



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORVENTES ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE FENOL EM
SOLUÇÃO AQUOSA**

ROSELI FERNANDES

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina como
requisito parcial para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Co-Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis

2005

Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.

Por

Roseli Fernandes

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Orientador

Prof^ª. Dr^ª Regina de Fátima P.M. Moreira

Co-Orientadora

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior

Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Humberto Jorge José

Prof^ª. Dr^ª. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Prof. Dr^ª. Maria da Glória Buglione Peruch

Prof. Dr. Ing. Humberto Gracher Riella

Florianópolis, 23 de maio de 2005.

DEDICATÓRIA

A minha família:

Em especial aos meus pais: Ildanir e Rosa, pessoas essenciais em minha vida, que sempre souberam valorizar a importância do ensino e da educação. A eles dedico este trabalho em forma de agradecimento por tudo que proporcionaram ao longo de minha vida.

Aos meus irmãos: Narciso, Marlene, Leni e Luciane, que sempre souberam me dar apoio nos momentos difíceis, a eles dedico todo o meu carinho, afeto, amor e compreensão.

Aos meus sobrinhos Leonardo e Gustavo; sobrinhas Larissa, Fernanda e Letícia.

As melhores amigas Neiva Campregher e Jaqueline Francischetti, pelo carinho e paciência demonstrados nesse tempo que junto convivemos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser essencial em minha vida.

Em especial a toda a minha família, pelo apoio moral, afetivo e financeiro e por toda valorização que deram a minha formação e educação.

Ao professor Humberto, pela oportunidade, apoio, atenção, disposição e orientação no decorrer deste trabalho.

A professora Regina pela co-orientação, por toda a sua sabedoria, paciência e interesse ao repassar seus conhecimentos.

As verdadeiras amigas e companheiras Neiva e Jaqueline, que estiveram durante esta etapa de minha vida mais presente do que nunca, e que delas obtive todo o apoio, paciência e muita amizade.

Aos companheiros do LEMA: Andréia, Emerson, Fernanda, Rênio, Karine, Íris, Adriano, Renata, Ticiane, Thirzá, Glória, Elis, Gean, Marlise, André, Vinícius, Leonardo, Michele e José Luiz.

Aos funcionários do CPGENQ, principalmente ao funcionário Edevilson da Silva, pela sua prestatividade e profissionalismo.

Aos amigos e colegas que conheci durante esta etapa da minha: Estela, Andréia, Adriana, Ricardo, Carlos, Rose, Raquel, Murilo e Sirlei.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários, pela colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

E a todos que de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
SIMBOLOGIA.....	IX
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1.OBJETIVO GERAL	3
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1. POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE	4
3.1.1. <i>Legislação Ambiental</i>	5
3.1.2. <i>Fontes de compostos fenólicos nos corpos receptores</i>	6
3.2.FENOL E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS	7
3.2.1. <i>Aplicações do Fenol</i>	7
3.2.2. <i>Contaminação do Fenol ao Homem</i>	8
3.3.ADSORÇÃO	8
3.3.1. <i>Tipos De Adsorção</i>	10
3.3.1.1.Adsorção Física	10
3.3.1.2.Adsorção Química	10
3.3.2 <i>Cinética de Adsorção</i>	11
3.3.2.1.Modelos Cinéticos	12
3.3.3 <i>Termodinâmica de Adsorção</i>	15
3.3.3.1.Isoterma de adsorção	16
3.3.3.2.Adsorção em leito fixo	18
3.3.4. <i>Fatores que Influenciam e controlam a Adsorção</i>	20
3.3.5. <i>Adsorventes</i>	22
3.3.5.1.Carvão ativado	22
3.3.5.2.Caracterização dos Adsorventes	25
3.3.6. <i>Adsorção de Fenol em fase Aquosa</i>	33
4. PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1.MATERIAIS	37
4.1.1. <i>Soluções</i>	37
4.1.2. <i>Adsorventes</i>	37
4.2. MÉTODOS.....	38
4.2.1. <i>Preparação dos Carvões Ativados</i>	38
4.2.1.1. Carbonização (Pirólise)	39

