela 16	Constantes dos modelos cinéticos e os valores estatísticos.....	44
Tabela 17	Parâmetros das isotermas e valores estatísticos.....	53
Tabela 18	Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de $10^\circ C$ .....	58
Tabela 19	Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de $20^\circ C$ .....	59
Tabela 20	Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de $30^\circ C$ .....	60
Tabela 21	Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de $40^\circ C$ .....	62
Tabela 22	Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de $50^\circ C$ .....	63
Tabela 23	Grandezas termodinâmicas da adsorção de cada um dos compostos fenólicos.....	64
Tabela 24	Valores utilizados na construção da Figura 15.....	66
Tabela 25	Equações das retas obtidas na Figura 16.....	68
Tabela 26	Valores de $\Delta H_{ads,a}$ para cada $q_e$ .....	69



## Lista de Figuras

Figura 1	Figura 1. Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	27
Figura 2	Porcentagem removida de hipoclorito de sódio sobre carvão ativado de endocarpo de coco.....	40
Figura 3	Valores do pH inicial e final da solução em diferentes concentrações de $\text{NaNO}_3$ .....	41
Figura 4	Curvas de calibração para compostos fenólicos.....	43
Figura 5	Efeito do tempo de contato na adsorção dos fenóis.....	44
Figura 6	Ilustração do processo de adsorção em relação ao tempo.....	45
Figura 7	Ilustração da adsorção dos fenóis.....	46
Figura 8	Comparação dos dados experimentais com o modelo de Bangham.....	48
Figura 9	Efeito da concentração inicial das soluções.....	49
Figura 10	Efeito da influência do pH inicial da solução.....	50
Figura 11	Efeito da massa de carvão.....	52
Figura 12	Dados de equilíbrio.....	53
Figura 13	Dados de equilíbrio em função de mol.....	54
Figura 14	Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Redlich – Peterson.....	58
Figura 15	Efeito da temperatura da solução no processo de adsorção....	59
Figura 16	Retas de $\ln C_e$ em função de $1/T$ para obtenção de $\Delta H_{st,a}$ .....	71
Figura 17	Variação de $\Delta H_{ads,a}$ com a quantidade adsorvida ( $q_e$ ).....	72
Figura 18	Comparação da quantidade adsorvida de fenol entre os carvões ativados.....	73

**Nomenclatura**

$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio	$\text{mg g}^{-1}$
$q$	Quantidade adsorvida no instante $t$	$\text{mg g}^{-1}$
$K_f$	Constante da velocidade de adsorção da equação de pseudo 1ª ordem	$\text{L min}^{-1}$
$t$	tempo	min
$K_S$	Constante da velocidade de adsorção da equação de pseudo 2ª ordem	$\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
$\alpha$	Constante da equação de Bangham	Adimensional
$k_o$	Constante da equação de Bangham	$\text{mg L}^{-1}$
$m$	Massa de carvão	g
$V$	Volume da solução	L
$k_{id}$	Constante de difusão intrapartícula	$\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
$C$	Constante de espessura da camada limite	$\text{mg g}^{-1}$
$k_L$	Constante da equação de Langmuir	$\text{L mg}^{-1}$
$Q_o$	Constante da equação de Langmuir	$\text{mg g}^{-1}$
$C_e$	Concentração do adsorbato no equilíbrio	$\text{mg L}^{-1}$
$k_f$	Constante da equação de Freundlich	$(\text{mg g}^{-1}) \cdot (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
$n$	Constante da equação de Freundlich	Adimensional
$B_1$	Constante da equação de Tempkin	Adimensional
$k_L^0$	Constante da equação de Tempkin	$\text{L mg}^{-1}$
$A$	Constante da equação de Toth	$\text{mg g}^{-1}$
$B$	Constante da equação de Toth	$(\text{mg L}^{-1})^D$
$D$	Constante da equação de Toth	Adimensional
$r_e$	Constante da equação de Redlich - Peterson	$\text{L g}^{-1}$
$p_e$	Constante da equação de Redlich - Peterson	$(\text{L mg}^{-1})^g$
$g$	Constante da equação de Redlich - Peterson	Adimensional
$\Delta G_{ads}^0$	Energia livre de Gibbs	$\text{kJ kg}^{-1}$
$\Delta S_{ads}^0$	Entropia	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\Delta H_{ads,0}^0$	Entalpia de adsorção no início	$\text{kJ kg}^{-1}$
$T$	Temperatura	K
$R$	Constante universal dos gases	$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$PM$	Peso molecular	$\text{g mol}^{-1}$
$\Delta H_{ads,a}^0$	Entalpia de adsorção durante a adsorção	$\text{kJ kg}^{-1}$
$\text{pH}_{pcz}$	pH de carga zero da superfície do carvão	Adimensional

## Resumo

Neste estudo foi avaliada a capacidade de adsorção de fenóis sobre carvão ativado. O carvão utilizado neste trabalho foi preparado quimicamente a partir do endocarpo de coco e apresentou área superficial de  $1181 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Foram realizados testes cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, além de testes para verificar a influência de parâmetros físicos e químicos no processo de adsorção, utilizando os seguintes compostos fenólicos: p-cresol, m-cresol, fenol e hidroquinona. Os dados obtidos nos testes de equilíbrio, temperatura de  $28^\circ\text{C}$  e pH natural (pH do composto em solução aquosa) de cada composto, foram utilizados para o estudo de isotermas de adsorção. Os modelos utilizados foram Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson, Toth e Tempkin, sendo o modelo que apresentou os melhores resultados, a isoterma de Redlich – Peterson. A quantidade adsorvida máxima de cada composto seguiu a seguinte ordem: p-cresol ( $Q_{\text{máx}} \approx 47 \text{ mg g}^{-1}$ ) > m-cresol ( $Q_{\text{máx}} \approx 45 \text{ mg g}^{-1}$ ) > fenol ( $Q_{\text{máx}} \approx 38 \text{ mg g}^{-1}$ ) > hidroquinona ( $Q_{\text{máx}} \approx 37 \text{ mg g}^{-1}$ ). Os testes cinéticos foram realizados para determinação do tempo de equilíbrio e verificação do comportamento cinético da adsorção de cada composto. A ordem de velocidade de adsorção, ou seja, o tempo para cada composto atingir o equilíbrio foi a seguinte: fenol ( $t_{\text{eq}} \approx 110 \text{ min}$ ) > p – cresol ( $t_{\text{eq}} \approx 270 \text{ min}$ ) > m – cresol ( $t_{\text{eq}} \approx 500 \text{ min}$ ) > hidroquinona ( $t_{\text{eq}} \approx 1000 \text{ min}$ ). Além disso os dados cinéticos foram ajustados a quatro modelos cinéticos, sendo eles: pseudo – primeira ordem, pseudo – segunda ordem, intrapartícula e Bangham. Para o fenol o modelo que apresentou os melhores resultados foi a equação de pseudo – segunda ordem, para os cresóis foi o modelo de Bangham e para a hidroquinona o modelo de pseudo – segunda ordem e intrapartícula. Os testes termodinâmicos foram realizados nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e  $50^\circ\text{C}$  e foi verificado que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo. Com os dados termodinâmicos obtidos, foi possível determinar as grandezas termodinâmicas  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ ,  $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$  e  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  e também realizar um estudo da heterogeneidade da superfície do carvão ativado. Além disso, foram realizados testes para avaliar a influência do pH, da massa de carvão e da concentração inicial do adsorbato no processo de adsorção. Foi verificado que, aumentando o pH a adsorção é prejudicada devido à dissociação dos compostos. Aumentando a massa de carvão aumenta a quantidade de adsorbato adsorvida devido ao aumento de sítios disponíveis para a adsorção. E aumentando a concentração inicial do

adsorbato a adsorção também é favorecida pois aumenta a diferença de concentração do adsorbato no seio do fluido e na superfície do carvão, além de haver mais moléculas para serem adsorvidas.

De um modo geral, foi estudado e avaliado a capacidade de adsorção de fenóis em solução aquosa sobre carvão ativado preparado a partir do endocarpo de coco, justificado pela recente preocupação da sociedade com o meio ambiente, onde o tratamento de efluentes industriais que contenham compostos nocivos ao ambiente, como os fenóis, tem se tornado alvo de grande preocupação, e portanto, o estudo de métodos mais eficientes e com melhor relação custo/benefício para a remoção dos mesmos são de extrema importância.

## Abstract

In this study was evaluated the adsorption capacity of phenolics compounds on activated carbon. The carbon used in this work was chemically prepared from coconut shell and presented a surface area of  $1181 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . We've done kinetics tests, equilibrium and thermodynamics tests, and also tests to verify the influence of physics and chemicals parameters on adsorption process, using the following phenolics compounds: p – cresol, m – cresol, phenol and hydroquinone. The data obtained in the equilibrium tests, ambient temperature ( $27^\circ\text{C}$ ) and natural pH (liquid solution pH) of each compound, was used to adjust the adsorption isotherms. The models used were Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson, Toth and Tempkin, being the best model that described the data, in the most of times, Redlich – Peterson. The maximum quantity adsorbed of each compound followed the order: p – cresol ( $Q_{\text{máx}} \approx 47 \text{ mg g}^{-1}$ ) > m – cresol ( $Q_{\text{máx}} \approx 45 \text{ mg g}^{-1}$ ) > phenol ( $Q_{\text{máx}} \approx 38 \text{ mg g}^{-1}$ ) > hydroquinone ( $Q_{\text{máx}} \approx 37 \text{ mg g}^{-1}$ ). The kinetics tests were conducted in order to determinate the equilibrium time and verification of adsorption kinetics behavior of each compound. The equilibrium time for all compounds was 12 hours, but some of them reached the equilibrium before that time. The order of adsorption speed was: phenol ( $t_{\text{eq}} = 110 \text{ min}$ ) > p –cresol ( $t_{\text{eq}} = 270 \text{ min}$ ) > m – cresol ( $t_{\text{eq}} = 500 \text{ min}$ ) > hydroquinone ( $t_{\text{eq}} = 1000 \text{ min}$ ). Moreover, the kinetics data were adjusted to four models, being them: pseudo – first order, pseudo - second order, intraparticle and Bangham. To phenol, the model that showed the best results was the pseudo model – second order equation, to the cresols was the Bangham's model and to the hydroquinone the pseudo – second order and intraparticle. The thermodynamics tests were conducted in the following temperatures: 10, 20, 30, 40 and  $50^\circ\text{C}$  and it were verified that adsorption process was exothermic and spontaneous. With thermodynamics data obtained, was possible determinate  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$  e  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  and to realize the heterogeneity study of activated carbon surface area. Moreover, we did tests to evaluate the pH, carbon mass and initial compound concentration influence on adsorption process. We verified that increasing the pH, the adsorption suffers prejudiced due to compounds dissociation. Increasing the carbon mass, the compound adsorbed quantity increases too, because there are more available sites to the adsorption. And increasing the initial compound concentration, the adsorption

is favored because it increases the concentration difference of compound in the fluid and the carbon surface area, besides having more molecules to be adsorbed.

In a general view, it was evaluated the capacity of phenol absorption in liquid solution on activated carbon, prepared from coconut shell, justified by the recent society preoccupation about the environment, were the industrial water waste which may contain harmful compounds to it, like phenol. So the studies of more efficient and better relation cost/benefit methods, to the removal of phenol are extremely important.

## 1. Introdução

Nos últimos anos, tem aumentado bastante a preocupação da sociedade na conservação do meio ambiente. Antigamente, as empresas tratavam seus efluentes somente visando atender a legislação, e hoje já se tem uma visão de economia evitando desperdícios e assegurando uma boa imagem da empresa perante os consumidores.

As indústrias são responsáveis por milhões de toneladas de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos que sobram em seus processos produtivos, sendo a grande maioria nociva ao meio ambiente. Dentre esses compostos nocivos, os principais são os de origem química, como os fenóis.

Componentes fenólicos são contaminantes comuns nos seguintes efluentes industriais: petroquímicas, refinarias de óleo, farmacêuticas, pesticidas e metalúrgicas [1]. Além destas indústrias, fenóis são geralmente utilizados para a produção comercial de uma variedade de resinas, estas que são usadas na indústria automobilística, na indústria de resinas epóxi e adesivos, dentre outras várias aplicações [1].

Efluentes que contém estes tipos de compostos apresentam sérios problemas ambientais devido à alta toxicidade e a possível acumulação no ambiente [2]. Em contato com a água, os componentes fenólicos causam textura e odor característicos mesmo em baixas concentrações. De acordo com o Instituto Ambiental do Paraná (IAP), a concentração máxima de fenol em efluentes industriais deve ser na ordem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que, a concentração máxima de fenol em águas potáveis não deve exceder  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ . Muitos destes componentes são reconhecidos como toxinas cancerígenas [3]. Efeitos tóxicos crônicos afetam os humanos, como vômito, dificuldade de respirar, anorexia, dores de cabeça, dentre outros distúrbios físicos e mentais [4].

O tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos pode ser realizado através de diversos métodos, tais como degradação microbiana, adsorção, oxidação química, dentre outros [2]. A adsorção de fenóis por carvão ativo é o método mais utilizado, pois apresentam uma habilidade perfeita para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como os fenóis. Além disso, o carvão possui uma alta heterogeneidade superficial e porosidade [5]. A porosidade do carvão é

resultado dos diferentes tamanhos e formas dos poros, assim como a profundidade dos mesmos. A heterogeneidade química está associada a diferentes grupos funcionais na superfície do carvão [6]. Haghseresht *et al.* [7] constatou que a capacidade de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativo depende de vários fatores, como a natureza física do adsorvente e sua estrutura dos poros, a natureza do adsorbato, peso molecular, tamanho e condição da solução (pH, forças iônicas), dentre outros fatores.

Entretanto, um dos maiores empecilhos no uso do carvão ativado é o seu preço comercial (aproximadamente R\$ 50,00 o kg). Existem atualmente muitos estudos que visam substituintes para o carvão ativado comercial, que objetivam também um fim para muitos materiais precursores [4].

Com a finalidade de obter um novo precursor para o carvão ativado, eficiente na remoção de fenóis, foi proposto o estudo da remoção deste composto através de adsorção sobre carvão ativado de endocarpo de coco, pois é um resíduo comum nas praias brasileiras e apresenta baixíssimo custo.



## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Estudar a capacidade de adsorção de fenóis em solução aquosa sobre carvão ativado preparado a partir do endocarpo de coco, para a utilização deste como novo material precursor.

### **2.2. Objetivos Específicos**

1. Avaliar a influência de parâmetros físicos e químicos no processo de adsorção dos fenóis em solução aquosa;
2. Obtenção experimental da cinética de remoção dos compostos fenólicos e modelagem cinética;
3. Obtenção dos dados de equilíbrio, ajuste das isotermas e determinação dos parâmetros de cada modelo;
4. Determinação das grandezas termodinâmicas e estudo da heterogeneidade da superfície do carvão ativado.

### 3. Revisão de Literatura

#### 3.1. Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido – fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá – las dos demais componentes dessas soluções. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%. Uma vez que os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção [8].

A adsorção é utilizada industrialmente devido ao elevado grau de remoção de certos componentes. A seguir são apresentados alguns exemplos de adsorção em aplicações industriais [8]:

- a. desumidificação de gases;
- b. recuperação de vapores de solventes valiosos;
- c. branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais;
- d. recuperação de vitaminas e de outros produtos contidos em mostos de fermentação;
- e. separação de gases raros;
- f. desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários;
- g. secagem de gases;
- h. remoção de contaminantes em efluentes industriais;
- i. dentre muitas outras aplicações.

##### 3.1.1. Natureza da adsorção

Quando as moléculas de um fluido (adsorbato) entram em contato com um sólido (adsorvente), uma força de atração entre o sólido e as moléculas do fluido podem provocar sua fixação na superfície do sólido. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das moléculas adsorvidas, além de

variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na preparação do adsorvente. A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os sítios ativos ou até que as condições da superfície (pH, forças iônicas) sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração [8].

A união entre o sólido e o adsorbato pode ser tão forte que a adsorção apresenta as características de uma reação química, sendo este tipo de processo denominado quimissorção. Em outras situações a união do adsorbato com o adsorvente é fraca e o processo chamado de fisissorção ou adsorção física. Neste tipo de adsorção, o processo pode ser invertido com facilidade, de modo a liberar a substância adsorvida.

Apenas a adsorção física, interessa as operações unitárias (colunas de adsorção) porque pode ser desfeita na maioria das vezes. Em contraposição, só a quimissorção apresenta interesse na catálise heterogênea, entretanto, mesmo nestes casos a adsorção física é útil, sendo empregada para determinar as propriedades dos catalisadores (volume, tamanho, distribuição dos poros e área superficial) [8].

#### 3.1.1.1. Adsorção física

A adsorção física 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 [9]. Este tipo de adsorção, também chamada de Van der Waals, é um processo rápido e reversível decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas [10]. Além disso, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. Outro fato característico deste tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas [8].

#### 3.1.1.2. Adsorção química

Neste tipo de adsorção ocorre ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos

independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente [11,12]. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente [10]. Ao contrário da adsorção física, é um processo instantâneo, ocorre mesmo em altas temperaturas e há formação de apenas uma camada.

### 3.1.2. O processo de adsorção

Segundo Haghseresht *et al.* [7], a capacidade de adsorção de um líquido sobre um sólido depende de três fatores principais; 1º) da natureza do adsorvente e seu modo de ativação; 2º) da natureza do adsorbato e 3º) das condições do processo (temperatura, pH, agitação, relação adsorbato/adsorvente).

#### 3.1.2.1. Influência da natureza do adsorvente

A adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente pode ser afetado pelo tipo de adsorvente, pelo seu modo de preparação e ativação (química ou física), que condiciona os tipos de grupos funcionais presentes em sua superfície [6].

Lillo – Ródenas *et al.* [13] estudaram a adsorção de benzeno e tolueno sobre carvão ativado, o qual foi preparado a partir de diferentes materiais precursores e diferentes modos de ativação. Os estudos verificaram uma variação na adsorção dos compostos sobre os diferentes carvões ativados, e que os adsorventes ativados quimicamente eram mais eficientes na adsorção de benzeno e tolueno, pois, de acordo com os autores, estes carvões ativados quimicamente possuem um volume maior de microporos.

Roostaei e Tezel [14] estudaram a adsorção de fenol em diferentes adsorventes, sendo eles: carvão ativado, Hisiv 1000 (zeólita) e F – 400 (carvão ativado), e observaram que a quantidade adsorvida de fenol varia de um adsorvente para outro, sendo o carvão ativado o sólido com mais adsorção, pois a quantidade adsorvida depende da natureza do sólido [7].

#### 3.1.2.2. Influência da natureza do adsorbato

O tamanho e o peso da molécula, polaridade e hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato no solvente utilizado, além da acidez ou basicidade, que é

determinado pelo grupo funcional da molécula [6], podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

Nuray Yıldız et. al. [15] estudaram a adsorção de hidroquinona e ácido benzóico sobre bentonita e verificaram que o ácido benzóico é mais adsorvido que a hidroquinona. Os autores atribuíram este fato à menor solubilidade do ácido benzóico em água. Além disso, a hidroquinona se oxida para 1,4 benzoquinona, e esse fato pode diminuir ou mascarar sua adsorção [16].

### 3.1.2.3. Influência das condições operacionais e dos parâmetros da solução

Os principais fatores que podem influenciar na adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente [7].

Dursun e Kalayci [2] estudaram o efeito do pH da solução na adsorção de fenol sobre onto chin e, observaram que a adsorção é favorecida em pH's menores ( $\text{pH} < 7$ ), pois a superfície deste adsorvente é básica, e em altos valores de pH's ocorre a dissociação do fenol ( $\text{pH} < 8$ ), logo a adsorção é prejudicada.

Roostaei e Tezel [14] estudaram a adsorção de fenol em diferentes tamanhos de partículas de adsorvente (Hisiv 1000) e em diferentes temperaturas da solução (25, 40 e 55°C), verificando que diminuindo o tamanho das partículas a adsorção é favorecida, devido a facilitação à difusão das moléculas de fenol e o aumento da área de contato. Em relação as diferentes temperaturas da solução, os autores observaram que aumentando a temperatura, a quantidade de fenol adsorvido diminui, o que indica que a adsorção de fenol sobre HiSiv 1000 é um processo exotérmico.

### 3.1.3. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade, etc), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) [9].

O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito como:

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

A etapa que frequentemente é a determinante é a etapa 3, principalmente em adsorventes microporosos, como por exemplo, os carvões ativados [17]. Entretanto, segundo Srivastava et.al. [4], em adsorbatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga, a etapa controladora pode ser também a difusão das moléculas da superfície externa até os poros, devido a dificuldade de mobilidade de tais moléculas.

### 3.1.3.1. Modelos cinéticos

Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente. A seguir, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Bangham e difusão intrapartícula são descritos. Estes modelos foram escolhidos por apresentarem bons resultados na cinética de adsorção sobre carvão ativado [4]. Detalhes desses modelos podem ser encontrados em Srivastava et.al. [4].