4.2.1.2. Ativação	40
4.2.2. <i>Caracterização dos Materiais Adsorventes</i>	41
4.2.3. <i>Experimentos no Estudo da remoção de Fenol</i>	42
4.2.3.1. Determinação das condições Experimentais de Adsorção	42
4.2.3.2. Experimentos Cinéticos	43
4.2.3.3. Experimentos de Equilíbrio	43
4.2.3.4. Experimentos em Coluna	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	46
5.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL	50
5.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	54
5.4.ADSORÇÃO DE FENOL EM SISTEMA ESTÁTICO	55
5.4.1. <i>Determinação das condições de adsorção</i>	55
5.4.2. <i>Experimentos Cinéticos</i>	56
5.4.3. <i>Estudo de Equilíbrio</i>	61
5.5.ADSORÇÃO DE FENOL EM LEITO FIXO	66
6. CONCLUSÃO	70
7.SUGESTÕES	71
8. REFERÊNCIAS	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1-	Principais diferenças entre adsorção física e química.....	11
Tabela 3.2-	Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	29
Tabela 4.1-	Adsorventes usados nos estudos de adsorção de fenol com seus respectivos precursores e tratamentos realizados.....	37
Tabela 4.2-	Características da coluna de adsorção para os carvões CAI, CAS, CAP e Norit CGC8-30.....	45
Tabela 5.1-	Análise imediata dos materiais naturais precursores.....	46
Tabela 5.2-	Grau de conversão.....	46
Tabela 5.3-	Tabela referente à caracterização química dos materiais adsorventes em estudo.....	47
Tabela 5.4-	Análise química semiquantitativa dos carvões ativados através do MEV.....	50
Tabela 5.5-	Parâmetros da caracterização textural.....	53
Tabela 5.6-	Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o carvão Norit CGC 8-30.....	59
Tabela 5.7-	Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o CAP.....	59
Tabela 5.8-	Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o CAS.....	60
Tabela 5.9-	Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o CAI.....	60
Tabela 5.10-	Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para os carvões carbonizados.....	62
Tabela 5.11-	Parâmetros de equilíbrio da linearização da isoterma de Freundlich e Langmuir, para os carvões ativados e oxidados.....	63
Tabela 5.12-	Relação entre área ocupada pelo fenol e área total dos adsorventes.....	65
Tabela 5.13-	Parâmetros de adsorção em leito fixo, sendo q_b a capacidade útil até o tempo de ruptura e q_{st} a capacidade total.....	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Curva de ruptura.....	19
Figura 3.2-	Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.....	27
Figura 3.3-	Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola... 28	
Figura 3.4-	Grupos funcionais encontrados na superfície do carvão.....	31
Figura 4.1-	Imagens: a) material precursor - Serragem; b) material precursor - Pinha do <i>Pinus elliotti</i>	39
Figura 4.2-	Reator tubular usado para ativação com vapor de água.....	40
Figura 5.1-	Espectros das amostras de carvões CGC 8-30, CAP, CAS e CAI.....	49
Figura 5.2-	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K para os carvões ativados.....	51
Figura 5.3-	Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método BJH.....	52
Figura 5.4	Distribuição do tamanho dos poros pelo método HK para os carvões ativados.....	52
Figura 5.5-	Imagens obtidas através de MEV da superfície dos carvões: a) CAS, b) CAI, c) Norit e d) CAP.....	54
Figura 5.6-	Influência do pH para os carvões ativados.....	55
Figura 5.7-	Remoção de fenol versus quantidade de massa necessária.....	56
Figura 5.8-	Cinética de adsorção para os carvões ativados: a) Norit; b) CAP; c) CAS e d) CAI.....	57
Figura 5.9-	Isoterma de adsorção de fenol a 25 ± 2°C: a) CPS e b) CPP.....	61
Figura 5.10-	Isoterma de adsorção de fenol 25 ± 2°C para Norit, CAP, CAS, CAI e Carvox, respectivamente.....	63
Figura 5.11-	Curva de ruptura para os carvões CAP, CAI, Norit CGC 8-30 e CAS.....	67