#### 3.1.3.1.1. Modelo de pseudo-primeira ordem

A adsorção de um adsorbato na fase líquida sobre um adsorvente pode ser considerada como um processo reversível com o equilíbrio estabelecido entre a solução e a fase sólida [11]. Deste modo [18]:



onde A é o adsorbato, S o sítio ativo do adsorvente, e AS o adsorbato adsorvido.  $k_s$  e  $k_{AS}$  são as constantes de adsorção e dessorção, respectivamente. Considerando a reação de primeira ordem para cada componente, a lei de velocidade para cada sentido pode ser escrita da seguinte maneira:

$$r_s = -k_s \cdot C_A \cdot C_S \quad (02a)$$

$$r_{AS} = k_{AS} \cdot C_{AS} \quad (02b)$$

Sendo  $C_A$  a concentração do adsorbato,  $C_S$  a concentração de sítios ativos e  $C_{AS}$  a concentração de A adsorvido no sítio. Logo, a lei de velocidade geral será:

$$r_{geral} = -k_s \cdot C_A \cdot C_S + k_{AS} \cdot C_{AS} \quad (03a)$$

Arranjando a equação (03a):

$$r_{geral} = -k_s \left[ C_A \cdot C_S - \frac{k_{AS}}{k_s} C_{AS} \right] \quad (03b)$$

sendo  $K_e$  a constante de equilíbrio de adsorção definido por  $K_e = \frac{k_s}{k_{AS}}$ , a equação (03b) pode ser escrita como:

$$r_{geral} = \left[ -k_s C_A \cdot C_S + \frac{k_s}{K_e} C_{AS} \right] \quad (03c)$$

Realizando um balanço molar para o adsorbato adsorvido (AS):

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = r_{geral} \quad (04)$$

Substituindo a equação (03c) na equação (04):

$$\frac{dC_{AS}}{dt} = \left[ -k_S C_A \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} C_{AS} \right] \quad (05)$$

Os dados estequiométricos fornecem:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Sítios} \\ \text{Totais} \end{array} \right] = C_S + C_{AS} \quad (06)$$

$$X = \frac{C_{AS}}{C_S + C_{AS}} \quad (07)$$

sendo X a fração do adsorbato adsorvido.

$$C_{AS} = X(C_S + C_{AS}) \quad (07a)$$

Nos instantes iniciais da adsorção, pode – se considerar que a concentração de sítios é muito maior do que a concentração de adsorbato adsorvido ( $C_S \gg C_{AS}$ ):

$$C_S + C_{AS} \approx C_S \quad (08a)$$

Logo, a equação (07) fica:

$$C_{AS} = C_S \cdot X \quad (08b)$$

A concentração de adsorbato pode ser escrita como:

$$C_A = C_{Ao} - C_{AS} \quad (09a)$$

Substituindo (08b) em (09a):

$$C_A = C_S \left( \frac{C_{Ao}}{C_S} - X \right) \quad (09b)$$



Considerando a concentração de sítios livres muito maior do que a concentração inicial do adsorbato ( $C_S \gg C_A$ ), a equação (09b) fica:

$$C_A = -C_S \cdot X \quad (09c)$$

$$C_S \approx C_{S_0} \quad (10)$$

Substituindo as equações (08a), (09a), (09b) e (10) na equação (05):

$$C_S \frac{dX}{dt} = -k_S \cdot -C_S X \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} \cdot C_S \cdot X \quad (11a)$$

$$\frac{dX}{dt} = X \cdot \left[ k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} \right] \quad (11b)$$

$$\int_{X_A}^{X_{Ae}} \frac{dX}{X} = \left[ k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} \right] \int_0^t dt \quad (11c)$$

sendo  $X_{Ae}$  a fração de adsorbato adsorvida no adsorvente na condição de equilíbrio.

$$\ln X_{Ae} - \ln X_A = \left[ k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} \right] (t - 0) \quad (11d)$$

$$\ln \frac{X_{Ae}}{X_A} = \left[ k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} \right] (t - 0) \quad (11e)$$

$$\ln \frac{X_A}{X_{Ae}} = \left[ k_S \cdot C_S + \frac{k_S}{K_e} \right] (0 - t) \quad (11f)$$

Deste modo, obtém – se:

$$\frac{X_A}{X_{Ae}} = 1 - e^{-\left[k_A C_S + \frac{k_A}{K_S}\right]t} \quad (12)$$

A equação (12) pode ser transformada em:

$$\log\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = \frac{-k_f}{2,303}t \quad (13)$$

Sendo:

$$k_f = \left(k_A C_S + \frac{k_A}{K_S}\right), \quad q_t = X_A \quad \text{e} \quad q_e = X_{Ae} \quad (14)$$

A equação (13) é chamada de equação de Lagergren [19], sendo  $k_f$  é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ( $L \text{ min}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de adsorção (min),  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades de adsorbato adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), e 2,303 é um número da equação ( $L^{-1}$ ). Este modelo apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais, devido às restrições feitas para a obtenção do modelo.

### 3.1.3.1.2. Modelo de pseudo – 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. Portanto, o modelo de pseudo – segunda ordem pode ser representado pela equação [20]:

$$q_t = \frac{tK_S q_e^2}{1 + tK_S q_e} \quad (15)$$

sendo  $K_s$  é a constante da velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ .

### 3.1.3.1.3. Modelo de difusão intrapartícula

O processo de adsorção do adsorbato em solução até o interior do adsorvente, em geral, ocorre através das seguintes etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros. Deste modo, o processo pode ser descrito através do modelo de difusão intrapartícula [21,22,23,24]. A equação (16) descreve a quantidade do adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente em função do tempo de contato.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (16)$$

sendo  $k_{id}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a constante de espessura da camada limite [24]. A dependência matemática é obtida considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorbato. É assumido que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo.

### 3.1.3.1.4. Equação de Bangham

Pela equação de Bangham os dados cinéticos podem ser utilizados para avaliar se a difusão através dos poros é a etapa que controla o processo. Esta equação é expressa por:

$$\log \left[ \log \left( \frac{C_{Ao}}{C_{Ao} - q_t m} \right) \right] = \log \left( \frac{k_o m}{2,303V} \right) + \alpha \log(t) \quad (17)$$

sendo  $C_{Ao}$  a concentração inicial de adsorbato,  $\alpha$  (adimensional) e  $k_o$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) as constantes da equação,  $m$  é a massa de adsorvente (g) e  $V$  o volume de solução (L). Se a equação (17) apresentar correlação maior que 0,9 ( $R^2$ ), representa que a

adsorção é controlada pelo processo de difusão nos poros, ao passo que, não apresentando uma correlação acima deste valor, a adsorção não é controlada por este processo [25].

Dursun e Kalayci [2] utilizaram os modelos de pseudo primeira e segunda ordem para descrever os dados cinéticos da adsorção de fenol sobre quitina. Os valores das constantes obtidos neste trabalho são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos parâmetros dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem no trabalho de Dursun e Kalayci [2].

Modelo	Valores dos parâmetros e $R^2$
pseudo – primeira ordem	$k_f = 0,055 \text{ min}^{-1}$ ; $q_e = 4,78 \text{ mg g}^{-1}$ ; $R^2 = 0,473$
pseudo – segunda ordem	$K_S = 0,0071 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; $q_e = 13,39 \text{ mg g}^{-1}$ ; $R^2 = 0,914$

Segundo os resultados obtidos por Dursun e Kalayci, o modelo que apresentou o melhor resultado foi o modelo de pseudo – segunda ordem, visto que a quantidade adsorvida do adsorbato não varia linearmente.

Srivastava et.al [4] utilizaram os modelos de pseudo–segunda ordem, intrapartícula e Bangham para descrever os dados cinéticos da adsorção de fenol sobre fuligem de chaminé. Os dados obtidos no trabalho por esses autores são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos no trabalho de Srivastava et.al [4].

Modelo	Valores dos parâmetros e $R^2$
pseudo – segunda ordem	$K_S = 0,0370 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ; $q_e = 9,4989 \text{ mg g}^{-1}$ ; $R^2 = 0,9999$
Intrapartícula	$k_{id} = 0,45137 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ; $R^2 = 0,9902$
Bangham	$k_o = 4,8033 \text{ L (g L}^{-1})^{-1}$ ; $\alpha = 0,3468$ ; $R^2 = 0,9305$

Estes autores verificaram que o modelo que melhor descreveu os dados cinéticos foi o modelo de pseudo – segunda ordem, e concluíram que a adsorção é limitada pela difusão nos poros.

### 3.1.4. Isotermas de Adsorção

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorbato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato no equilíbrio. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna [26, 14].

Há na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Neste trabalho serão utilizadas as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Toth e Tempkim, e cada modelo é descrito a seguir. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os modelos mais frequentemente empregados.

#### 3.1.4.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir [27] em 1918 e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e apresenta bons resultados na adsorção sobre macrófitas, por exemplo [3]. Esta isoterma assume que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto [28]. A equação (18) represente o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{k_L Q_o C_e}{1 + k_L C_e} \quad (18)$$

onde  $Q_o$  representa a adsorção máxima ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $k_L$  é constante do modelo ( $\text{L mg}^{-1}$ ) equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

#### 3.1.4.2. Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich [29] foi obtida empiricamente e tem a forma geral da equação (19), apresentando bons resultados em superfícies heterogêneas como os carvões ativados [3].

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (19)$$

sendo  $q_e$  a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $k_f$  [ $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ] e  $n$  as constantes de Freundlich.  $k_f$  representa a capacidade de adsorção ao passo que  $n$  representa a intensidade do processo de adsorção.

#### 3.1.4.3. Isoterma de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato – adsorbato no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente [29]. Assim sendo:

$$\Delta H_{ad} = \Delta H_{ad}^0 \left(1 - \alpha_T \frac{q_e}{S_t}\right) \quad (20)$$

onde  $\Delta H_{ad}$  corresponde ao calor de adsorção,  $\Delta H_{ad}^i$  ao calor de adsorção no início do processo,  $S_t$  número total de sítios ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $\alpha_T$  é um parâmetro de linearização. Temkin assumiu também que a isoterma de Langmuir ainda pode ser aplicada para descrever os dados sobre a camada adsorvida, entretanto, a constante  $k_L$  que no modelo de Langmuir não sofre variações, varia com a cobertura da superfície pelo adsorbato, portanto:

$$k_L = k_L^0 e^{-\left[\frac{\Delta H_{ad}}{kT}\right]} \quad (21)$$

Substituindo a equação (20) na equação (21), obtém – se:

$$k_L = k_L^0 e^{-\left[\frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{S_t}}{kT}\right]} \quad (22)$$

onde  $k_L^0$  é a constante de equilíbrio no início do processo.

Rearranjando a equação (18) de Langmuir:

$$k_L C_e = \frac{q_e}{Q_o - q_e} \quad (23)$$

Substituindo a equação (22) na equação (23), obtém – se:

$$k_L^0 e^{-\left[\frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{S_t}}{kT}\right]} C_e = \frac{q_e}{Q_o - q_e} \quad (24)$$

Rearranjando a equação (24):

$$\ln(k_L^0 C_e) = \frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{S_t}}{kT} + \ln\left(\frac{q_e}{Q_o - q_e}\right) \quad (25)$$

Temkin desprezou em seu trabalho o segundo termo da equação (25), pois  $q_e \approx Q_o$ . Portanto, desprezando o segundo termo:

$$\ln(k_L^0 C_e) = \frac{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{Q_o}}{kT} \quad (26)$$

$$kT \ln(k_L^0 C_e) = \Delta H_{ad}^0 \alpha_T \frac{q_e}{Q_o} \rightarrow \frac{kT Q_o \ln(k_L^0 C_e)}{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T} = q_e$$

$$\text{Chamando: } B_1 = \frac{kT Q_o}{\Delta H_{ad}^0 \alpha_T}$$

$$B_1 \ln(k_L^0 C_e) = q_e \rightarrow B_1 [\ln k_L^0 + \ln C_e] = q_e$$

$$q_e = B_1 \ln k_L^0 + B_1 \ln C_e \quad (27)$$

A equação (27) é conhecida como isoterma de Temkin, onde  $B_1$  (adimensional) e  $k_L^0$  (L.mg<sup>-1</sup>) são suas constantes.

#### 3.1.4.4. Isoterma de Toth

A isoterma de Langmuir, equação (18), pode ser rearranjada da seguinte maneira [29]:

$$\frac{q_e}{Q_o} = \frac{C_e}{\frac{1}{k_L} + C_e} \quad (28)$$



Toth modificou a equação (28) adicionando dois parâmetros extras,  $\alpha_{To}$  e D, para melhor ajuste dos dados de adsorção sobre superfícies heterogêneas, como mostra a equação a seguir [29]:

$$\left(\frac{q_e}{Q_o}\right)^D = \frac{\alpha_{To} C_e^D}{\frac{1}{k_L} + C_e^D} \quad (29)$$

Rearranjando a equação (26):

$$\left(\frac{q_e}{Q_o}\right) = \frac{(\alpha_{To} C_e^D)^{1/D}}{\left(\frac{1}{k_L} + C_e^D\right)^{1/D}} \rightarrow q_e = \frac{Q_o (\alpha_{To})^{1/D} C_e}{\left(\frac{1}{k_L} + C_e^D\right)^{1/D}} \quad (30)$$

Chamando  $Q_o (\alpha_{To})^{1/D} = A$  e  $\frac{1}{k_L} = B$ , obtém – se:

$$q_e = \frac{A C_e}{(B + C_e^D)^{1/D}} \quad (31)$$

A isoterma de Toth é definida pela equação (34) e A ( $\text{mg g}^{-1}$ ), B [ $(\text{mg L}^{-1})^D$ ] e D (adimensional) são seus parâmetros.

#### 3.1.4.5. Isoterma de Redlich – Peterson

Segundo Gasola [30], esta isoterma foi proposta para obter–se um melhor ajuste do que aquele que seria obtido com as isotermas de Freundlich e Langmuir. Este modelo foi obtido empiricamente apresentando bons resultados em adsorção sobre superfícies heterogêneas, e é dado pela equação:

$$q_e = \frac{r_e C_e}{1 + p_e C_e^g} \quad (32)$$

sendo que  $r_e$  ( $L g^{-1}$ ),  $p_e$  ( $L mg^{-1}$ )<sup>g</sup> e  $g$  (adimensional) são os parâmetros da isoterma de Redlich – Peterson.

O parâmetro  $g$  apresenta valores entre 0 e 1. Para  $g = 1$  a equação se reduz à forma da isoterma de Langmuir [30].

Srivastava et.al [4] utilizaram os modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich – Peterson, Temkin e Toth para descrever os dados de equilíbrio da adsorção de fenol sobre fuligem de chaminé. Os valores obtidos no trabalho destes autores são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção no trabalho de Srivastava et.al [4].

Modelo	Valores dos parâmetros e $R^2$
Freundlich	$K_F = 4,5782 [(mg g^{-1}) (mg L^{-1})^{-1/n}]$ ; $1/n = 0,3678$ ; $R^2 = 0,9945$
Langmuir	$Q_o = 23,832 mg g^{-1}$ ; $K_L = 0,0884 (L mg^{-1})$ ; $R^2 = 0,9897$
Tempkin	$K_T = 5,0303 (L mg^{-1})$ ; $B_1 = 0,9317$ ; $R^2 = 0,9965$
Toth	$A = 53,0560 mg g^{-1}$ ; $B = 1,6612 (mg L^{-1})^D$ ; $D = 0,3501$ ; $R^2 = 0,9971$
Redlich - Peterson	$r_e = 4,4167 L g^{-1}$ ; $p_e = 0,5233 L mg^{-1}$ ; $g = 0,7643$ ; $R^2 = 0,9976$

Pelos valores obtidos por Srivastava et.al. [4], o modelo que melhor descreve os dados experimentais de equilíbrio é a isoterma de Redlich – Peterson, pois segundo o autor, este modelo é apropriado para a adsorção sobre carvão ativado altamente heterogêneo. O modelo de Toth também descreve bem os dados, visto que este modelo considera uma adsorção heterogênea.

### 3.1.5. Termodinâmica de Adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas  $\Delta H_{ads}$ ,  $\Delta S_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}$ . Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, a análise dos valores obtidos dessas grandezas em função da cobertura do adsorbato sobre o adsorvente pode dar informações sobre a heterogeneidade do adsorvente.

### 3.1.5.1. Determinação das grandezas termodinâmicas

Geralmente, a entropia e a energia livre de Gibbs são considerados para a determinação da espontaneidade do processo, sendo que, altos valores negativos de Gibbs,  $\Delta G_{ads}$ , indicam uma adsorção favorável e altamente energética. A energia livre de Gibbs pode ser determinada pela seguinte equação [2]:

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads,0} - T\Delta S_{ads} \quad (33)$$

Entretanto, é necessário primeiro determinar a entropia e o calor de adsorção quando a quantidade adsorvida na superfície é zero ( $q_e = 0$ ),  $\Delta H_{ads,0}$ . Estes valores podem ser obtidos pela seguinte equação:

$$\frac{d \ln r_e}{dT} = \frac{\Delta H_{ads,0}}{RT^2} \quad (34)$$

Integrando a expressão (34), obtém - se a equação de Van't Hoff:

$$\ln r_e = \frac{-\Delta H_{ads,0}}{RT / PM} + \frac{\Delta S_{ads}}{R / PM} \quad (35)$$

sendo R a constante universal dos gases, PM o peso molecular do adsorbato, T a temperatura absoluta,  $\Delta H_{ads,0}$  o calor de adsorção no início do processo,  $\Delta S_{ads}$  a entropia e  $r_e$  a constante de equilíbrio de adsorção, determinada na equação de Redlich - Peterson. Os valores de  $\Delta H_{ads,0}$  e  $\Delta S_{ads}$  podem ser determinados pela linearização da equação (35), plotando-se  $\ln r_e$  versus a temperatura.

A partir dos valores obtidos de  $\Delta H_{ads,0}$ , pode ser determinado se o processo é exotérmico ou endotérmico e com os valores de  $\Delta S_{ads}$  se há uma maior afinidade entre o sistema sólido – líquido. Obtidas estas grandezas,  $\Delta G^\circ$  pode ser determinado pela equação (33) e se o processo é espontâneo.

Dursun e Kalayci [2] e Srivastava et.al [4] estudaram o efeito da temperatura da solução na adsorção de fenol sobre quitina e fuligem de chaminé respectivamente, verificando que a adsorção é favorecida em temperaturas maiores,

o que indica ser um processo endotérmico. Além disso, determinaram os valores de  $\Delta H_{ads,0}$  de 113,22 e 503,88 kJ kg<sup>-1</sup> e  $\Delta S_{ads}$  de 1,0322 e 1798,14 kJ kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> respectivamente para a quitina e fuligem de chaminé. Além disso, Dursun e Kalayci obtiveram  $\Delta G_{ads}$  para as temperaturas de 10°C, 25°C e 40°C, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de  $\Delta G^\circ$  em diferentes temperaturas obtidas por Dursun e Kalayci [2].

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
10	-16,51
25	-17,49
40	-19,36

### 3.1.5.2. Heterogeneidade da superfície do adsorvente

Segundo a equação de Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = \frac{\Delta H_{ads,a}}{RT^2} \quad (36)$$

Rearranjando a equação (36) obtém-se:

$$\Delta H_{ads,a} = R \left. \frac{d \ln C_e}{d(1/T)} \right|_{q_e} \quad (37)$$

Deste modo,  $\Delta H_{ads,a}$  pode ser obtido como o coeficiente angular da reta de  $\ln C_e$  em função de  $1/T$  com  $q_e$  constante. A concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), é obtida a partir das isotermas de adsorção, com um valor de  $q_e$  fixado, para cada temperatura, sendo que, se  $\Delta H_{ads,a}$  variar em função de  $q_e$ , isto indicará que a superfície do adsorvente é heterogênea [4].

Srivastava et.al [4] estudou a variação de  $\Delta H_{ads,a}$  com a quantidade adsorvida, verificando que a superfície do adsorvente de fuligem de chaminé é heterogênea.

### 3.1.6. Função objetivo utilizada

Os parâmetros de todos os modelos (cinéticos e isotermas) foram determinados pelo método dos mínimos quadrados [31].

$$s^2 = [\text{valor calculado} - \text{valor determinado}]^2 \quad (38)$$

Esta equação será chamada durante o trabalho como a função objetiva (F.O.) (adimensional).

Os valores desta equação foram calculados pelo somatório das diferenças de cada ponto. Ou seja, para cada parâmetro estudado, o valor obtido pela equação foi comparado com o valor experimental correspondente.

## 3.2. Adsorventes

Para ser utilizado comercialmente, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, custo, dentre outros, porém a propriedade mais importante é a área superficial [9].

### 3.2.1. Carvão Ativado

Carvões ativados são uns dos adsorventes mais antigos usados na indústria. Eles são largamente usados nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores [32,33]. Industrialmente, possuem um significativo interesse e são aplicados em diversos casos, como no tratamento de poluentes atmosféricos e adsorção de compostos orgânicos. Além disso, podem ser utilizados na remoção de pesticidas e compostos orgânicos dissolvidos, e metais pesados [34].

O carvão é um material com uma elevada área superficial e alta porosidade [35]. As propriedades dos carvões são, essencialmente, atribuídas à sua área superficial, a um bom desenvolvimento da estrutura dos poros, assim como o tamanho dos mesmos [34]. A distribuição dos tamanhos dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão [34]. A ativação de um carvão

envolve tratamento térmico, com a presença de agentes químicos, ácido sulfúrico por exemplo ou pela gasificação controlada, vapor de água (Método físico) [9]. A preparação do carvão ativado pelo método físico ou químico é um ponto industrialmente muito importante.

De uma maneira geral, quase todos os compostos com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativados. São exemplos: ossos de animais, serragem, algas, turfa, casca de coco, casca de babaçu, diversas madeiras, caroço de frutas, carvões minerais, resíduos de petróleo, dentre outros materiais carbonáceos. A escolha do material a ser ativado depende da sua pureza, preço, e potencial de ativação [36]. A Tabela a seguir mostra o material precursor de alguns carvões ativados em diversos trabalhos.

Tabela 5. Materiais precursores de carvão ativado.

Autor	Material Precursor
Khezami et.al [37]	Componentes diversos da madeira
Srinivasakannan e Bakar [38]	Seringueira
Rozada et.al [39]	Lama de esgoto e pneus descartados
Gürses et.al. [36]	Semente de <i>Rosa Canina sp.</i>

A maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade natural, com área superficial variando entre 10 e 15  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  [9].

Carvões ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros e cada tipo têm uma aplicação específica [38]. Os carvões ativados podem conter micro (diâmetro menor que 20  $\text{Å}$ ), meso (diâmetro entre 20 e 500  $\text{Å}$ ) e macroporos (diâmetro maior que 500  $\text{Å}$ ) em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado [9].

### 3.2.1.1. Produção de Carvão Ativado

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise da matéria precursora e a ativação propriamente dita.

A *carbonização* consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ ), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que determinam a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria [9].

A *ativação*, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual é promovido o aumento 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 dada aplicação. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física [9].

Na ativação física o carvão é ativado mediante gasificação parcial por  $\text{CO}_2$  e/ou vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  [40]. Devido ao menor tamanho das moléculas de água em relação a das de gás carbônico, ocorre um acesso mais fácil aos microporos e uma taxa de reação maior, o que faz com que a ativação física por vapor seja a preferida neste caso [40]. Com a penetração das moléculas de vapor no interior dos microporos o volume dos mesmos aumenta, aumentando deste modo a área superficial do carvão.

Em relação à ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas antes da pirólise, como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco, dentre outros [36]. A ativação química pode alterar significativamente as características do carvão produzido. Este processo resulta em uma mudança na formação dos meso – poros e macro – poros, sendo este tipo de ativação muito usada para a produção de carvões usados no tratamento de águas [36]. Neste sentido, a ativação com cloreto de zinco é a que se tem mostrado mais eficaz, sendo a substância mais usada industrialmente [36]. A partir da impregnação do carvão, cada agente proporciona um determinado efeito na superfície do material durante a etapa de pirólise. O cloreto de zinco favorece o craqueamento na fase líquida, trabalhando como um agente desidratador que conduz à uma maior

aromatização do material durante a pirólise. O ácido fosfórico afeta a decomposição pela pirólise desidratando o material e favorecendo a hidrólise ácida [39].

Lillo – Ródenas et.al. [13] mostraram que um carvão ativado fisicamente com vapor adsorve 12g de benzeno em 100 g de carvão ativado e 19 g de tolueno em 100 g de carvão ativado, ao passo que, o mesmo carvão ativado quimicamente com ácido sulfúrico adsorve 34 g de benzeno em 100 g de carvão ativado e 56 de tolueno em 100 g de carvão ativado, sendo a concentração de cada composto orgânico de 200 ppm.

De um 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 de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção em fase líquida [18].

#### *3.2.1.2. Química Superficial*

Além da superfície física de um carvão ativado, outro fator muito importante é a química da superfície de um carvão. Em sua estrutura estão quimicamente ligados uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio além de componentes inorgânicos. Na base da estrutura se encontram os átomos de carbonos insaturados com altas concentrações de pares de elétrons que exercem forte papel na quimissorção dos átomos de oxigênio, estes que representam forte influência na superfície química do carvão, sendo adsorvidos fisicamente ou quimicamente [41].



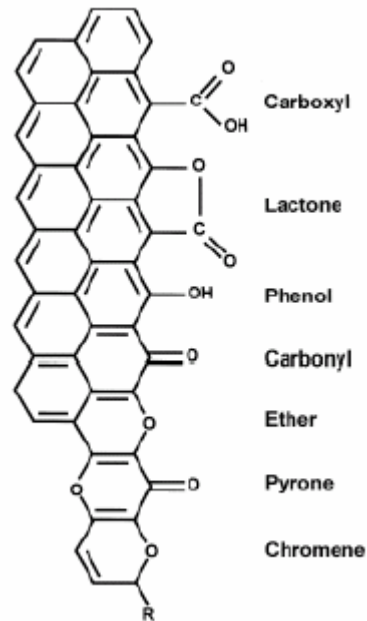


Figura 1. Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.

Segundo Fernandes [41], na superfície do carvão existem radicais ácidos e básicos. Os ácidos estão associados à superfícies com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions.

Roostaei e Tezel [14] estudaram a adsorção de fenol sobre adsorventes com diferentes características superficiais, ácidas e básicas, e observaram que os adsorventes com características básicas adsorvem melhor o adsorbato, no caso, o fenol.

### 3.3. Adsorção de fenóis em solução aquosa sobre carvão ativado

Efluentes que contém estes tipos de compostos apresentam sérios problemas ambientais devido a alta toxicidade e a possível acumulação no ambiente [4]. O IAP (Instituto Ambiental do Paraná) determina que a concentração máxima de fenol em efluentes industriais deve ser na ordem de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que, a concentração máxima de fenol em água potável não deve exceder  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ . Muitos destes componentes são reconhecidos como toxinas cancerígenas [1] e efeitos tóxicos

crônicos podem afetar os humanos, como vômito, dificuldade de respirar, anorexia, dores de cabeça, dentre outros distúrbios físicos e mentais [2].

Em relação à remoção de componentes fenólicos, diversos métodos são conhecidos. Degradação microbiana, adsorção, oxidação química, extração, osmose reversa, dentre outros [4]. A adsorção de fenóis por carvão ativado é o método mais utilizado, pois apresenta uma habilidade perfeita para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como os fenóis. Além disso, o carvão ativado possui uma alta heterogeneidade superficial e porosidade [6]. Haghseresht et al. [7] constataram que a capacidade de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado depende de vários fatores, como a natureza física do adsorvente, estrutura dos poros e tamanho das partículas, a natureza do adsorbato, peso molecular, tamanho e condição da solução (pH, forças iônicas e etc.).

László, Podkóscielny e Dabrowski [6] estudaram a adsorção de fenol sobre carvões ativados de diferentes características superficiais, ácidas e básicas, ativados fisicamente. Os autores verificaram que, os carvões com características básicas adsorvem mais as moléculas de fenol.

Tancredi et. al. [35] avaliaram a adsorção de fenol sobre carvão ativado em pó e granular, sendo o carvão ativado fisicamente, e compararam com o carvão ativado comercial, verificando que a adsorção é favorecida em carvão ativado em pó para ambos os carvões, pois o contato entre fluido e o adsorvente é favorecido. Os autores realizaram testes de equilíbrio, utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6. Valores para as isotermas de Langmuir e Freundlich por Tancredi et. al. [35].

Carvão ativado	Langmuir	Freundlich
Carvão em pó de madeira de eucalipto	$Q_o = 64 \text{ mg g}^{-1}$ ; $k_L = 0,0037 \text{ mg L}^{-1}$ ; $R^2 = 0,988$	$k_F = 0,60 \text{ L mg}^{-1}$ ; $1/n = 0,43$ ; $R^2 = 0,966$
Carvão em pó comercial	$Q_o = 89 \text{ mg g}^{-1}$ ; $k_L = 0,0026 \text{ mg L}^{-1}$ ; $R^2 = 0,958$	$k_F = 0,50 \text{ L mg}^{-1}$ ; $1/n = 0,53$ ; $R^2 = 0,924$
Carvão granular de madeira de eucalipto	$Q_o = 46 \text{ mg g}^{-1}$ ; $k_L = 0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ; $R^2 = 0,988$	$k_F = 0,60 \text{ L mg}^{-1}$ ; $1/n = 0,37$ ; $R^2 = 0,936$
Carvão granular comercial	$Q_o = 68 \text{ mg g}^{-1}$ ; $k_L = 0,001 \text{ mg L}^{-1}$ ; $R^2 = 0,988$	$k_F = 0,060 \text{ L mg}^{-1}$ ; $1/n = 0,76$ ; $R^2 = 0,994$

Segundo os autores, quanto maior o valor de  $Q_0$  (constante do modelo de Langmuir), maior é a adsorção máxima. Assim sendo, os carvões ativados em pó apresentaram maior eficiência em relação ao mesmo carvão só que granular.

Ayranci e Duman [42] realizou o estudo de adsorção de diferentes compostos fenólicos, p – cresol, m – cresol, hidroquinona, fenol e p – nitrofenol, sobre carvão ativado. Foram feitos testes cinéticos em solventes ácidos e básicos, como mostra a Tabela 7. Os autores verificaram a seguinte ordem para a maior velocidade dos compostos: p–nitrofenol > m–cresol > p–cresol > hidroquinona ≈ fenol.

Tabela 7. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem [42].

Composto fenólico	Solvente	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Fenol	H <sub>2</sub> O	0,0204	0,9978
	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0177	0,9960
	0,1M NaOH	0,0044	0,9938
Hidroquinona	H <sub>2</sub> O	0,0219	0,9957
	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0167	0,9910
m – cresol	H <sub>2</sub> O	0,0319	0,9936
	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0253	0,9983
	0,1M NaOH	0,0096	0,9996
p – cresol	H <sub>2</sub> O	0,0259	0,9966
	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0236	0,9999
	0,1M NaOH	0,0085	0,9966
p - nitrofenol	H <sub>2</sub> O	0,0323	0,9885
	1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0265	0,9959
	0,1M NaOH	0,0099	0,9849

Obs.: modelo de primeira ordem:  $\ln\left[\frac{C_o}{C_i}\right] = k.t$ . Adsorção realizada até os 90 minutos.

Srivastava et.al. [4] compararam o efeito de parâmetros físicos e químicos na adsorção de fenol sobre dois diferentes adsorventes. Os autores verificaram o efeito do pH, da massa de carvão e da concentração inicial de adsorbato. Em pH's maiores a adsorção é prejudicada e aumentado a massa de carvão e/ou a de concentração de adsorbato mais moléculas são adsorvidas. Além disso, realizou um

estudo do equilíbrio e cinético, e os valores obtidos são mostrados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Parâmetros de equilíbrio por Srivastava et.al. [4].

Modelo	Valores dos parâmetros e R <sup>2</sup>
<b>Carvão ativado comercial</b>	
Freundlich	$k_F = 2,4143 [(mg\ g^{-1}) (mg\ L^{-1})^{-1/n}]$ ; $1/n = 0,5031$ ; $R^2 = 0,9774$
Langmuir	$Q_0 = 30,2187\ mg\ g^{-1}$ ; $K_L = 0,0291\ (L\ mg^{-1})$ ; $R^2 = 0,9916$
Tempkin	$K_T = 0,3023\ (L\ mg^{-1})$ ; $B_1 = 6,5015$ ; $R^2 = 0,9864$
Toth	$A = 47,7308\ mg\ g^{-1}$ ; $B = 7,9121\ (mg\ L^{-1})^D$ ; $D = 0,5878$ ; $R^2 = 0,9971$
Redlich - Peterson	$r_e = 7,3820\ l\ g^{-1}$ ; $p_e = 2,5652\ L\ mg^{-1}$ ; $g = 0,4384$ ; $R^2 = 0,9994$
<b>Carvão ativado preparado</b>	
Freundlich	$k_F = 7,3771 [(mg\ g^{-1}) (mg\ L^{-1})^{-1/n}]$ ; $1/n = 0,3146$ ; $R^2 = 0,9945$
Langmuir	$Q_0 = 24,6458\ mg\ g^{-1}$ ; $K_L = 0,2391\ (L\ mg^{-1})$ ; $R^2 = 0,9543$
Tempkin	$K_T = 3,4117\ (L\ mg^{-1})$ ; $B_1 = 4,6443$ ; $R^2 = 0,9844$
Toth	$A = 80,6903\ mg\ g^{-1}$ ; $B = 0,7791\ (mg\ L^{-1})^D$ ; $D = 0,2309$ ; $R^2 = 0,9971$
Redlich - Peterson	$r_e = 57,3165\ L\ g^{-1}$ ; $p_e = 7,1016\ L\ mg^{-1}$ ; $g = 0,7078$ ; $R^2 = 0,9945$

De acordo com os valores obtidos, os autores verificaram que o modelo que melhor descreveu os dados experimentais, para ambos os carvões, foi o modelo de Redlich – Peterson. Os autores concluíram que este modelo descreve bem os dados por considerar a adsorção em superfícies heterogêneas.

Tabela 9. Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos no trabalho de Srivastava et.al [4].

Modelo	Valores dos parâmetros e R <sup>2</sup>
<b>Carvão ativado comercial</b>	
pseudo – segunda ordem	$K_S = 0,0292\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ; $q_e = 7,0689\ mg\ g^{-1}$ ; $R^2 = 0,9998$
Intrapartícula	$k_{id} = 0,3278\ mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ ; $R^2 = 0,9820$
Bangham	$k_0 = 3,6370\ L\ (g\ L^{-1})^{-1}$ ; $\alpha = 0,3091$ ; $R^2 = 0,9515$
<b>Carvão ativado preparado</b>	
pseudo – segunda ordem	$K_S = 0,0396\ g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ; $q_e = 9,6436\ mg\ g^{-1}$ ; $R^2 = 0,9999$
Intrapartícula	$k_{id} = 0,48742\ mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ ; $R^2 = 0,9527$
Bangham	$k_0 = 5,0262\ L\ (g\ L^{-1})^{-1}$ ; $\alpha = 0,3566$ ; $R^2 = 0,9326$

De acordo com os dados obtidos pelos autores, o modelo que melhor descreve os dados cinéticos é o modelo de pseudo – segunda ordem que considera a etapa limitante da adsorção a difusão.

Özkaya [3] comparou os dados obtidos experimentalmente da adsorção de fenol sobre carvão ativado a algumas isotermas de adsorção. Os parâmetros obtidos de cada modelo utilizado podem ser visto na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros de equilíbrio obtidos por Özkaya [3].

Modelo	Valores dos parâmetros e R <sup>2</sup>
Freundlich	$k_F = 6,193 [(mg\ g^{-1})(mg\ L^{-1})^{-1/n}]$ ; $1/n = 1,6233$ ; $R^2 = 0,9839$
Langmuir	$Q_o = 49,72\ mg\ g^{-1}$ ; $K_L = 0,1099\ (L\ mg^{-1})$ ; $R^2 = 0,9947$
Toth	$A = 60,05\ mg\ g^{-1}$ ; $B = 6,817\ (mg\ L^{-1})^D$ ; $D = 0,8314$ ; $R^2 = 0,9947$
Redlich - Peterson	$r_e = 6,70\ L\ g^{-1}$ ; $p_e = 0,2445\ L\ mg^{-1}$ ; $g = 0,8138$ ; $R^2 = 0,8323$

De acordo com Özkaya, o modelo que melhor descreve os dados é o modelo de Toth, que considera a adsorção altamente heterogênea, como é o caso do carvão ativado.

### 3.3.1. Legislação Ambiental

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos, tanto na Legislação Federal quanto na legislação do Estado do Paraná. O problema mais grave do fenol é o apresentado na utilização das águas contaminadas para fins potáveis. A presença de quantidades mínimas de fenol, ao combinar-se com o cloro utilizado para desinfecção, é capaz de transmitir a água um sabor desagradável. Águas com concentração de  $0,008\ mg\ L^{-1}$  de fenol, em combinação com o cloro, ficam com um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenol. Provocam cheiro e sabor desagradáveis na água potável em concentrações mínimas de 50-100 ppb [41]

Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo restritivo de  $0,001\ mg\ L^{-1}$  pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. Já a Resolução 020/86 do CONAMA [43], que classifica os corpos de água, determina que para as classes de rio 1 e 2, o limite máximo de concentração de fenóis, também é de  $0,001\ mg\ L^{-1}$ . Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de  $0,5\ mg\ L^{-1}$  de fenol [41].

## 4. Parte Experimental

### 4.1. Materiais Utilizados

#### 4.1.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado em todos os experimentos foi o carvão ativado, o qual foi preparado a partir do endocarpo de coco da baía, cedido pela Indústria de Sorvetes Buon Gelatto, situada na cidade de João Pessoa - PB.

#### 4.1.2. Adsorbatos

Nos experimentos foram utilizadas as soluções sintéticas de fenol (E.Merck), p-cresol, m-cresol e hidroquinona (Vetec). A Tabela 11 mostra o peso molecular, o  $pK_a$ , e a solubilidade de cada composto.

Tabela 11. Propriedades físicas e químicas de alguns fenóis [16].

	Fenol	p-cresol	m-cresol	hidroquinona
Massa molecular	94,11	109,11	109,11	111,11
pKa	9,89	10,37	10,02	9,59
Solubilidade (g/100 ml H <sub>2</sub> O)	9,3	2,3	2,6	8
Ponto de fusão (°C)	41	35	11	173
Ponto de ebulição (°C)	182	202	201	286

Inicialmente foram preparadas soluções padrões de fenol, m-cresol e p-cresol de 1000 mg L<sup>-1</sup> e depois diluídas nas concentrações de 100 mg L<sup>-1</sup> e 200 mg L<sup>-1</sup>, conforme o experimento. Em relação à hidroquinona, as soluções foram preparadas instantes antes do experimento, devido ao fato deste composto se oxidar rapidamente à 1,4 benzoquinona.

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Preparação e ativação do adsorvente

O carvão ativado foi preparado no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba, Centro de Tecnologia, campus I, e cedido pelo professor Emerson Jaguaribe. Detalhes da preparação deste carvão podem ser obtidos em Jaguaribe et. al. [43]. A seguir será realizada uma breve descrição da preparação do carvão ativado.

#### 4.2.1.1. Preparação da matéria prima

Inicialmente o endocarpo de coco foi exposto ao sol para perda de umidade e não propagação de fungos. Em seguida, as fibras secas da camada mais externa da casca foram retirados através de um esmeril e quebrados com o auxílio de um martelo, para adequação do tamanho das partículas à entrada do alimentador do moinho de martelos. Após serem moídas, as partículas foram peneiradas e separadas com tamanho variando entre 1,00 e 2,36 mm.

#### 4.2.1.2. Processo de impregnação

A massa de endocarpo foi impregnada com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) na concentração de 120% em relação à massa de carvão, e aquecida a  $80^\circ C$  durante 30 minutos, e em seguida desidratada a  $110^\circ C$ , até a completa evaporação da massa líquida. Neste processo ocorrem as reações entre a matéria prima e o agente ativante modificando a estrutura do material.

#### 4.2.1.3. Processo de carbonização

O material impregnado foi colocado em um forno rotativo elétrico, marca CHINO, e a temperatura elevada até  $450^\circ C$ , numa taxa de aquecimento de  $10^\circ C \text{ min}^{-1}$ , com tempo de residência de 40 minutos. Um fluxo de nitrogênio gasoso de  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  foi enviado ao reator durante todo o processo de carbonização.

Após o processo de carbonização, a massa de carvão foi lavada com água destilada a 100°C para retirar o excesso de reagente. Essa massa de carvão foi lavada até o pH da água de lavagem ficar igual ao pH inicial da água (aproximadamente neutro). Em seguida a massa foi secada em estufa a 110°C.

#### 4.2.1.4. Caracterização do carvão ativado

A área superficial, volume e área de microporos foram determinados em um porosímetro da MICROMERITICS, modelo ASAP 2010, empregando-se a técnica de adsorção de nitrogênio a 77 K (referência). A porcentagem de cinzas foi determinada pelo método gravimétrico [43].

A caracterização da superfície química do carvão foi feita através da verificação da adsorção de hipoclorito de sódio. Uma solução de 8 litros com 10% em volume de hipoclorito foi preparada e adicionada a 5 g de carvão. Esta mistura foi agitada até homogeneização (aproximadamente 10 minutos) e uma alíquota de 500 mL foi retirada a cada 5 minutos durante 1 hora. Cada amostra de 500 mL foi inicialmente filtrada e em seguida titulada com 0,001 mol L<sup>-1</sup> de tiosulfato de sódio e determinada a quantidade de cloro residual na solução.