SIMBOLOGIA

Å	Angstroms
AC	Ácidos Carboxílicos
b	Grau de afinidade ($L.g^{-1}$)
B	Constante expressiva da energia de interação com a superfície
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Barreta, Joyner e Halenda
C	Concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio. ($mg.L^{-1}$)
CAI	Carvão Ativado Incombusto
CAP	Carvão Ativado da Pinha
Carvox	Carvão Oxidado a partir do carvão CB – R2
CAS	Carvão Ativado da Serragem
C_0	Concentração inicial do soluto ($mg.L^{-1}$)
C_b	Concentração de ruptura ($mg.L^{-1}$)
CB – R2	Carvão Bonito Rejeito 2
C_e	Concentração na fase líquida no equilíbrio ($mg.L^{-1}$)
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
C_f	Concentração final do soluto ($mg.L^{-1}$)
CPGENQ	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química
CPP	Carvão Pirolisado da Pinha
CPS	Carvão Pirolisado da Serragem
C_s	Concentração de saturação do soluto ($mg.L^{-1}$)
CAG	Carvão ativado granular
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DR	Dubinin e Radushkevich
E_0	Energia de ativação
EDAX	Espectrometria de energia dispersiva de raios -X
EPA	Agência de Proteção Ambiental
Fatma	Fundação do Meio Ambiente
GC	Grau de Conversão
h	Velocidade de adsorção inicial ($mg.g^{-1}.h^{-1}$)

HK	Horvath e Kawazoe
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k_1	Constante da velocidade pseudo 1ª ordem ($L \cdot h^{-1}$)
k_2	Constante da velocidade pseudo 2ª ordem ($g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$)
k_F	Capacidade de adsorção de Freundlich ($L \cdot g^{-1}$)
k_{in}	Constante da velocidade de difusão intrapartícula ($mg \cdot g^{-1} \cdot (h^{1/2})^{-1}$)
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir
L	Comprimento total da coluna (cm)
LEMA	Laboratório do Meio Ambiente
Lm	Largura média dos microporos (nm)
m_0	Massa inicial (g)
m_f	Massa final (g)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MV	Matéria Volátil
N	Constante de Freundlich que representa afinidade.
pH	Potencial hidrogeniônico
pH_{pcz}	Ponto de carga zero
P/P_0	Pressão relativa
Ppb	Parte por bilhão
Q	Vazão do fluido ($ml \cdot min^{-1}$)
Q	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície ($mg \cdot L^{-1}$)
q_1	Quantidade adsorvida de soluto para o modelo pseudo 1ª ordem ($mg \cdot g^{-1}$)
q_b	Quantidade adsorvida de soluto no tempo de ruptura ($mg \cdot g^{-1}$)
q_e	Quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$)
q_{e2}	Quantidade adsorvida de soluto no equilíbrio para o modelo pseudo 2ª ordem ($mg \cdot g^{-1}$)
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção, relacionada á cobertura de uma monocamada ($mg \cdot g^{-1}$)
q_{st}	Quantidade adsorvida no equilíbrio para leito fixo ($mg \cdot g^{-1}$)
q_t	Quantidade adsorvida de soluto no tempo t ($mg \cdot g^{-1}$)
R^2	Coefficiente de correlação
T	Temperatura

T	Tempo de adsorção (h ou min)
t_{bp}	Tempo de ruptura (min)
t_{st}	Tempo estequiométrico (min)
V	Volume (L)
V_m	Volume adsorvido na monocamada ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
x/M	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
ZTM	Zona de transferência de massa
W	Massa de adsorvente (g)
W_0	Volume de microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
W	Volume de fluido adsorvido a Temperatura T (cm^3)
ΔH	Entalpia de Adsorção

Letras Gregas

α	Constante da velocidade inicial da equação de Elovich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
β	Extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimiossorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)
ε	Porosidade do leito
ϕ	Diâmetro (Å)