O pH<sub>pcz</sub> do carvão foi determinado pelo método de equilíbrio batelada, no laboratório de Controle de Poluição da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) [42]. Amostras de carvão de 100 mg foram adicionadas a 40 mL de uma solução de NaNO<sub>3</sub> de molaridade 0,1 M; 0,05 M e 0,01 M, com diferentes pH's iniciais, em frascos erlenmeyers e agitados em shaker durante 24h. Ao final do tempo de contato, as amostras foram filtradas e realizada a leitura de pH de cada frasco.

A umidade do carvão foi determinada através da secagem de uma amostra de carvão na temperatura de 110°C. Esta amostra foi inicialmente pesada, e em seguida levada à estufa por um período de dois dias. Após este período, a amostra foi novamente pesada e pela diferença da massa da amostra de carvão antes e depois de ser levada à mufla, a umidade pode ser determinada.



#### 4.2.2. Experimentos de adsorção de cada fenol

Os experimentos foram conduzidos em testes bateladas através da adição de 50 ml de solução do compostos fenólico a ser estudado, em uma massa conhecida de carvão ativado, que foram previamente adicionados em frascos erlenmeyer de 125 ml. Em seguida os frascos foram vedados com parafilme, fixados em um shaker e agitados na rotação de 250 rpm. Após um determinado período (ver seção a seguir), cada frasco foi retirado do shaker e o seu conteúdo filtrado sem vácuo e o composto fenólico residual analisado por um espectrofotômetro UV/VIS, UV – 169 PC da marca SHIMADZU.

##### 4.2.2.1. Testes cinéticos

O tempo de contato para que seja alcançado o equilíbrio foi determinado através de experimentos de adsorção de cada composto em função do tempo de contato.

Estes testes foram feitos pela adição de 50 mL do composto fenólico na concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> em 0,1 g de carvão ativado nos frascos erlenmeyers de 125 mL. Em seguida os frascos foram agitados em 250 rpm e retirados em intervalos aleatórios de tempo, sendo o conteúdo de cada frasco filtrado e feito a leitura em um espectrofotômetro UV/VIS, até que fosse atingido o equilíbrio.

A temperatura do teste era ambiente ( $T_a = 28^\circ\text{C}$ ) e os pH's de cada composto (pH natural): 6,6 fenol; 6,78 hidroquinona, 7,36 p-cresol e 7,5 m-cresol (pH natural). Os testes foram realizados em triplicata.

Com os dados cinéticos obtidos, estes foram utilizados na comparação aos modelos cinéticos vistos.

##### 4.2.2.2. Influência da concentração inicial da solução

Testes cinéticos foram realizados com duas concentrações diferentes de cada composto para avaliar a influência da concentração inicial da solução sobre a cinética de adsorção.

Estes testes foram feitos pela adição de 50 mL do composto fenólico em duas diferentes concentrações: 200 e 100 mg L<sup>-1</sup> em 0,1 g de carvão ativado nos frascos

erlenmeyers de 125 mL. Em seguida os frascos foram agitados em 250 rpm e retirados em intervalos aleatórios de tempo, sendo o conteúdo de cada frasco filtrado e feito a leitura em um espectrofotômetro UV/VIS, até que fosse atingido o equilíbrio.

A temperatura do teste era ambiente ( $T_a = 28^\circ\text{C}$ ) e os pH's de cada composto: 6,6 fenol; 6,78 hidroquinona, 7,36 p-cresol e 7,5 m-cresol. Os testes foram realizados em triplicata.

#### 4.2.2.3. *Influência do pH inicial da solução*

Foram realizados testes variando o pH inicial das soluções para se verificar o efeito deste parâmetro na adsorção de cada composto. A modificação destes pH's foi feito pela adição de pequenas quantidades nas soluções a serem estudadas de uma solução 0,1M de NaOH (básico) ou  $\text{HNO}_3$  (ácidos).

Estes testes foram feitos pela adição de 50 mL do composto fenólico em diferentes pH's, de 3 a 12, na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em 0,1 g de carvão ativado nos frascos erlenmeyers de 125 mL. Em seguida os frascos foram agitados em 250 rpm e retirados após 12 horas (tempo de equilíbrio obtido nos testes anteriores), sendo o conteúdo de cada frasco filtrado e feito a leitura em um espectrofotômetro UV/VIS.

A temperatura do teste era ambiente ( $T_a = 28^\circ\text{C}$ ) e os testes foram realizados em triplicata.

#### 4.2.2.4. *Influência da massa inicial de carvão*

Foram realizados testes variando a massa inicial de carvão com o intuito de avaliar a influência da massa de carvão no processo de adsorção.

Estes testes foram feitos pela adição de 50 mL do composto fenólico na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em frascos erlenmeyers de 125 mL com diferentes quantidade de carvão, de 0,15 a 0,65g. Em seguida os frascos foram agitados em 250 rpm e retirados após 12 horas de contato, sendo o conteúdo de cada frasco filtrado e feito a leitura em um espectrofotômetro UV/VIS. A temperatura do teste era ambiente ( $T_a = 28^\circ\text{C}$ ) e os pH's de cada composto: 6,6 fenol; 6,78 hidroquinona, 7,36 p-cresol e 7,5 m-cresol. Os testes foram realizados em triplicata.

A porcentagem do composto removido foi calculada pela seguinte equação:

$$\%removido = \frac{100(C_o - C_e)}{C_o} \quad (39)$$

sendo  $C_o$  a concentração inicial do composto ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  a concentração no equilíbrio do composto ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.2.2.5. Estudo do equilíbrio

A quantidade do composto fenólico adsorvida por massa de carvão no equilíbrio foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (\text{mg de adsorvato/ g de adsorvente}) \quad (39)$$

sendo  $C_o$  a concentração inicial de fenol ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração do composto fenólico no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de carvão (g).

Os dados  $C_o$  e  $V$  são fixos, mas  $C_e$  é obtido a partir dos testes da massa inicial de carvão, e a partir destes valores, calculado  $q_e$  em cada  $C_e$  e  $m$  utilizando a equação (39)

Obtidas as curvas de equilíbrio para cada composto fenólico, os dados foram utilizados para o ajuste das isotermas de adsorção vistas na seção 3.1.4..

#### 4.2.2.6. Testes termodinâmicos

Estes testes foram feitos pela adição de 50 mL do composto fenólico na concentração de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em frascos erlenmeyers de 125 mL com diferentes quantidade de carvão, de 0,15 a 0,65g. Em seguida os frascos foram agitados em 250 rpm e retirados após 12 horas de contato, sendo o conteúdo de cada frasco filtrado e feito a leitura em um espectrofotômetro UV/VIS.

Estes experimentos foram realizados em cinco temperaturas diferentes, 10, 20, 30, 40 e  $50^\circ\text{C}$  (boa faixa de temperatura), e os pH's de cada composto: 6,6 fenol;

6,78 hidroquinona, 7,36 p-cresol e 7,5 m-cresol. Os testes foram realizados em triplicata.

A partir dos dados termodinâmicos obtidos, foram construídas as curvas de equilíbrio (do mesmo modo feito no estudo do equilíbrio) para cada composto em cada uma das temperaturas estudadas. Em seguida, os valores experimentais foram utilizados para a construção das isotermas de adsorção.

#### *4.2.2.7. Análise*

A concentração residual de cada composto na solução após o processo de adsorção foi determinada por espectrofotometria utilizando um espectrofotômetro UV/VIS, UV – 169 PC da marca SHIMADZU. Inicialmente foram determinados os comprimentos de ondas de cada composto, pela varredura da absorbância nos comprimentos de 200 a 300 nm, sendo o comprimento de onda determinado pelo pico nesta varredura. Em seguida, foram construídas as curvas de calibração para cada composto, através da leitura da absorbância em diferentes concentrações (25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200 mg L<sup>-1</sup>). Estes valores de concentrações foram escolhidos para a construção de uma boa curva de calibração.

## 5. Resultado e Discussão

### 5.1. Caracterização do carvão ativado

#### 5.1.1. Caracterização física

Os valores obtidos para a área superficial, volume e área de microporos, tamanho médio dos poros e a porcentagem de cinzas no carvão são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores dos parâmetros da caracterização física do carvão ativado.

Parâmetro	Valor obtido
Área superficial – BET	1181 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Volume de microporos	0,46 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Área de microporos	880 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Tamanho médio do poro	2,5 nm
% de cinzas	5,65 %
Umidade	30%

Khezami et.al [37] estudou a caracterização e produção de carvão ativado a partir de alguns componentes, sendo eles: madeira, celulose, lignina e xilanda. As características físicas destes materiais pode ser visto na Tabela 13.

Tabela 13. Propriedades físicas de alguns carvões.

Parâmetro	Madeira	Celulose	Lignin	Xylan
Área superficial – BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	733	678	514	926
Volume de microporos (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	0,143	0,284	0,214	0,395

#### 5.1.2. Caracterização Química

A determinação da característica básica ou ácida foi determinada pela adsorção de hipoclorito de sódio. A Figura 2 mostra a curva cinética de hipoclorito de sódio residual.

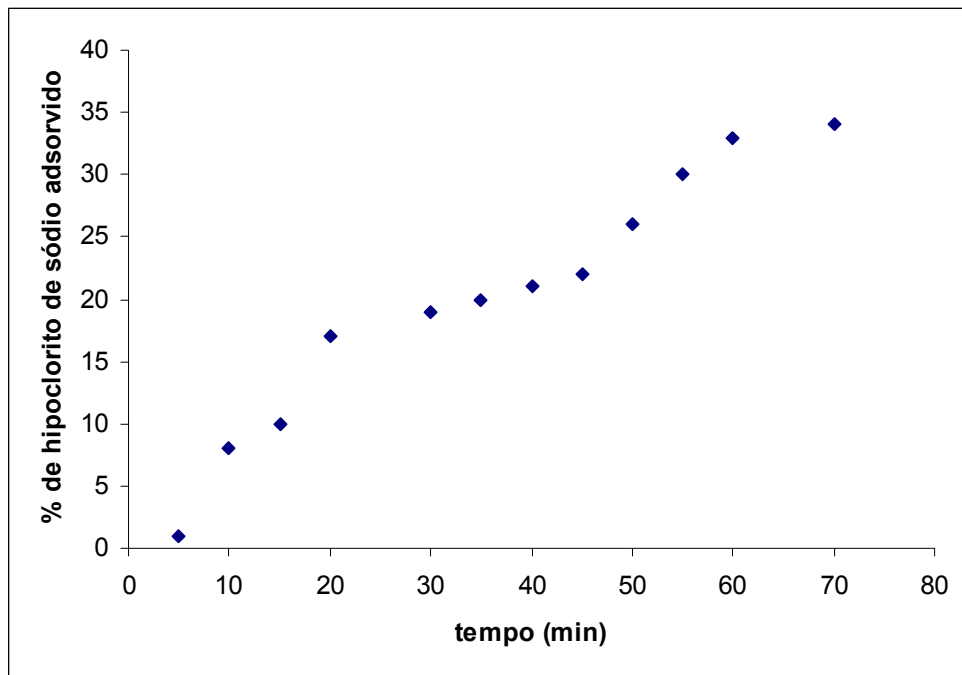


Figura 2. Porcentagem removida de hipoclorito de sódio sobre carvão ativado de endocarpo de coco.

Esta figura foi retirada de Jaguaribe et.al. [43] e mostra que o carvão adsorve hipoclorito na faixa de 30%, o que atribui uma característica básica ao carvão, pois não adsorve bem um composto básico. A porcentagem residual de hipoclorito na solução, foi determinada pela titulação com tiosulfato de sódio.

O  $pH_{pcz}$  foi determinado pelo método de equilíbrio batelada, conforme mencionado no item 4.2.1.4. A Figura 3 mostra a variação do pH final ( $pH_f$ ) com o pH inicial ( $pH_i$ ).

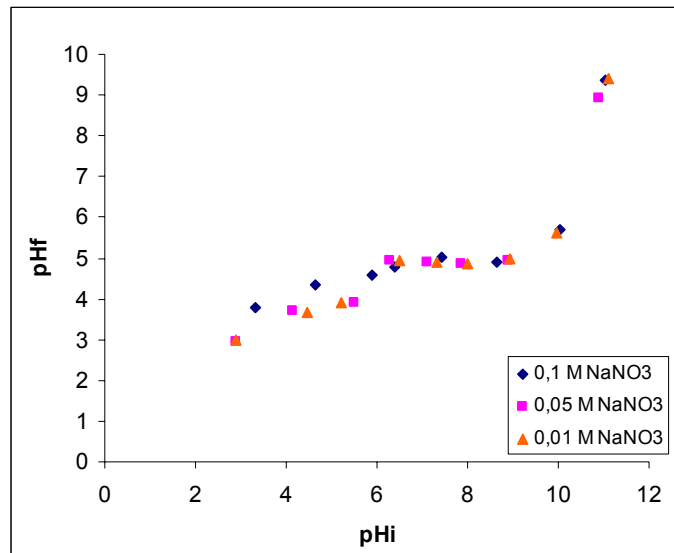


Figura 3. Valores do pH inicial e final da solução de hipoclorito de sódio em diferentes concentrações de  $\text{NaNO}_3$ .

A Figura 3 mostra o mesmo comportamento para as três concentrações de  $\text{NaNO}_3$ , o que indica que o pH não é afetado pelas forças iônicas. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  é obtido pela menor diferença entre as concentrações de  $[\text{H}^+]$  inicial e final. A Tabela 14 mostra os valores de  $\text{pH}_i$  e  $\text{pH}_f$ ,  $[\text{H}^+]$  inicial e final e a diferença entre eles. Além disso, é possível verificar que o  $\text{pH}_f$  da solução sempre aumenta, indicando que há roubo de cargas positivas da solução.

Tabela 14. Valores de  $pH_i$  e  $pH_f$ ,  $[H^+]_i$  e  $[H^+]_f$  e  $[H^+]_i - [H^+]_f$ .

Concentração molar	$pH_i$	$pH_f$	$[H^+]_i$	$[H^+]_f$	$[H^+]_i - [H^+]_f$
0,1 M	4,6	5,9	1,25E-06	2,51E-05	-2,38E-05
	4,8	6,4	3,98E-07	1,58E-05	-1,54E-05
	5,03	7,43	3,71E-08	9,33E-06	-9,29E-06
	4,9	8,65	2,23E-09	1,25E-05	-1,25E-05
	5,7	10,05	8,91E-11	1,99E-06	-1,99E-06
	<b>9,35</b>	<b>11,05</b>	<b>8,91E-12</b>	<b>4,46E-10</b>	<b>-4,37E-10</b>
	4,35	4,63	2,34E-05	4,46E-05	-2,12E-05
	3,8	3,33	4,67E-04	1,58E-04	3,09E-04
0,05 M	4,94	6,3	5,01E-07	1,14E-05	-1,09E-05
	4,9	7,12	7,58E-08	1,25E-05	-1,25E-05
	4,86	7,85	1,41E-08	1,38E-05	-1,37E-05
	4,94	8,88	1,31E-09	1,14E-05	-1,14E-05
	<b>8,93</b>	<b>10,9</b>	<b>1,25E-11</b>	<b>1,17E-09</b>	<b>-1,16E-09</b>
	3,91	5,5	3,16E-06	1,23E-04	-1,19E-04
	3,7	4,15	7,07E-05	1,99E-04	-1,28E-04
	2,96	2,9	1,25E-03	1,09E-04	1,62E-04
0,01 M	4,96	6,5	3,16E-07	1,09E-05	-1,06E-05
	4,92	7,33	4,67E-08	1,20E-05	-1,19E-05
	4,88	8,01	9,77E-09	1,31E-05	-1,31E-05
	4,98	8,92	1,20E-09	1,04E-05	-1,04E-05
	5,6	9,96	1,09E-10	2,51E-06	-2,51E-06
	<b>9,42</b>	<b>11,12</b>	<b>7,58E-12</b>	<b>3,80E-10</b>	<b>-3,72E-10</b>
	3,89	5,2	6,30E-06	1,28E-04	-1,22E-04
	3,68	4,45	3,54E-05	2,08E-04	-1,73E-04
	3	2,9	1,25E-04	1,01E-04	2,58E-04

Os valores de  $pH_f$  encontrados onde a diferença entre  $[H^+]_i - [H^+]_f$  é a menor, para as concentrações molares de 0,1, 0,05 e 0,01, são 9,35, 8,93 e 9,42, respectivamente (Tabela 14) (valores em negrito). A média obtida é de 9,23, o que reforça a característica básica deste carvão.



## 5.2. Adsorção de fenóis

Os valores do comprimento de onda para cada composto e a curva de calibração são mostrados na Tabela 15 e na Figura 4, respectivamente.

Tabela 15. Valores do comprimento de onda para os compostos fenólicos.

Composto	Comprimento de onda (nm)
Fenol	270
p-cresol	277
m-cresol	272
Hidroquinona	290

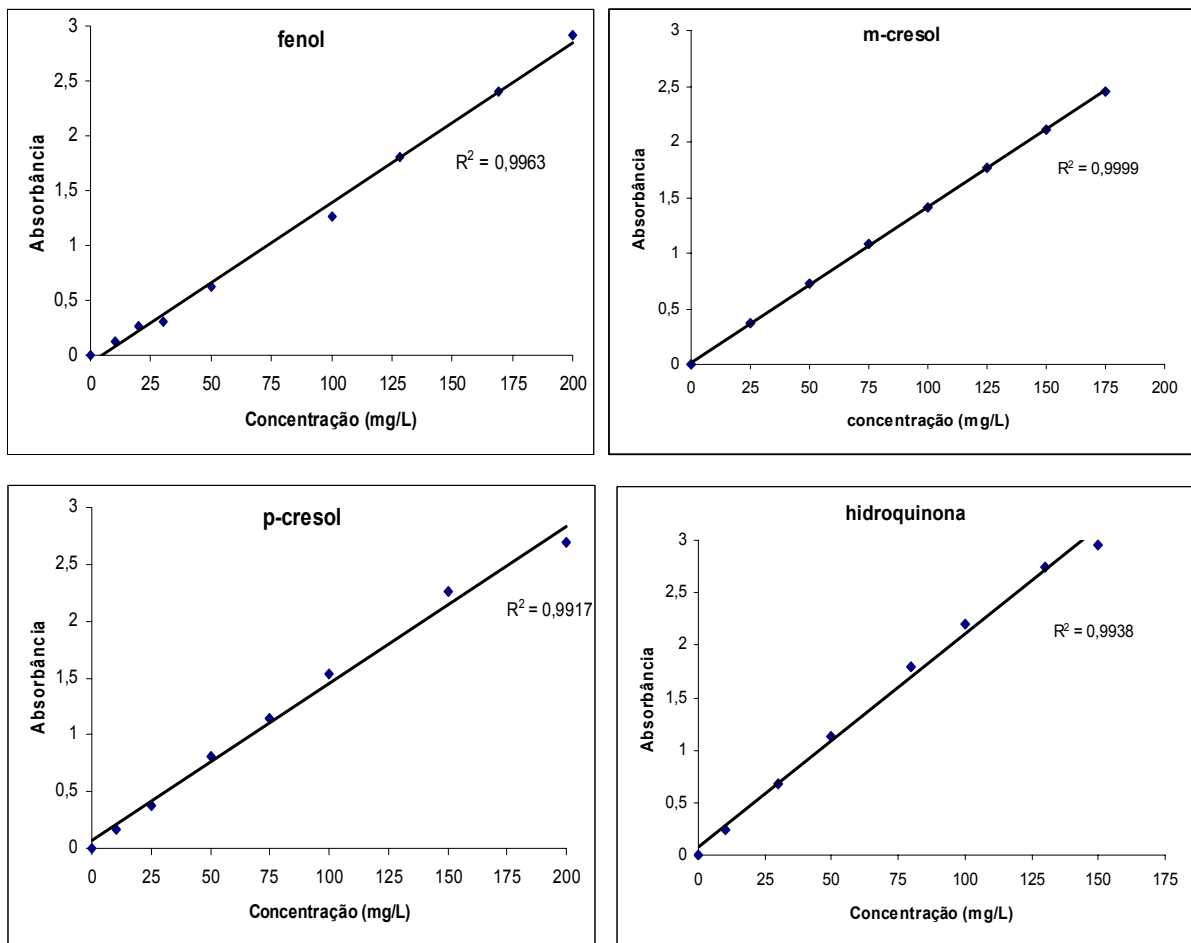


Figura 4. Curvas de calibração para os compostos fenólicos.

As curvas de calibração foram construídas com concentrações de no máximo  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , pois acima destes valores os pontos obtidos apresentavam um desvio de

comportamento, conforme Lei de Beer [49]. Por este motivo que a máxima concentração utilizada nos experimentos foi de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 5.2.1. Cinética de adsorção

O primeiro experimento realizado foi o cinético com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida. A Figura 5 mostra os resultados obtidos para cada composto.

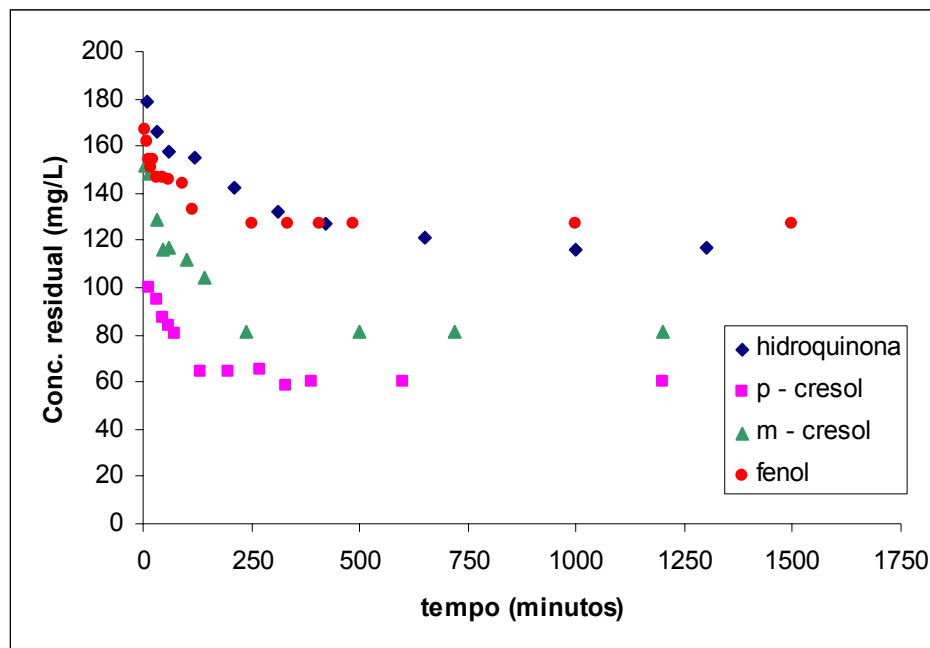


Figura 5. Efeito do tempo de contato na adsorção dos fenóis.  $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; massa de carvão = 0,1g; 250 rpm;  $V_0 = 50 \text{ mL}$ .

A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. 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 [4]. Este efeito pode ser melhor entendido observando a Figura 5. Além disso, o tempo de equilíbrio é na ordem 750 minutos para todos os compostos.

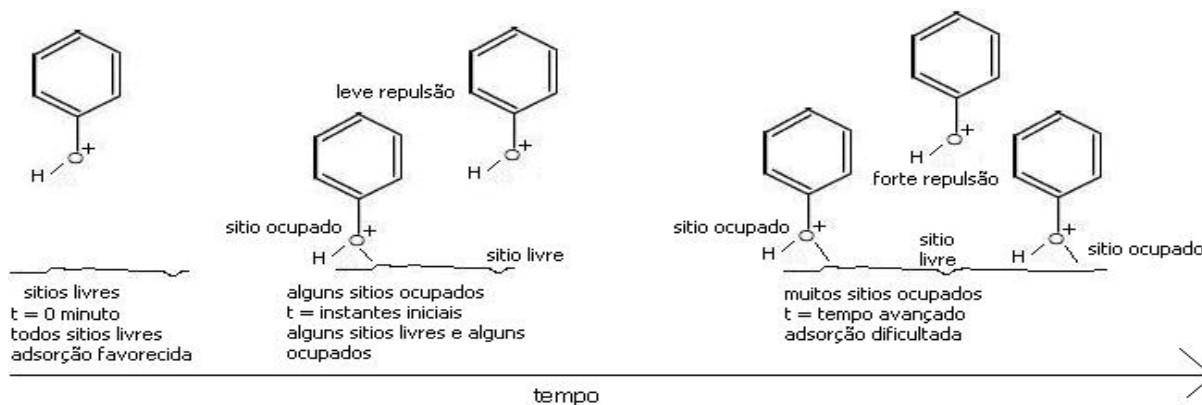


Figura 6. Ilustração do processo de adsorção em relação ao tempo.

Verificando o tempo para atingir o equilíbrio dos quatro compostos, é possível verificar também que a cinética obedece a seguinte ordem: fenol > p – cresol > m – cresol > hidroquinona. Esta ordem se refere à velocidade de adsorção, e não a quantidade adsorvida de cada composto. Este comportamento pode ser explicado baseando – se nos efeitos de repulsão das estruturas (detalhado no parágrafo abaixo da Figura 7). Este mesmo comportamento pode ser observado em Srivastava et.al. [4].

Ayranci e Duman [42] realizaram testes cinéticos com os mesmos compostos e obtiveram a seguinte ordem para a velocidade de adsorção: p–cresol  $\approx$  m–cresol > hidroquinona > fenol. Esta ordem é parecida com a encontrada no trabalho presente, mas difere para a posição do fenol. Esta diferença deve estar relacionada ao fato dos autores realizarem testes cinéticos somente até os 90 minutos de adsorção, o que pode influenciar nos resultados.

Através da ilustração da Figura 7, nota – se que durante o processo de adsorção na superfície do carvão, as repulsões entre as moléculas de fenol são pequenas, pois a única força repulsiva são as hidroxilas que estão sendo adsorvidas. Já os cresóis, além da força repulsiva entre as hidroxilas adsorvidas, há a repulsão causada pelo grupo metila (-CH<sub>3</sub>), sendo maior na posição meta, no caso, o m-cresol, logo a adsorção é mais rápida para o p - cresol. Para a hidroquinona a repulsão é causada pelo grupo hidroxila (-OH) a mais, mesmo estando na posição para, pois o grupo OH possui volume e carga grandes. Neste composto pode haver também a possibilidade de competição entre as hidroxilas para a formação do complexo adsorvido [16]. A Tabela 16 mostra os valores dos parâmetros dos modelos utilizados na modelagem dos dados cinéticos de adsorção.

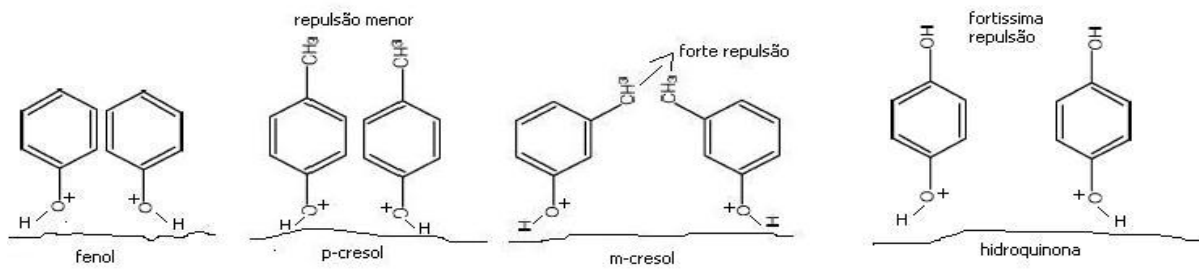


Figura 7. Ilustração da adsorção dos fenóis.

Tabela 16. Constantes dos modelos cinéticos e os valores estatísticos.

Composto	Modelo	Constantes	R <sup>2</sup>	F.O.
Fenol	1ª ordem	$k_F = 0,0642537$	0,8457	50,3871
	2ª ordem	$k_S = 0,0056220$	0,9432	66,1545
	Intra – partícula	$k_{id} = 1,7941$	0,8524	32,6157
		$C = 14,489$		
	Bangham	$\alpha = 0,2093$	0,8966	5,10860
		$k_0 = 0,003070$		
p - cresol	1ª ordem	$k_F = 0,021879$	0,7736	1482,89
	2ª ordem	$k_S = 0,002117$	0,8381	95,2601
	Intra – partícula	$k_{id} = 1,2879$	0,8929	55,6152
		$C = 47,57$		
	Bangham	$\alpha = 0,1142$	0,9524	25,2656
		$k_0 = 0,0092$		
m - cresol	1ª ordem	$k_F = 0,02303$	0,8973	551,8966
	2ª ordem	$k_S = 0,002038$	0,754	571,3329
	Intra – partícula	$k_{id} = 1,5520$	0,8239	269,2837
		$C = 25,742$		
	Bangham	$\alpha = 0,2158$	0,9373	99,5178
		$k_0 = 0,004107$		
hidroquinona	1ª ordem	$k_F = 0,004606$	0,9347	354,5193
	2ª ordem	$k_S = 0,000424$	0,9348	88,6290
	Intrapartícula	$k_{id} = 0,9439$	0,9023	107,4697
		$C = 13$		
	Bangham	$\alpha = 0,2856$	0,9712	191,7038
		$k_0 = 0,001330$		

$k_F$ : L min<sup>-1</sup>;  $k_S$ : g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>;  $k_{id}$ : mg g<sup>-1</sup> min<sup>1/2</sup>;  $C$ : mg g<sup>-1</sup>;  $\alpha$ : adimensional;  $k_0$ : mg L<sup>-1</sup>.

Avaliando os valores obtidos para o fenol, o valor que apresentou o maior  $R^2$  foi o modelo de pseudo–segunda ordem, entretanto, a equação de Bangham apresentou um valor da função objetiva menor. Assim sendo, a etapa da difusão que controla o processo deve ser a difusão nos poros, de acordo com as hipóteses do modelo de Bangham.

Para os cresóis, o modelo que melhor descreveu os dados foi a equação de Bangham. O modelo apresentou as melhores correlações e os menores erros. Deste modo, a difusão deve ser controlada pela difusão nos poros do adsorvente para estes dois componentes.

Para a hidroquinona o modelo de Bangham apresentou um bom  $R^2$ , mas um alto valor da função objetiva. Observando a Tabela 16, os modelos de pseudo–segunda ordem e intrapartícula apresentaram valores da função objetivo menores. De acordo com as hipóteses destes dois modelos, a adsorção da hidroquinona deve ser uma combinação das etapas de difusão, visto que esta é uma molécula com um grupo hidroxila a mais.

Srivastava et.al [4] verificaram que a cinética de adsorção do fenol sobre carvão ativado comercial e preparado foi melhor representado pelo modelo de pseudo – segunda – ordem (Tabela 9).

Ayranci e Duman [42] utilizaram apenas o modelo de primeira ordem para descrever os dados experimentais da cinética de adsorção de p–cresol, m–cresol, p–nitrofenol, fenol e hidroquinona (Tabela 7).

A Figura 8 mostra os valores da quantidade adsorvida ( $q_e$ ) obtidos experimentalmente para cada composto comparando com valores obtidos pelo modelo de Bangham.

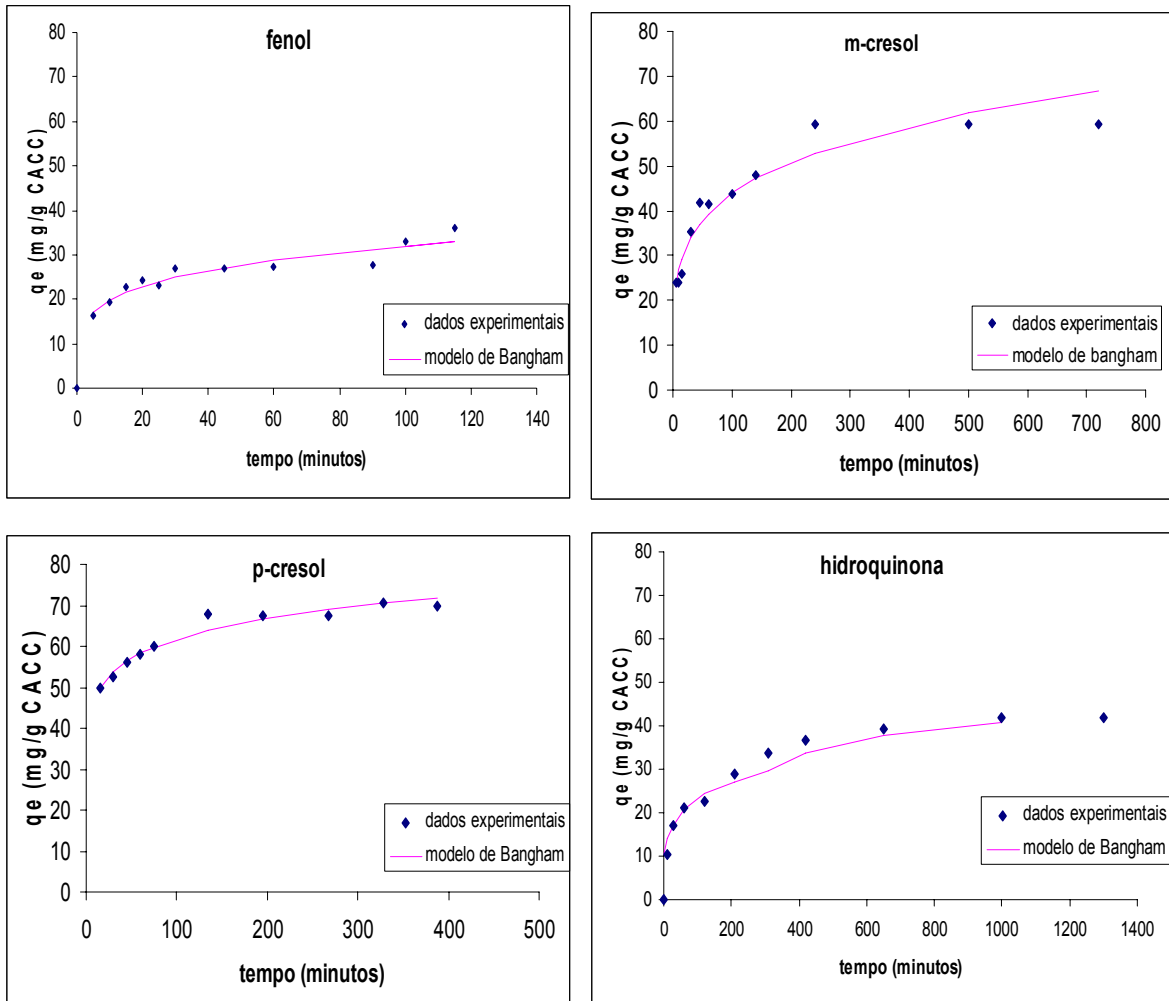


Figura 8. Comparação dos dados experimentais com o modelo de Bangham.

Observando a Figura 8, o modelo de Bangham descreve bem os dados experimentais para o fenol e para o p-cresol. Entretanto, para o m-cresol e para a hidroquinona, o modelo apresenta discrepâncias a partir do instante 250 minutos. Esta discrepância pode estar relacionada com interações entre as moléculas [4]. Estas interações podem ocorrer devido ao grupo metil na posição meta para o m-cresol e ao grupo hidroxila da hidroquinona.

### 5.2.2. Concentração inicial das soluções

A Figura 9 mostra que para todos os compostos há um acréscimo na quantidade adsorvida ( $q_e$ ) com o aumento da concentração inicial da solução. Quando a concentração inicial é maior, aumenta a diferença entre as concentrações dos compostos entre as fases líquida e sólida, e portanto, aumentando a força motriz

à transferência de massa entre as fases. Além disso, para uma mesma massa de carvão, há uma quantidade maior de moléculas disponíveis inicialmente, logo, a tendência é que uma quantidade maior de moléculas seja adsorvida [4].

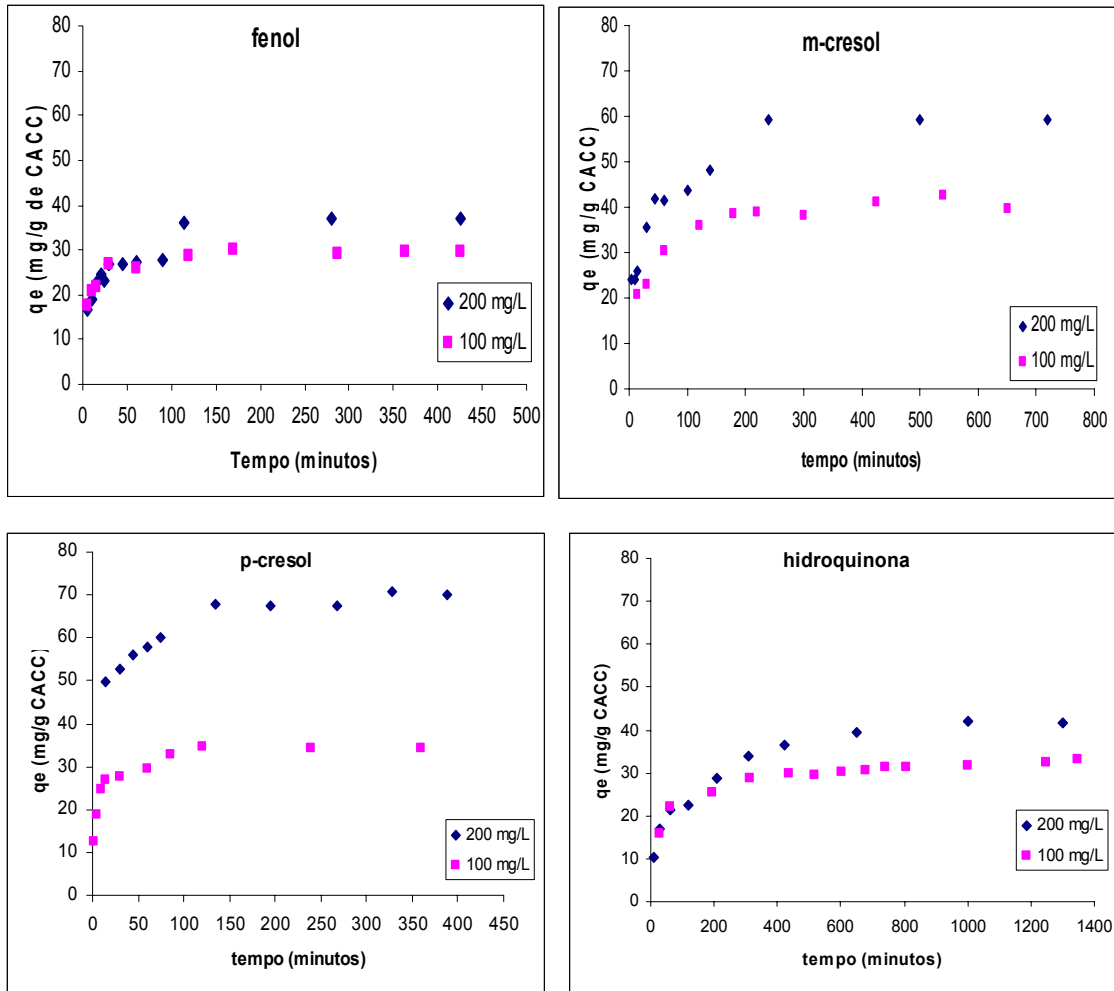


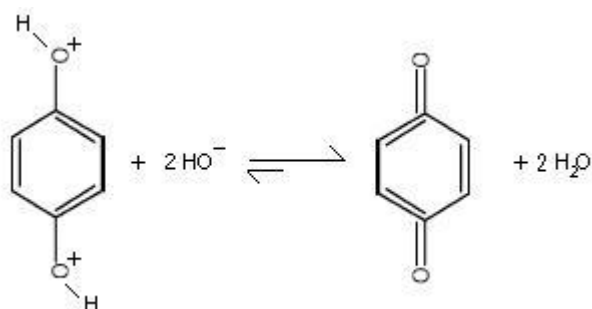
Figura 9. Efeito da concentração inicial das soluções. massa de carvão = 0,1g;  $T_o$  = Temperatura ambiente;  $pH_o$  natural; 250 rpm;  $V_o$  = 50 mL,

O mesmo comportamento para a concentração inicial de fenol pode ser observado em Srivastava et.al. [4].

### 5.2.3. Efeito do pH inicial das soluções

Os resultados apresentados na Figura 10 mostram que há um decréscimo na adsorção com o aumento do pH inicial para o fenol, p-cresol e m-cresol, enquanto que para a hidroquinona há um acréscimo. Na verdade, não pode-se concluir

exatamente se houve um acréscimo na quantidade adsorvida de hidroquinona, sabe-se apenas que a concentração residual diminui com o aumento do pH. A hidroquinona em meios neutros ou ácidos oxida-se a 1,4 benzoquinona lentamente. Entretanto, em meios básicos esta oxidação é muito rápida, conforme reação apresentada pela equação 41. Logo, é impossível concluir se a concentração residual de hidroquinona diminui devido à adsorção, muito provavelmente, a hidroquinona foi oxidada à 1,4 benzoquinona e não adsorvida. [16].