RESUMO

Neste trabalho foram preparados carvões ativados com vapor d'água, tendo como precursores dois materiais naturais a partir de resíduos de biomassa (serragem e pinha), e um carvão oxidado com peróxido de hidrogênio a partir de um carvão mineral. As características químicas e texturais e a aplicação na remoção de fenol em solução aquosa foram avaliadas. As amostras de biomassa foram carbonizadas e ativadas a 800°C, sendo que o carvão ativado da pinha apresentou área superficial de aproximadamente 499 m²/g, valor inferior ao Carvão Comercial Norit CGC 8-30, que foi usado como comparativo. Foram realizados experimentos cinéticos, de equilíbrio e em leito fixo, para a remoção de fenol em solução aquosa. O equilíbrio na remoção de fenol foi expresso em termos de isotermas de adsorção, sendo que os dados experimentais se ajustaram aos modelos de Freundlich e Langmuir. As capacidades de adsorção dos carvões ativados apresentaram a seguinte ordem: Norit > Pinha (CAP) > Serragem (CAS) > Incombusto (CAI) > Carvox. Os experimentos cinéticos foram realizados para verificar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio, que foi da ordem de 10 horas. Dos modelos cinéticos estudados, o que melhor se ajustou ao adsorvente Norit foi o modelo de difusão intrapartícula, justificado pela grande microporosidade, enquanto que o modelo pseudo 2ª ordem, foi o que melhor se ajustou aos adsorventes CAP, CAS e CAI. Os testes experimentais em leito fixo resultaram na capacidade semelhante aos demonstrados nos estudos de equilíbrio, sendo que o carvão ativado comercial apresentou uma longa zona de transferência de massa. A capacidade dos adsorventes em estudo foi proporcional à área superficial, ao volume de microporos e também ao caráter básico da superfície devido a maior afinidade do fenol por carvões de superfícies básicas.

ABSTRACT

In this work activated carbons were prepared by pyrolysis and activation with steam, using natural materials as precursors. An oxidized coal was prepared by treatment with hydrogen peroxide to produce hydrophilic surface and different biomass were used to produce activated carbon. The adsorbents were characterized through the determination of chemical composition and textural parameters; and they were used to remove phenol in aqueous solution. The precursors based on biomass were carbonized and activated with steam at 800°C. Kinetic experiments in fixed-bed and equilibrium were also accomplished. The equilibrium in the phenol removal was expressed in terms of the adsorption isotherms. The isotherms followed the Freundlich and Langmuir model. The adsorption capacity for the activated carbons presented the following decreasing order: Norit > cone (CAP) > sawdust (CAS) > Incombust (CAI) > Carvox carbons. The kinetic experiments were accomplished to verify the required time to achieve the equilibrium. Among the studied kinetics models, the one that adjusted to the adsorbent Norit was the intraparticle diffusion model, due to the presence of high amount of micropores. Nevertheless, the 2nd order pseudo model was the one that had the best adjustment over the CPA, CAS and CAI adsorbents. Fixed-bed studies were accomplished to verify the behavior of the adsorbents and reported parameters similar to the ones demonstrated at the equilibrium studies, where the Norit presented a long mass transfer zone. The capacity of the adsorbents was proportional to the surface area, to the micropores volume, and also to the alkaline surface carbons.

1. INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a preocupação com a conservação dos recursos naturais, e com a degradação da biosfera pelo homem está se tornando alvo de grande destaque e importância. A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as empresas que aderem às propostas ambientalistas.

Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d' água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento (Freire *et al.*, 2000).

Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papelarias. No entanto, não menos importante é a contribuição da atividade agrícola, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos (Freire *et al.*, 2000).

A conscientização e o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental, têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes (Haitaio *et al.*, 2004).

Os fenóis são reconhecidos como poluentes prioritários, ou seja, são substâncias tóxicas, que podem ser introduzidas nas águas dos rios através das emissões de efluentes industriais como os de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica e plástica. Devido a sua alta volatilidade e solubilidade em água, os fenóis conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em concentrações de uma parte por bilhão.

Dentre os recursos naturais, os recursos hídricos, são os que mais tem sofrido conseqüências com o descarte impróprio de efluentes industriais contendo compostos fenólicos. A presença de fenol em diversos rios no estado de Santa Catarina já tem sido reportada em vários noticiários. Um estudo recente realizado por Blanco (2001) na bacia hidrográfica do meio oeste catarinense (Rios Chapecó, Irani, Lajeado de São José

e diversos poços artesianos) mostrou que existe uma situação crítica na região. Segundo Marta Cremer (2000), em 1996, a Fatma já admitia a suspeita de contaminação por fenóis num dos muitos incidentes de mortandade de peixes no rio Acarai.

Com o intuito de reduzir a quantidade de fenol nos descartes líquidos, as indústrias têm buscado novas tecnologias. Dentre os processos de tratamento para a remoção de compostos fenólicos, encontram-se os processos biológicos, que apresentam a desvantagem de não tolerar altas concentrações de fenol, devido à toxicidade que este apresenta sobre os microrganismos. A adsorção, processo de tratamento largamente usado na remoção de compostos fenólicos é considerada um ótimo tratamento, pois atua com boa eficiência quando se trata da remoção deste composto.

A adsorção é um processo de separação, tecnologia importante e muito usada na Engenharia Química e Ambiental. Os carvões ativados são os adsorventes mais utilizados para esse fim, por apresentar alta área superficial e porosidade desenvolvida. O custo dos carvões ativados comerciais é ainda um dos empecilhos do seu uso em larga escala industrial, o que tem conduzido o desenvolvimento de novos produtos adsorventes, de custo inferior aos carvões ativados comerciais (Viraraghavan *et al.*, 1998).

Estudos têm sido realizados usando materiais substituintes do carvão ativado. Dentre os materiais substituintes, estão incluídos a palha, pneus automobilísticos, cinzas leves, rejeitos de carvão, lodo de despejos, bagaço, serragem, além de outros (Rengaraj *et al.*, 2002).

Com a finalidade de obter adsorventes alternativos é que propomos o estudo do desenvolvimento de novos adsorventes produzidos a partir de rejeitos de biomassa e mineração. As matérias-primas de biomassa, para a produção dos adsorventes alternativos foram à serragem e a Pinha de Pinus, existentes na região. Estes materiais são obtidos a baixo custo e podem ser aproveitados para o propósito de avaliar a remoção de fenol em solução aquosa.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar a capacidade de adsorção de carvões, produzidos a partir de materiais alternativos (biomassa e carvão mineral), na remoção de fenol em solução aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir carvão ativado a partir de rejeitos de biomassa, através do processo de pirólise e ativação com vapor de água, e promover a oxidação líquida com peróxido de hidrogênio de um carvão mineral;
- Caracterizar os carvões, determinando suas características químicas e texturais;
- Descrever as curvas cinéticas de adsorção de fenol para os carvões ativados;
- Determinar os parâmetros de equilíbrio de adsorção de Fenol, sobre os carvões ativados, oxidados e carvão comercial;
- Avaliar as curvas de ruptura através da adsorção em leito fixo para os carvões ativados.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE

A Lei n.º 6.938/81, art. 3º, III define poluição como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Sabe-se que a poluição é uma consequência do desenvolvimento populacional e industrial, e que tem sido muito destacada e considerada, já que influi no bem estar de todos. Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea (Freire *et al.*, 2000). Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, e muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, principalmente graças a dois fatores de extrema importância:

- O acúmulo de matérias-primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada;
- Ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica na geração de resíduos.

As leis ambientais têm contribuído e avançado muito para um item comum, que seria minimizar a quantidade de poluentes produzidos por um processo industrial. Muitos projetos de pesquisa têm sido desenvolvidos com a intenção de remover compostos poluentes de processos industriais, para então poder descartá-los em corpos receptores. Uma classe de poluentes em destaque recentemente são os compostos fenólicos, considerados poluentes prioritários, por apresentar periculosidade aos organismos, mesmo em baixas concentrações. Muitos desses compostos são classificados como poluentes perigosos devido a seu potencial dano à saúde humana (Haitaio *et al*, 2004 e Juang *et al*, 1999). Os fenóis têm sido incluídos na lista de

poluentes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, que coloca os fenóis ocupando o 11º lugar entre 126 poluentes (Calace *et al.*, 2002). Sabendo das conseqüências deste poluente, limites de concentração de fenóis têm sido estabelecidos para águas naturais e efluentes industriais. O fenol é tóxico aos peixes em concentrações de 1-10 mg.L⁻¹ (Braile e Cavalcanti, 1993).