(41)

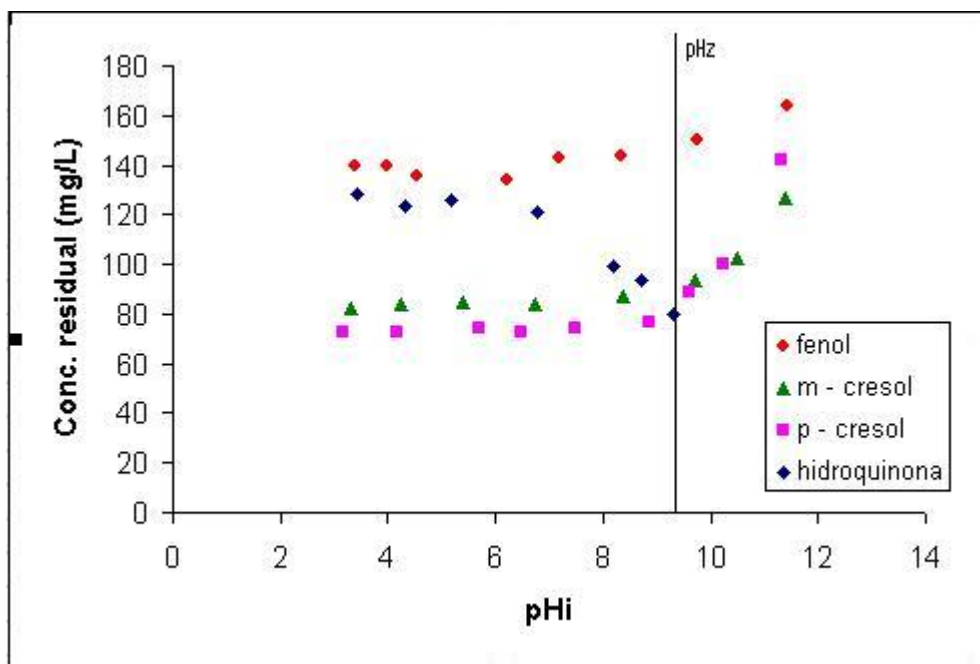


Figura 10. Efeito da influência do pH inicial da solução. massa de carvão = 0,1g;  $T_0$  = Temperatura ambiente;  $C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$ ; 250 rpm;  $V_0 = 50 \text{ mL}$ ,

Para os outros compostos, a concentração residual aumenta em valores de pH acima de 8, ou seja, há um decréscimo na adsorção, enquanto que permanecem praticamente constante abaixo deste valor. O fenol, o p-cresol e o m-cresol



possuem pKa's de 9,89, 10,37 e 10,02 respectivamente. Quando o pH da solução é igual ao pKa do composto, significa que 50% das moléculas estão dissociadas, em valores mais altos de pH's há uma quantidade maior de moléculas dissociadas e em valores menores, mas ainda básicos, uma quantidade menor. Portanto, quando a solução está em meio básico ocorre a dissociação de uma quantidade de moléculas, o que impede a adsorção das mesmas, pois o carvão possui cargas negativas em sua superfície e haverá repulsão com as moléculas negativas dissociadas [4].

O pH inicial da solução é um fator que influencia fortemente na adsorção, pois na superfície do carvão há a presença de grupos funcionais, de cargas positivas ou negativas na superfície do carvão. Dependendo do tipo de ativação e da natureza do carvão, e variando o pH da solução, as cargas podem se dissociar ou então se protonar. O pH da solução afeta as cargas na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, ou seja interfere nos íons presentes [49]. Uma observação comum disto é que a superfície adsorve favoravelmente ânions com baixo pH na presença de  $H^+$ , ao passo que é mais favorável a cátions a altos pH's na presença de  $OH^-$  [46].

Comportamento parecido pode ser observado em Dursun e Kalayci [2], na adsorção de fenol sobre quitina e em Srivastava et. al. [4] na adsorção de fenol sobre carvão ativado comercial e preparado.

#### **5.2.4. Massa de carvão**

A Figura 11 mostra a influência da massa de carvão na quantidade dos fenóis adsorvidos empregados neste trabalho.

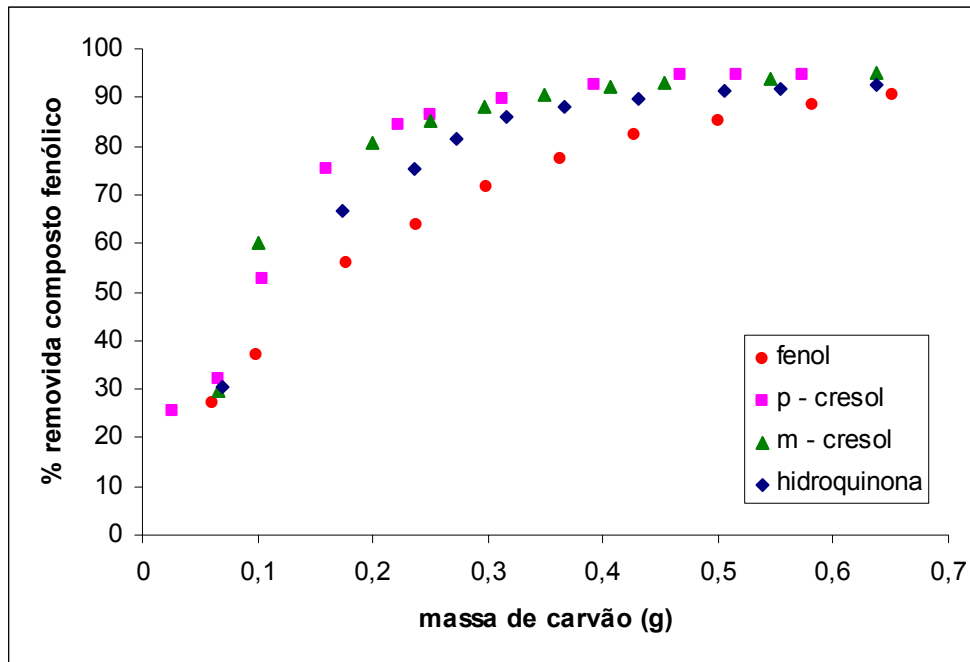


Figura 11. Efeito da massa de carvão.  $T_o$  = Temperatura ambiente;  $C_o$  = 200 mg L<sup>-1</sup> ; 250 rpm;  $V_o$  = 50 mL; pH natural.

A Figura 11 mostra que, no equilíbrio a porcentagem removida é praticamente constante, 90%, acima de 0,5 g para o p-cresol, m-cresol e hidroquinona e 0,7 g para o fenol. Além disso, observa-se que aumentando a massa de carvão no processo de adsorção, a porcentagem adsorvida dos compostos também aumenta até que seja constante. Este efeito ocorre, pois depois de uma determinada quantidade de massa de carvão, é obtido o equilíbrio entre as fases líquida e sólida do composto, ou seja, não haverá mais remoção do composto mesmo aumentando a dosagem de carvão. Enquanto que, diminuindo a massa de carvão, a porcentagem removida cai drasticamente, pois há saturação na superfície do sólido e fortes interações entre os compostos impedindo a adsorção do adsorbato.

Özkaya [3] verificaram que é possível remover 90% de fenol com 0,3g de carvão ativado comercial.

Srivastava et. al. verificaram que acima de 0,4 g de carvão ativado comercial a porcentagem removida de fenol foi praticamente constante e na faixa de 80%, enquanto que para o carvão ativado preparado foi de 90%.

### 5.2.5. Equilíbrio de adsorção

A construção das isotermas de adsorção é de fundamental importância para a escolha de um determinado adsorvente na remoção de certos compostos, e que são obtidas através dos dados experimentais de equilíbrio (concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e a quantidade adsorvida por massa de carvão ( $q_e$ )). Ou seja, para cada de massa de carvão avaliada no teste anterior, foi obtido um valor da concentração residual ( $C_e$ ), e através da equação (39) obtido o valor de  $q_e$  corresponde.

As curvas de equilíbrio para cada composto investigado são mostradas na Figura 12.

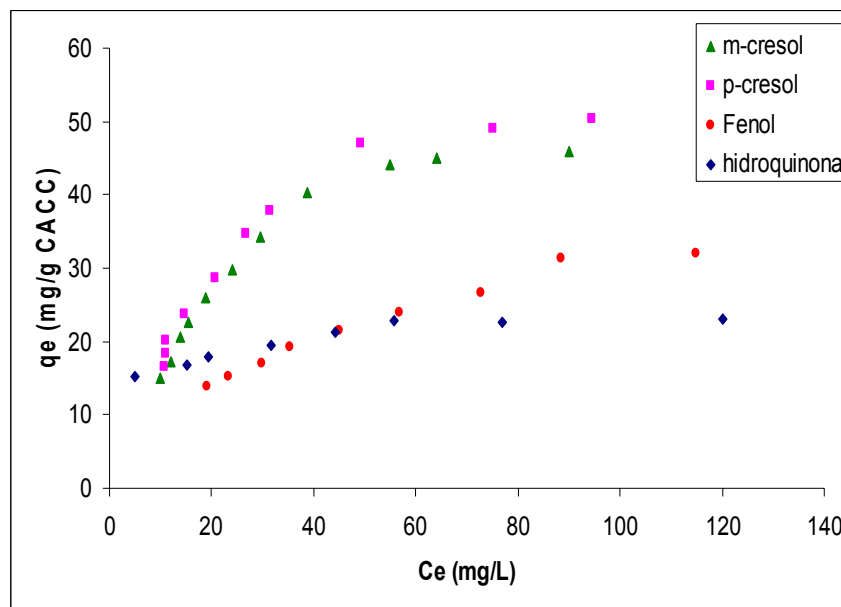


Figura 12. Dados de equilíbrio.  $T_o$  = Temperatura ambiente;  $C_o$  =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; 250 rpm;  $V_o$  = 50 mL; pH natural.

Para uma melhor comparação entre a adsorção dos compostos fenólicos, é mais confiável expressar os resultados em termos de mol, que representa realmente quantas moléculas foram adsorvidas. Estes resultados são mostrados na Figura 13.

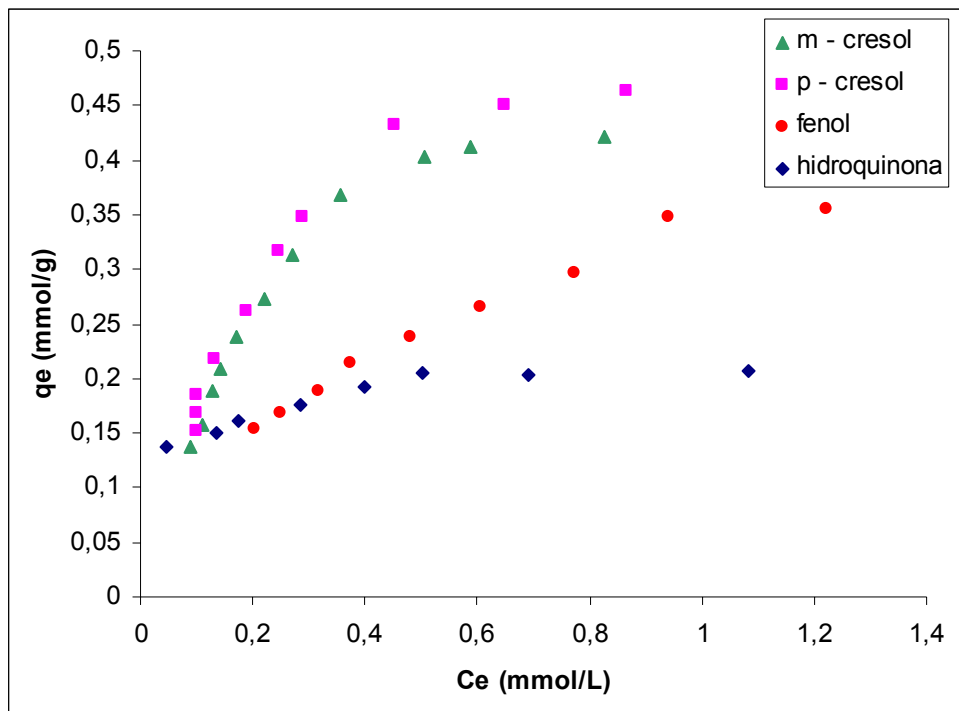


Figura 13. Dados de equilíbrio.  $T_o$  = Temperatura ambiente;  $C_o = 1,83 \text{ mmol L}^{-1}$  (p-cresol e m-cresol),  $2,12 \text{ mmol L}^{-1}$  (fenol) e  $1,80 \text{ mmol L}^{-1}$  (hidroquinona); 250 rpm;  $V_o = 50 \text{ mL}$ ; pH natural.

Inicialmente, estes dados de equilíbrio permitem observar que a ordem de maior adsorção é: p-cresol > m-cresol > fenol > hidroquinona. Sabe-se que o carvão ativado possui ótima habilidade para adsorver compostos orgânicos de baixa massa molecular, como o fenol, e que caso fosse colocado em contato com compostos de massa maior, a quantidade adsorvida deveria ser menor [5]. Entretanto, não é este efeito que é verificado, é justamente o contrário, pois as massas moleculares destes compostos seguem a seguinte ordem: hidroquinona > p-cresol = m-cresol > fenol.

Este comportamento tem explicação semelhante à dada a questão da influência do pH inicial da solução. O composto que possui pKa menor (sendo o pH do meio igual para todos os compostos em cada experimento) será o composto que mais possuirá moléculas dissociadas na solução, e conseqüentemente maior será a repulsão dada pela superfície negativa do carvão. Ou seja, se o pH do meio nos testes era de 7, o composto que possui pKa igual neste valor estará 50% dissociado. Logo, acima deste valor mais de 50% e abaixo menos de 50%. Assim sendo, pode-se concluir que o composto que possui menor pKa, mais próximo

este valor será de 7 e portanto, mais dissociado. Neste caso, p-cresol, m-cresol, hidroquinona e fenol possuem os seguintes  $pK_a$ 's respectivamente:  $10,37 > 10,02 > 9,89 > 9,59$ . Deste modo, a hidroquinona estará mais dissociada que os outros compostos e, portanto sua adsorção será menor.

Esta mesma ordem para a quantidade de adsorção dos compostos foi observada por Ayranci e Duman [42].

Com os dados experimentais apresentados mostrados na Figura 12 é possível comparar as isotermas de adsorção mostradas no ponto 1.4. da Revisão da Literatura. Os valores de cada parâmetro, assim como a correlação e os erros obtidos são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Constantes das isotermas de adsorção e valores estatísticos.

Composto Isoterma	Parâmetros e erros de cada modelo	fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona
Freundlich	$k_F$	2,6231	5,6288	1,3879	3,1834
	n	1,8044	1,9175	2,9977	1,6450
	$R^2$	0,9901	0,9258	0,9871	0,9473
	F.O.	17,372	155,81	6,3791	31,277
Langmuir	$Q_0$	46,967	68,385	89,879	61,851
	$k_L$	0,0191	0,0363	0,0209	0,0243
	$R^2$	0,9911	0,9745	0,9983	0,9862
	F.O.	5,8461	29,801	1,8671	14,179
Redlich – Peterson	$r_e$	682,57	1,8436	1,7456	1,2173
	$p_e$	235,03	0,0038	0,0083	0,0028
	g	0,4751	1,4169	1,2059	1,4331
	$R^2$	0,9971	0,9928	0,9984	0,9888
Toth	F.O.	1,8542	9,0329	1,7214	11,676
	A	8170,7	53,975	67,547	41,911
	B	1,7857	767,40	142,94	2248,1
	D	0,1254	1,9413	1,3499	2,1340
	$R^2$	0,9967	0,9907	0,9984	0,9898
Temkin	F.O.	2,1178	11,708	1,6861	10,471
	$B_1$	6,4323	767,40	10,443	8,8723
	$k_L^0$	0,6807	1,9413	0,6684	0,6301
	$R^2$	0,7293	0,8449	0,8835	0,6414
	F.O.	48,358	121,90	102,43	95,487

$k_F$ :  $(\text{mg g}^{-1}) \cdot (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ; n: adimensional;  $Q_0$ :  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_L$ :  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $r_e$ :  $\text{L g}^{-1}$ ;  $p_e$ :  $(\text{L mg}^{-1})^g$ ; g: adimensional; A:  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $B$ :  $(\text{mg L}^{-1})^D$ ; D: adimensional;  $B_1$ : adimensional;  $k_L^0$ :  $\text{L mg}^{-1}$ .

Os valores apresentados na Tabela 17, mostram que para o fenol, a ordem das isotermas em relação a melhor descrição dos dados experimentais foi a seguinte : Redlich – Peterson > Toth > Langmuir > Freundlich > Tempkin. Redlich–Peterson e Toth apresentaram altas correlações e baixas valores de função objetivo, entretanto, na determinação dos parâmetros, os intervalos de confiança obtidos pelo método dos mínimos quadrados foram altos, o que induz que estes valores não são estatisticamente confiáveis.

Para os cresóis, a ordem das isotermas foi a mesma do que para o fenol. Porém, as funções objetivas obtidas para o p-cresol foram maiores do que para o m-cresol. Além disso, os ajustes apresentaram também bons resultados para o m-cresol.

Para a hidroquinona, o modelo de Toth descreveu melhor os dados experimentais do que Redlich-Peterson. Apesar de que este modelo também tenha apresentado bons resultados.

É possível verificar que o modelo de Temkin não apresentou bons resultados para nenhum composto, o que indica que estes compostos parecem ter pouca interação lateral durante o processo de adsorção.

A Figura 14 a seguir mostra os dados experimentais de cada composto comparado com a isoterma que melhor descreveu os dados para o fenol, p-cresol e m-cresol e que apresentou bons resultados para a hidroquinona, a equação de Redlich-Peterson.

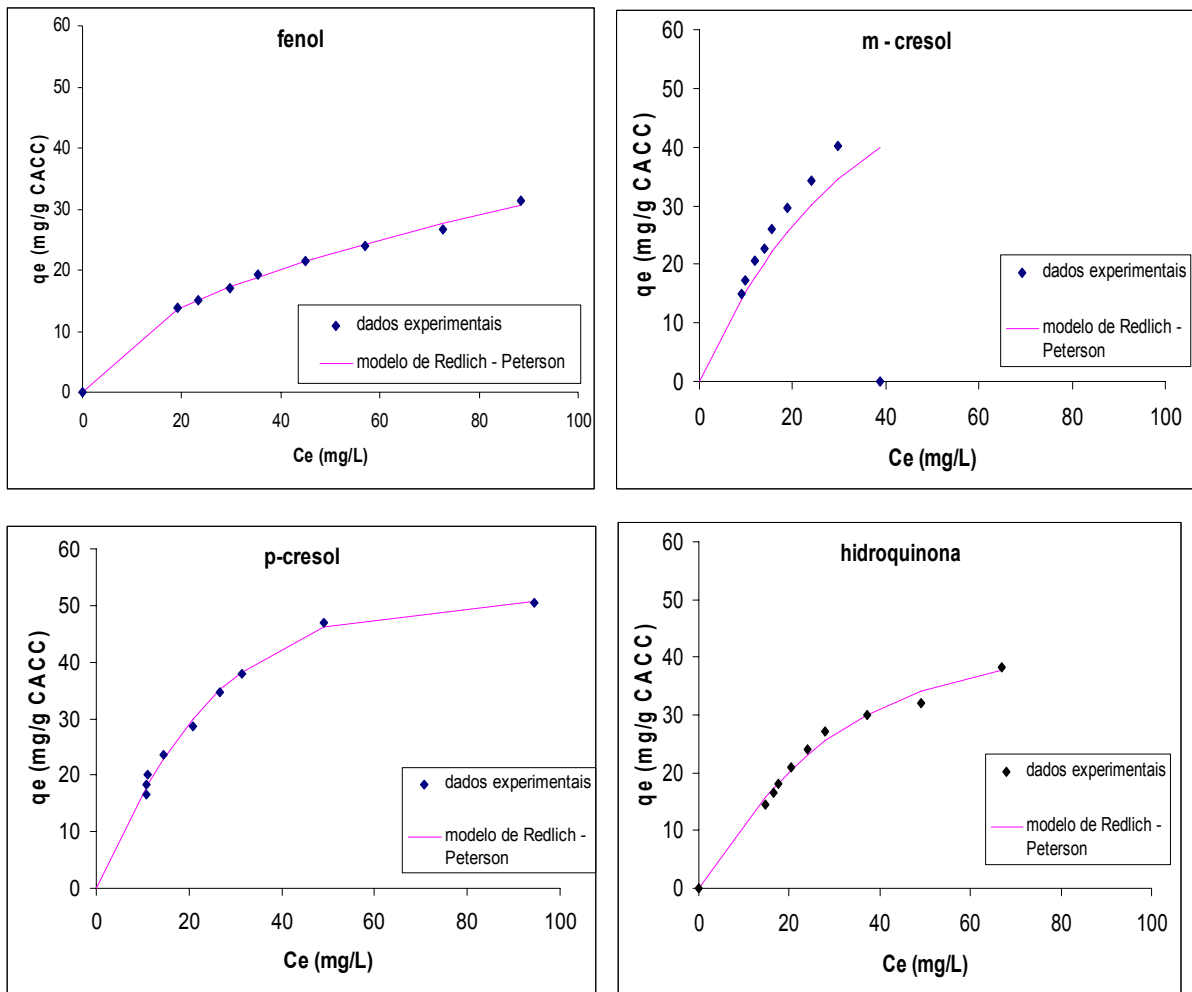


Figura 14. Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Redlich–Peterson.

O modelo de Redlich–Peterson apresentou os melhores resultados por ser um modelo que considera adsorção em sólidos heterogêneos, além de possuir 3 parâmetros. Este modelo também apresentou bons resultados no trabalho de Srivastava et.al. [4] e em Özkaya [3]. Os valores obtidos por estes autores são apresentados nas Tabelas 9 e 11 respectivamente.

### 5.2.6. Efeito da temperatura da solução

Quando a temperatura de uma solução é aumentada, as moléculas adquirem maior energia e conseqüentemente maior mobilidade, o que dificulta a formação do complexo adsorvido. Este efeito pode ser observado na Figura 15.



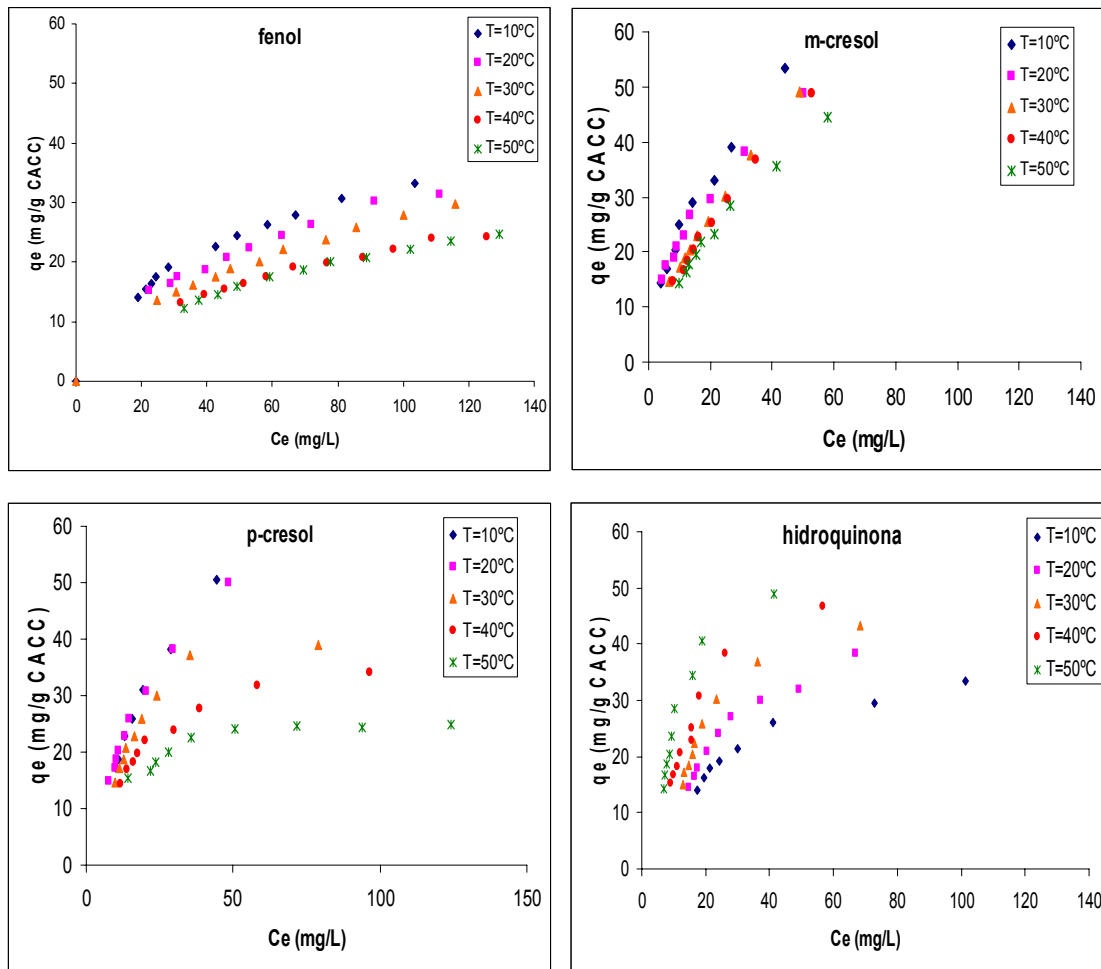


Figura 15. Efeito da temperatura da solução no processo de adsorção.

Observando os efeitos da temperatura para os compostos: fenol, p-cresol e m-cresol é possível verificar que a adsorção é favorecida com a diminuição da temperatura. De um modo geral, diminuindo a temperatura da solução, as moléculas do composto perdem energia e consequentemente perdem mobilidade, e deste modo a formação do complexo adsorvido é favorecido [47].

Este mesmo comportamento foi observado por Al-Ashed, Banat e Abu-Aitah [47] na adsorção de fenol sobre bentonita ativada e em Leitão e Serrão [48].

Entretanto, não é o que ocorre com a hidroquinona. O efeito é o contrário ao observado para os outros compostos, ou seja, a adsorção é favorecida com o aumento da temperatura. Este efeito por ser atribuído ao tamanho e peso da molécula de hidroquinona e ao fato da sua oxidação à 1,4 benzoquinona. No estudo da cinética de adsorção, concluiu-se que a adsorção era controlada pela difusão, e

assim sendo, o aumento da temperatura da solução aumenta a mobilidade das moléculas e portanto facilita a difusão da hidroquinona no adsorvente.

#### *5.2.6.1. Ajuste dos dados de equilíbrio*

Os dados experimentais de equilíbrio para cada temperatura foram ajustados pelos modelos de Redlich–Peterson, Toth, Langmuir, Freundlich e Temkin. As Tabelas 18, 19, 20, 21 e 22 mostram os valores dos parâmetros de cada modelo em todas as temperaturas, além dos valores de  $R^2$  e F.O.

Tabela 18. Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de 10°C.

Isoterma	Composto	Parâmetros de cada modelo				
		fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona	
Freundlich	$K_F$	3,74602	3,6899	6,5092	4,9217	
	n	2,10107	1,4404	1,8157	2,3824	
	$R^2$	0,9961	0,9920	0,9943	0,9795	
	F.O.	3,3924	13,748	10,880	15,365	
Langmuir	$Q_0$	48,924	109,11	76,397	43,730	
	$k_L$	0,0211	0,0193	0,0437	0,0313	
	$R^2$	0,9943	0,9968	0,9796	0,9926	
	F.O.	6,5645	5,4417	41,335	5,5368	
Redlich – Peterson	$r_e$	1,4687	1,9300	7,7561	1,1076	
	$p_e$	0,0832	0,0053	0,6072	0,0084	
	g	0,8098	1,2892	0,5884	1,2268	
	$R^2$	0,9986	0,9972	0,9920	0,9943	
	F.O.	1,2255	4,7614	15,227	4,2802	
Toth	A	70,385	78,823	323,77	35,604	
	B	8,9354	198,03	3,3242	519,95	
	D	0,5958	1,4214	0,3470	1,7436	
	$R^2$	0,9985	0,9973	0,9910	0,9951	
	F.O.	1,2685	4,6127	17,392	3,6468	
Temkin	$B_1$	7,1642	12,654	13,202	7,1840	
	$k_T$	0,6036	0,5733	0,7264	0,6877	
	$R^2$	0,7713	0,7785	0,9072	0,8416	
	F.O.	53,424	188,93	90,322	37,807	

$k_F$ :  $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ; n: adimensional;  $Q_0$ :  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_L$ :  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $r_e$ :  $\text{L g}^{-1}$ ;  $p_e$ :  $(\text{L mg}^{-1})^g$ ; g: adimensional; A:  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $(\text{mg L}^{-1})^D$ ; D: adimensional;  $B_1$ : adimensional;  $k_T^0$ :  $\text{L mg}^{-1}$ .

Observando a Tabela 18, para o composto fenol, a ordem das isotermas em relação a melhor descrição dos dados experimentais é: Redlich–Peterson > Toth > Langmuir > Freundlich > Temkin. Redlich – Peterson e Toth apresentaram altas correlações e baixas funções objetivas.

Para o p – cresol Toth descreveu melhor os dados do que Redlich–Peterson, ao contrário do que para o m–cresol, em que o melhor modelo foi Freundlich. De um

modo geral, o ajuste de todos os dados para este composto apresentou altos valores de correlação.

Assim como para o p-cresol, a hidroquinona apresentou os mesmos resultados, sendo o modelo de Toth a isoterma que melhor descreveu os dados.

Tabela 19. Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de 20°C.

Composto Isoterma	Parâmetros de cada modelo	fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona
Freundlich	$k_F$	3,4370	4,5673	7,1188	3,8772
	n	2,1105	1,6079	2,0429	1,8146
	$R^2$	0,9948	0,9922	0,9967	0,9813
	F.O.	4,0321	12,964	5,0450	19,069
Langmuir	$Q_0$	43,788	88,302	63,370	61,851
	$k_L$	0,0214	0,0266	0,0537	0,0243
	$R^2$	0,9831	0,9973	0,9839	0,9893
	F.O.	13,653	4,5432	27,375	10,886
Redlich – Peterson	$r_e$	2,5241	2,3468	12,120	1,2173
	$p_e$	0,3886	0,0259	1,1551	0,0028
	g	0,6369	1,0054	0,5891	1,4331
	$R^2$	0,9930	0,9973	0,9955	0,9904
	F.O.	5,4851	4,5428	6,7870	9,8675
Toth	A	232,33	85,591	304,26	43,217
	B	2,6525	41,988	2,2596	1164,0
	D	0,2744	1,0356	0,2921	1,9490
	$R^2$	0,9929	0,9973	0,9946	0,9913
	F.O.	5,5718	4,5335	8,6558	8,9647
Temkin	$B_1$	6,5449	12,528	11,826	8,8723
	$k_T$	0,6293	0,5783	0,7636	0,6301
	$R^2$	0,7323	0,8269	0,9358	0,7705
	F.O.	53,808	137,34	58,961	67,729

$k_F$ :  $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ; n: adimensional;  $Q_0$ :  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_L$ :  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $r_e$ :  $\text{L g}^{-1}$ ;  $p_e$ :  $(\text{L mg}^{-1})^g$ ; g: adimensional; A:  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $(\text{mg L}^{-1})^D$ ; D: adimensional;  $B_1$ : adimensional;  $k_T^0$ :  $\text{L mg}^{-1}$ .

Na temperatura de 20°C e para o composto fenol, o melhor modelo foi a isoterma de Freundlich que apresentou a maior correlação e a menor função objetivo.

Para o p-cresol, Redlich–Peterson, Toth e Langmuir apresentaram as mesmas correlações, mas o modelo de Redlich–Peterson apresentou a menor correlação.

Para o m-cresol, assim como o fenol, o modelo que melhor descreveu os dados foi o modelo de Freundlich.

Para a hidroquinona, apresentou melhor ajuste o modelo de Toth.

Tabela 20. Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de 30°C.

Composto Isoterma	Parâmetros de cada modelo	fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona
Freundlich	$k_F$	2,5398	7,4113	3,6523	4,9559
	$n$	1,9275	2,4951	1,5032	1,8934
	$R^2$	0,9988	0,9201	0,9988	0,9568
	F.O.	0,7904	92,763	1,8194	54,812
Langmuir	$Q_0$	43,443	52,543	97,187	68,470
	$k_L$	0,0166	0,0480	0,0196	0,0283
	$R^2$	0,9928	0,9489	0,9945	0,9793
	F.O.	4,8707	35,892	9,2314	25,935
Redlich – Peterson	$r_e$	2,4389	1,6088	2,9874	1,3877
	$p_e$	0,5815	0,0009	0,2122	0,0001
	$g$	0,5641	1,7802	0,5801	2,0703
	$R^2$	0,9985	0,9992	0,9977	0,9937
Toth	F.O.	1,0059	0,9083	3,7532	8,1342
	$A$	336,57	39,595	1556,1	46,694
	$B$	3,1956	57446	4,7987	5702,1
	$D$	0,2653	3,3541	0,2780	2,4712
	$R^2$	0,9982	0,9975	0,9979	0,9939
Temkin	F.O.	1,2044	2,9938	3,3651	7,6459
	$B_1$	6,0100	9,7208	11,616	10,391
	$k_T$	0,6206	0,7061	0,5885	0,5966
	$R^2$	0,5108	0,8714	0,7701	0,7745
	F.O.	102,28	77,185	170,19	101,07

$k_F$ : (mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>;  $n$ : adimensional;  $Q_0$ : mg g<sup>-1</sup>;  $k_L$ : L mg<sup>-1</sup>;  $r_e$ : L g<sup>-1</sup>;  $p_e$ : (L mg<sup>-1</sup>)<sup>g</sup>;  $g$ : adimensional;  $A$ : mg g<sup>-1</sup>; (mg L<sup>-1</sup>)<sup>D</sup>;  $D$ : adimensional;  $B_1$ : adimensional;  $k_T$ : L mg<sup>-1</sup>.

De acordo com a Tabela 20, para o fenol o Redlich–Peterson apresentou o melhor ajuste, porém os valores da correlação e função objetiva foram muitos próximos aos modelos de Freundlich e Toth.

O p–cresol teve os dados experimentais melhor descrito pelo modelo de Redlich–Peterson, e também por Toth. Os outros modelos não apresentaram bons ajustes, com correlações abaixo de 0,95 e altos valores da função objetiva.

Para o m-cresol, a isoterma que melhor descreveu os dados foi Freundlich, com a maior correlação e a menor função objetiva. Os modelos de Toth e Redlich-Peterson também apresentaram bons resultados, mas funções objetivas maiores.

Para a hidroquinona, Redlich-Peterson e Toth foram os modelos que melhor descreveram os dados. Assim como para o p-cresol, as outras isotermas não apresentaram bons resultados.

Tabela 21. Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de 40°C.

Composto	Parâmetros de cada modelo	fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona
		fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona
Isoterma					
Freundlich	$k_F$	2,7430	6,8757	3,3381	5,4085
	$n$	2,1934	2,7563	1,4798	1,8218
	$R^2$	0,9974	0,9742	0,9990	0,9497
	F.O.	1,1719	22,377	1,5325	73,547
Langmuir	$Q_0$	35,341	41,796	99,779	75,3578
	$k_L$	0,1741	0,0493	0,0174	0,0319
	$R^2$	0,9967	0,9948	0,9970	0,9738
	F.O.	1,5016	4,4744	4,8577	38,057
Redlich – Peterson	$r_e$	1,1861	1,8650	5,1261	1,6649
	$p_e$	0,1618	0,0323	0,8633	0,00002
	$g$	0,7118	1,0682	0,4202	2,7076
	$R^2$	0,9984	0,9958	0,9990	0,9897
	F.O.	0,9795	3,6301	1,5687	14,635
Toth	$A$	182,43	39,035	947,70	49,587
	$B$	2,6137	40,745	6,0974	12579
	$D$	0,2689	1,1987	0,3282	2,8177
	$R^2$	0,9978	0,9963	0,9988	0,9912
	F.O.	0,9908	3,6463	1,8938	13,076
Temkin	$B_1$	4,9277	7,7758	11,372	11,797
	$k_T$	0,7167	0,7724	0,5592	0,5967
	$R^2$	0,6422	0,9511	0,7569	0,7758
	F.O.	26,081	20,150	178,26	124,42

$k_F$ :  $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ;  $n$ : adimensional;  $Q_0$ :  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $k_L$ :  $\text{L mg}^{-1}$ ;  $r_e$ :  $\text{L g}^{-1}$ ;  $p_e$ :  $(\text{L mg}^{-1})^g$ ;  $g$ : adimensional;  $A$ :  $\text{mg g}^{-1}$ ;  $(\text{mg L}^{-1})^D$ ;  $D$ : adimensional;  $B_1$ : adimensional;  $k_T^0$ :  $\text{L mg}^{-1}$ .

Observando a Tabela 21, a isoterma que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrio para o fenol foi o modelo de Redlich–Peterson, seguido de Toth, Freundlich, Langmuir e Temkin respectivamente.

Para o p–cresol, Toth apresentou uma melhor correlação, porém Redlich–Peterson obteve uma menor função objetiva. Para este composto Langmuir apresentou resultados melhor que Freundlich, e Temkin correlação na ordem de 0,95, mas uma função objetiva alta.

Para o m–cresol, Freundlich e Redlich–Peterson obtiveram a mesma correlação, mas Freundlich a menor variância, seguidos por Toth, Langmuir e Temkin.

A hidroquinona teve seus dados melhor descritos pelo modelo de Toth. Para este composto, todos os outros modelos apresentaram correlações abaixo de 0,98 e altas funções objetivas.



Tabela 22. Parâmetros das isotermas e valores estatísticos na temperatura de 50°C.

Composto	Parâmetros de cada modelo	fenol	p – cresol	m – cresol	hidroquinona
Freundlich	$k_F$	2,3156	9,5602	3,5709	6,6705
	$n$	2,0414	4,7113	1,6091	1,8055
	$R^2$	0,9976	0,9669	0,9976	0,9376
	F.O.	1,1207	17,823	3,1360	105,06
Langmuir	$Q_0$	37,177	28,337	78,535	79,533
	$k_L$	0,0149	0,0820	0,0214	0,0437
	$R^2$	0,9990	0,9869	0,9956	0,9665
	F.O.	0,4719	6,9696	5,9324	55,458
Redlich – Peterson	$r_e$	0,6678	1,4755	4,0506	2,4676
	$p_e$	0,0386	0,0191	0,5451	0,0001
	$g$	0,8579	1,2046	0,5088	2,4653
	$R^2$	0,9992	0,9924	0,9976	0,9880
Toth	F.O.	0,3510	4,0440	3,0330	21,222
	$A$	48,202	25,831	1648,9	50,763
	$B$	20,148	196,18	3,6242	15310
	$D$	0,7167	1,7592	0,2388	3,1989
	$R^2$	0,9992	0,9908	0,9977	0,9882
Temkin	F.O.	0,3607	4,9517	3,0956	20,084
	$B_1$	4,9498	5,4782	10,352	13,959
	$k_T$	0,6579	1,1569	0,5678	0,6349
	$R^2$	0,5923	0,9391	0,8026	0,8523
	F.O.	36,110	15,988	119,43	104,32

$k_F$ : (mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>;  $n$ : adimensional;  $Q_0$ : mg g<sup>-1</sup>;  $k_L$ : L mg<sup>-1</sup>;  $r_e$ : L g<sup>-1</sup>;  $p_e$ : (L mg<sup>-1</sup>)<sup>g</sup>;  $g$ : adimensional;  $A$ : mg g<sup>-1</sup>; (mg L<sup>-1</sup>)<sup>D</sup>;  $D$ : adimensional;  $B_1$ : adimensional;  $k_T$ : L mg<sup>-1</sup>.

Para a temperatura de 50°C, o fenol teve seus dados melhor descrito pelo modelo de Redlich–Peterson, e por Toth que apresentou a mesma correlação, mas uma maior função objetiva. Langmuir e Freundlich também apresentaram boas correlações e baixas funções objetivas, menos Temkin.

Assim como o fenol, o p–cresol teve seus dados melhor descrito pelo modelo de Redlich–Peterson, seguido de Toth. Neste composto o modelo de Temkin apresentou função objetiva maior do que a isoterma de Freundlich.

Para o m-cresol, Toth apresentou maior correlação, mas Redlich – Peterson uma menor função objetiva dos dados. Freundlich e Langmuir também obtiveram altas correlações e baixas funções objetivas.

Para a hidroquinona, Redlich–Peterson obteve a menor função objetiva, entretanto para este composto todos os modelos apresentaram correlações abaixo de 0,98 e funções objetivas maiores do que para as outras temperaturas.

Analisando as Tabelas 18, 19, 20, 21 e 22, é possível verificar que para o modelo de Langmuir, aumentando a temperatura, o valor  $Q_0$  (associado à máxima adsorção) de um modo geral diminui. Esse fato é verdadeiro, visto que com o aumento da temperatura, a adsorção é desfavorecida.

É possível observar também que, aumentando a temperatura, melhoraram os resultados obtidos pelo modelo de Temkin. Este fato pode estar associado à questão do aumento da mobilidade das moléculas e conseqüente maiores interações laterais (consideração do modelo).

De um modo geral, os dados de p-cresol e fenol são melhores descritos pelo modelo de Redlich–Peterson, m-cresol pelo modelo de Freundlich e a hidroquinona por Toth. Todos esses modelos consideram uma superfície altamente heterogênea.

#### 5.2.6.2. Cálculo das grandezas termodinâmicas

As grandezas termodinâmicas foram determinadas indiretamente utilizando as equações (36), (37) e (38).

A Tabela 23 mostra os valores da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para cada composto fenólico.

Tabela 23. Grandezas termodinâmicas da adsorção de cada um dos fenóis.

Composto adsorvido	$\Delta H^{\circ}_{ads,0}$ (kJ/kg)	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (kJ/kg K)	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (kJ/kg)				
			10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
Fenol	-180,634	-0,562	-21,414	-15,791	-10,168	-4,544	-1,078
p - cresol	-80,066	-0,222	-17,196	-14,975	-12,755	-10,535	-8,314
m – cresol	-151,825	-0,369	-47,160	-43,464	-39,767	-36,071	-32,375
hidroquinona	129,653	0,459	-0,3887	-4,9814	-9,5741	-14,166	-18,759

Os valores de  $\Delta H_{ads,0}^{\circ}$  do fenol, p-cresol e m-cresol são negativos, o que indica que o processo de adsorção destes compostos é exotérmico, ou seja, há liberação de calor no meio (Tabela 23). Verifica-se também que os valores de  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  destes compostos são negativos, o que indica que há um decréscimo na interface sólido/fluido com o aumento da temperatura, ou seja, a cobertura da superfície do adsorvente com as moléculas do soluto tende a diminuir. Em relação à hidroquinona, o valor de  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  é positivo, indicando que o processo de adsorção deste composto é endotérmico, ou seja, há a absorção de calor do meio. O valor de  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  também é positivo, logo, conclui-se que há um aumento na interface sólido/fluido com o aumento da temperatura.

Quanto à  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , os valores de todos os compostos em todas as temperaturas são negativos, concluindo-se que o processo de adsorção é espontâneo. Este mesmo resultado foi observado por Dursun e Kalayci [2] e os valores de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  obtidos pelos autores são mostrados na Tabela 4. Além disso, novamente analisando  $\Delta G_{ads}^{\circ}$ , os valores obtidos na temperatura de 10°C e 20°C seguiram a seguinte ordem m-cresol > fenol > p-cresol. Após a temperatura de 30°C esta ordem se inverte: m-cresol > p-cresol > fenol. Este fato pode estar associado aos radicais ligados em cada um dos compostos [16].

#### 5.2.6.3. Determinação da heterogeneidade da superfície do carvão ativado

Sendo a superfície de um carvão ativado heterogênea, ou seja, diferentes tipos de sítios ativos na superfície do sólido, o calor liberado pelo processo de adsorção deve diminuir com o aumento da quantidade adsorvida.

O  $\Delta H_{ads,a}$  pode ser obtido pela reta de  $\ln C_e$  em função de  $1/T$  em diferentes quantidades de p-cresol adsorvido ( $q_e$  fixo), conforme mostra a Figura 16, e os valores de  $\Delta H_{ads,a}$  para cada  $q_e$  na Tabela 26. A concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), com a quantidade de p - cresol adsorvida constante ( $q_e = 10,15,20,25,30 \text{ mg g}^{-1}$  de carvão), é obtida a partir das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas. Os valores utilizados e calculados na construção da Figura 15 são mostrados na Tabela 24 a seguir.

Tabela 24. Valores utilizados na construção da Figura 15.

$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	T °C	1/T (T em Kelvin)	$C_e$ (mg L <sup>-1</sup> )	ln $C_e$
10	10	0,003506	5,20	1,64
	20	0,003411	4,80	1,56
	30	0,003298	4,89	1,58
	40	0,003193	6,37	1,85
	50	0,003094	6,60	1,89
15	10	0,003506	8,22	2,10
	20	0,003411	7,69	2,04
	30	0,003298	8,31	2,11
	40	0,003193	11,35	2,42
	50	0,003094	13,71	2,61
20	10	0,003506	11,58	2,44
	20	0,003411	11,01	2,39
	30	0,003298	12,79	2,54
	40	0,003193	18,61	2,92
	50	0,003094	29,25	3,37
25	10	0,003506	15,33	2,73
	20	0,003411	14,84	2,69
	30	0,003298	18,89	2,93
	40	0,003193	30,19	3,40
	50	0,003094	91,36	4,51
30	10	0,003506	19,56	2,97
	20	0,003411	19,34	2,96
	30	0,003298	27,70	3,32
	40	0,003193	51,58	3,94
	50	0,003094	150	5,01

Os valores de  $q_e$  foram escolhidos aleatoriamente e então fixados. Para cada  $q_e$ , foi calculado a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) correspondente, utilizando o modelo de Redlich–Peterson, em cada uma das 5 temperaturas.

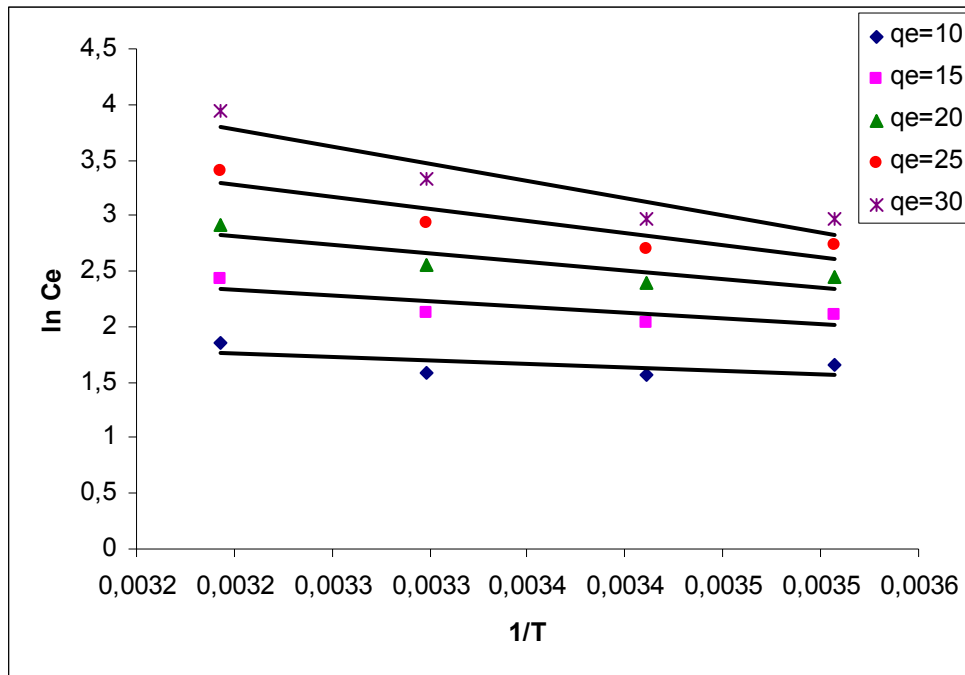


Figura 15. Retas de  $\ln C_e$  em função de  $1/T$  para obtenção de  $\Delta H_{ads,a}$ .

Tabela 25. Equações das retas obtidas na Figura 16.

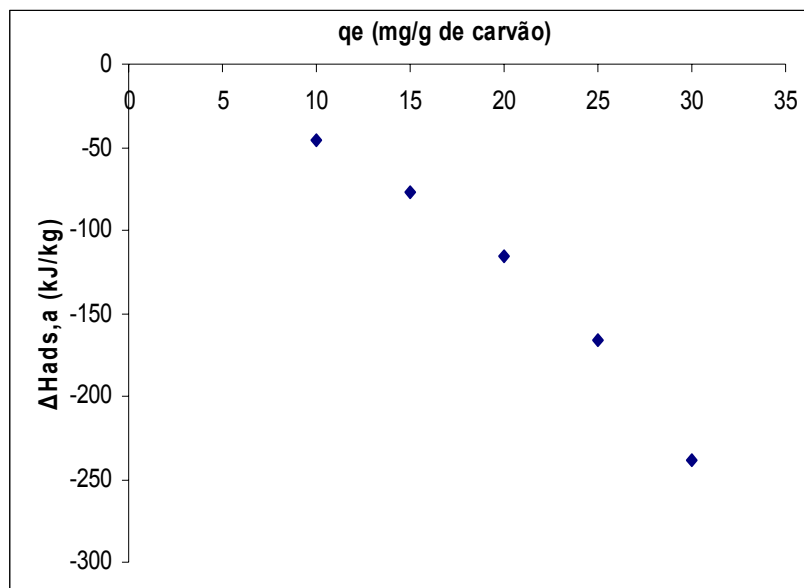
Reta	Equação
$q_e = 10 \text{ mg.g}^{-1}$	$-3129.x + 13,79$
$q_e = 15 \text{ mg.g}^{-1}$	$-2178,8.x + 10,24$
$q_e = 20 \text{ mg.g}^{-1}$	$-1510,7.x + 7,64$
$q_e = 25 \text{ mg.g}^{-1}$	$-1006,3.x + 5,54$
$q_e = 30 \text{ mg.g}^{-1}$	$-608.x + 3,70$

Obs.: Na equação, o valor na frente do  $x$  corresponde ao coeficiente angular da reta, neste estudo à  $d(\ln C_e)/d(1/T)$ . Este valor do coeficiente multiplicado pela constante universal dos gases ( $R$ ) e dividido pela massa molecular do p-cresol, fornece o valor de  $\Delta H_{st,a}$  para cada  $q_e$ . Estes valores são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26. Valores de  $\Delta H_{ads,a}$  para cada  $q_e$ .

$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$d \ln C_e / d(1/T)$	$\Delta H_{ads,a}$ (kJ kg <sup>-1</sup> )
10	-608,08	-46,334
15	-1006,3	-76,678
20	-1510,7	-115,11
25	-2178,8	-166,02
30	-3129	-238,42

Os valores obtidos mostram que  $\Delta H_{st,a}$  varia com a quantidade adsorvida na superfície (Figura 17), indicando que o carvão ativado possui uma superfície energeticamente heterogênea. Esta variação de  $\Delta H_{st,a}$  com a superfície do sólido pode ser atribuída a possibilidade de haver interações laterais entre o adsorvente e os íons fenólicos e diferentes tipos de sítios ativos na superfície do carvão [4].

Figura 17. Variação de  $\Delta H_{ads,a}$  com a quantidade adsorvida ( $q_e$ ).

Estudo parecido foi realizado por Srivastava et.al. [4] para a determinação da heterogeneidade da superfície de adsorção de fuligem de chaminé.

### 5.3. Comparação entre carvões ativados – influência da massa de carvão

Foram comparados os dados experimentais obtidos da adsorção de fenol sobre carvão ativado comercial com os obtidos da adsorção do mesmo composto sobre o carvão ativado utilizado neste estudo. O resultado é mostrado na Figura 18.

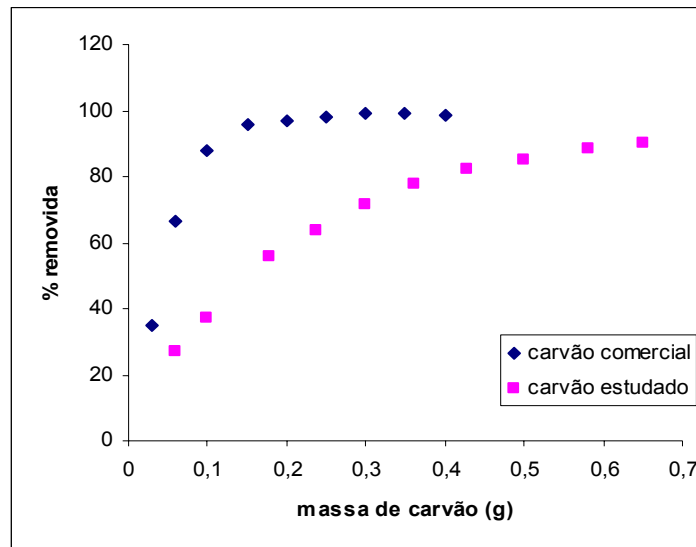


Figura 18. Comparação da quantidade adsorvida de fenol entre os carvões ativados.

$T_o$  = Temperatura ambiente;  $C_o$  =  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ; 250 rpm;  $V_o$  = 50 mL; pH natural.

De acordo com a Figura 17, o carvão comercial atinge o equilíbrio com aproximadamente 0,2 g de massa, enquanto que o carvão estudado com 0,6 g. Esta diferença pode ser atribuída ao modo de carbonização e ativação do carvão. Entretanto, levando em consideração que a matéria-prima para o carvão estudado é um resíduo e que propiciará um boa remoção de compostos poluentes, o carvão estudado por ser considerado como um material com potencial comercial.

Ambos os carvões remoção na ordem de 90% do fenol.

## 6. Conclusões

O carvão ativado utilizado neste estudo apresentou uma boa capacidade de adsorção dos compostos fenólicos, proporcional a sua característica básica.

O tempo de equilíbrio para todos os compostos na ordem de 750 minutos, sendo que alguns atingiram o equilíbrio antes deste tempo de contato. A ordem de velocidade de adsorção foi a seguinte: fenol > p – cresol > m – cresol > hidroquinona. Além disso, os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos. A equação que melhor ajustou os dados do fenol foi o modelo de pseudo – segunda ordem, para os cresóis foi o modelo de Bangham e para a hidroquinona o modelo de pseudo – segunda ordem.

Além disso, foram realizados testes para avaliar a influência do pH, da massa de carvão e da concentração inicial do adsorbato no processo de adsorção. Foi verificado que, aumentando o pH a adsorção é prejudicada devido à dissociação dos compostos. Aumentando a massa de carvão aumenta a quantidade de adsorbato adsorvida devido ao aumento de sítios disponíveis para a adsorção. E aumentando a concentração inicial do adsorbato a adsorção também é favorecida pois aumenta a diferença de concentração do adsorbato no seio do fluido e na superfície do carvão, além de haver mais moléculas para serem adsorvidas.

Em relação aos dados de equilíbrio, estes foram ajustados às isotermas de adsorção vistas. O modelo que descreveu, na maioria dos casos, melhor os dados experimentais foi a isoterma de Redlich–Peterson. A quantidade adsorvida máxima de cada composto seguiu a seguinte ordem: p–cresol > m–cresol > fenol > hidroquinona.

Foram realizados também testes termodinâmicos nas temperaturas de 10, 20, 30, 40 e 50°C para a determinação das grandezas termodinâmicas,  $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ,  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  e  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  e também realizar um estudo da heterogeneidade da superfície do carvão ativado. Foi verificado que o processo de adsorção é exotérmico e espontâneo e que a superfície do carvão é altamente heterogênea.

O carvão utilizado neste trabalho é um adsorvente promissor para ser utilizado na remoção de compostos fenólicos presentes em efluentes industriais. Em comparação com o carvão ativado comercial, obteve resultados próximos, mas, visto que é uma matéria-prima barata (resíduo), apresenta um benefício muito grande.



## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

Estudar a adsorção de outros adsorbatos e avaliar o comportamento destes compostos.

Estudar a adsorção destes adsorbatos sobre o carvão ativado em coluna de leito fixo.

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.

Estudar a adsorção de misturas de fenóis sobre o carvão ativado utilizado neste estudo.

## 8. Referências Bibliográficas

- [1] Namane, A.; Hellal, A. **The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon**, Journal of Hazardous Materials xxx (2006) xxx – xxx.
- [2] Dursun, A. Y.; Kalayci C. S. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chin**. Journal of Hazardous Materials B123, p.151 – 157, Abril 2005.
- [3] Özkaya, B. **Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models**. Journal of Hazardous Materials B129 p.158 – 163, Setembro 2005.
- [4] Srivastava, V.C.; Swamy, M.M.; Mall, I.D.; Prasad, B.; Mishra, I.M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics**. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects v.272 p.89 – 104, Setembro 2005.
- [5] Podkoscielny, P.; Nieszporek, K.; Szabelski, P. **Adsorption from aqueous solution on heterogeneous surfaces of activated carbons – Comparison of experimental data and simulations**. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects v.277 p.52 – 58, Janeiro 2006.
- [6] László, K.; Podloscielny, P.; Dabrowski, A. **Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions**. Applied Surface Science v.252 p.5752 – 5762, Setembro 2005.
- [7] Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J.J.; Lu, G.Q. **Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon**. J. Phys. Chem. B106 p.10935 – 10943, Junho 2002.
- [8] Gomide, R. **Operações Unitárias**, Edição do autor, São Paulo, 1980.
- [9] Claudino, Andréia. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado).
- [10] Foust S.A; Wenzel A.; Clump W.C.; Maus L.; Andersem B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

- [11] Ciola R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
- [12] Ruthven M.D. **Encyclopedia of Separation Technology**. Volume 1, pág. 94-126, 1997.
- [13] Lillo – Ródenas, M.A.; Fletcher, A.J.; Thomas, K.M.; Cazorla – Amorós, D.; Linares – Solano, A. **Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration**. Carbon 44 1 p.455–1463, Janeiro 2006.
- [14] Roostei, N.; Tezel, F.H.; **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption**. Journal of Environmental Management v.70 p.157–164, Novembro 2003.
- [15] Yildiz, N.; Gönülse, R.; Koyuncu, H.; Çalimli, A.; **Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects v.260 p.87–94, Maio 2005.
- [16] Solomons, G.; Fryhle, C. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro – RJ: 7ª Edição, v.2, Editora LTC, 2001.
- [17] Soares J.L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1998. Dissertação (Mestrado).
- [18] Fogler, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3 rd ed., Prentice – Hall PTR, 1998.
- [19] Lagergren, S; Ksver. *Vaterskapsakad. Handl.* V.24 (1898) p.1.
- [20] Huang, C.; Stumm, C.T. *Journal of Colloid Interf. Sci.* v.43 (1973) p.409.
- [21] Weber Jr. W.J.; Morris, J.C. *J. Sanitary Eng. Div. ASCE* v.89 (SA2) (1963) p.31.
- [22] Poots, V.J.P; McKay, G.; J.J. *Water Pollut. Control Fed.* v.50 (1978) p.926.
- [23] McKay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A.G. *Water Res.* v.14 (1980) p.15.
- [24] Allen, S.J.; McKay, G.; Khader K.Y.H. *Environ. Pollut.* v.56 (1989) p.39.
- [25] Tutem, E.; Apak, R.; Unal, C.F. *Water Res.* v.32 (1998) p.2315.
- [26] Castilla M.C. **Eliminacion de Contaminantes Orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón**, Granda – Espanha Departamento de Quimica Inorgânica, Facultad de Ciencias, 2004.
- [27] Langmuir, J. **The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum**”. *J. Amer. Chem.*, v.40, p.1361, 1918.

- [28]Cussler E.L. **Difussion, mass transfer in fluid systems**. New York – USA: 2ª ed. Edt. Cambridge University Press, 1997.
- [29]Masel R.I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York – USA : 1ª ed. Edt. John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [30]Gasola F.C. **Construção de isotermas a partir da troca iônica dinâmica de cromo em colunas de leito fixo de zeólitas NaX e NaY**. Maringá: Universidade Estadual de Maringá, 2004. Dissertação (Mestrado).
- [31]Ruggiero, M.A.; Lopes, V.L.R; **Cálculo Numérico: Aspectos Teóricos e Computacionais**. Rio de Janeiro: 2ª ed. Editora Makron Books, 2001.
- [32] Dalai, A.K.; Majumdar, A.; Chowdhury, A.; Tollefson, E.L. Can. J. Chem. Eng. v.71 p.75, 1993.
- [33]Rodriguez-Reinoso, F.; in: W. Patrick Jr. (Ed.), **Porosity in Carbons: Characterization and Applications**, Londres: Edward Arnold 1995, Cap: 10.
- [34]Legrouiri, K.; Khouya, E.; Ezzine M.; Hannache, H.; Denoyel, R.; Pallier, R.; Naslain R. **Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid**. Journal of Hazardous Materials B118 p.259 – 263, Agosto 2005.
- [35]Tancredi, N.; Medero, N.; Möller, F.; Píriz, J.; Plada C.; Cordero T. **Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood**. Journal of Colloid and Interface Science 279 p.357–363, Junho 2004.
- [36]Gürses, A.; Docgar, C.; Karaca, S.; Açikyildiz, M.; Bayrak, R. **Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye**. Journal of Hazardous Materials B131 p.254–259, Novembro 2005.
- [37]Khezami, L.; Chetouani, A.; Taouk, B.; Capart, R. **Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan**. Powder Technology v.157 p. 48 – 56, Junho 2005.
- [38]Srinivasakannan, C.; Abu Bakar, M.Z. **Production of activated carbon from rubber wood sawdust**. Biomass and Bioenergy v.27 p.89 – 96, Janeiro 2004.
- [39]Rozada, F.; Otero, M.; Morán, A.; García, A.I. **Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization**. Journal of Hazardous Materials B124 p.181–191, Junho 2005.

- [40]Azargohar, R.; Dalai, A.K. **Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies**. Microporous and Mesoporous Materials v.85 p. 219–225, Agosto 2005.
- [41]Fernandes, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação (Mestrado).
- [42]Ayranci, E.; Duman, O. **Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth**. Journal of Hazardous Materials B124 p.125–132, Junho 2005.
- [43]Jaguaribe, E.F.; Medeiros L.L.; Barreto, M. C. S.; Araújo, L. P. **The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu and coconut shells in removing residual chlorine**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 22, No. 01, pp. 41 - 47, January - March, 2005.
- [44]Khanna, P.; Malhotra, S.K. Indian J. Environ. Health v.19 (1977) p.224.
- [45]Huang, C.; Stumm, C.T. J. Colloid Interf. Sci. v.43 (1973) p.409.
- [46]Suen, S.Y. **A comparison of isotherm and kinetic models for binary solute adsorption to affinity membranes**. J. Chem. Technol, Biotechnol. v.65 p.249 – 257, Junho 1996.
- [47]Al-Asheh, S.; Banat, F.; Abu-Aitah L. **Adsorption of phenol using different types of activated bentonites**. Separation and Purification Technology v.33 p. 1-10, Janeiro 2003.
- [48]Leitão, A.; Serrão R. **Adsorption of Phenolic Compounds from Water on Activated Carbon: Prediction of Multicomponent Equilibrium Isotherms using Single-Component Data**. Adsorption v.11 p.167–179, Agosto 2005.
- [49]Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 8ª edição, 2006.