Os compostos fenólicos são tóxicos e de difícil degradação, e estão presentes em efluentes de vários processos industriais. Entre os processos que geram efluentes fenólicos, podemos citar: a coqueificação do carvão, onde os fenóis são os principais contaminantes, podendo ser encontrados em até algumas gramas por litro, as plantas de gaseificação de carvão mineral ou vegetal; o processo de branqueamento da celulose, onde se encontram os clorofenóis; nas indústrias químicas que processam resinas fenólicas e nas indústrias de fabricação de insumos agrícolas (Rosa *et al.*, 1995).

Os métodos atuais usados na remoção de compostos fenólicos incluem: a degradação microbiana, adsorção em carvão ativado, oxidação química (usando agentes como o ozônio, peróxido de hidrogênio e dióxido de carbono), métodos de incineração, extração com solvente e irradiação. (Rengaraj *et al.*, 2002). O processo de adsorção em carvão ativado é considerado o método mais econômico e eficiente, para remoção de tais compostos, o qual tem sido muito usado para remover impurezas da água. Na adsorção, cabe enfatizar que a poluição é geralmente concentrada, mas não convertida em materiais menos perigosos (Polaert *et al.*, 2002 e Rengaraj *et al.*, 2002).

3.1.1. Legislação Ambiental

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos, tanto na Legislação Federal quanto na legislação do Estado de Santa Catarina. 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 0,008mg.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 (Braile e Cavalcanti, 1993).

Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo

imposto o limite máximo bastante restritivo de $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (CETESB). Já a Resolução 020/86 do CONAMA 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 $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenol.

A legislação ambiental em vigor no estado de Santa Catarina impõe os limites máximos de compostos fenólicos presentes em águas naturais para os corpos d'água classe 1 e 2 em $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$ e em despejos industriais em $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (Decreto nº 14.250).

3.1.2. Fontes de compostos fenólicos nos corpos receptores

Segundo estudos da CETESB (2001), os compostos fenólicos são compostos orgânicos que não ocorrem naturalmente nos corpos d'água. A presença dos mesmos, nos corpos de água, se deve principalmente aos despejos de origem industrial. São compostos tóxicos aos organismos aquáticos em concentrações bastante baixas, e alteram o sabor dos peixes e a aceitabilidade das águas, por conferir sabor e odor.

Os fenóis e compostos que contenham grupos fenólicos aparecem na água em consequência da degradação de compostos fenólicos, os quais são usados em sínteses de corantes, pesticidas, inseticidas, etc.

Os surfactantes não-iônicos como o fenil-polietoxilato, aplicados em larga variedade de tecnologias como a indústria de polpa e papel, indústria têxtil e plástica, também tem como fonte, os compostos fenólicos.

As indústrias de processamento da borracha, de colas e adesivos, de resinas impregnantes, de componentes elétricos (plásticos) e siderúrgicos, entre outras, contribuem com a presença de fenóis nas águas naturais. Fontes primárias de compostos fenólicos estão nas águas residuárias de refinamento de plantas de benzeno, refinarias de óleo e plantas de coque (Viraraghavan *et al.*, 1998).

Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais (CETESB, 2001), por isso é importante removê-los dos efluentes e corpos d'água, para evitar problemas futuros.

3.2.FENOL E SUAS PROPRIEDADES FÍSICAS

O fenol apresenta a fórmula química: C_6H_5OH . São álcoois do tipo ROH, onde R é um grupo benzênico. Os fenóis diferem dos álcoois por terem o grupo –OH ligado diretamente a um anel aromático. O fenol é um cristal incolor ou branco em forma de agulha, tem odor característico e é corrosivo. O ponto de fusão do fenol é $40,71^\circ C$ e o produto comercial, contém em geral menos do que 5% de água. Mistura-se completamente com os solventes orgânicos (álcool, éter, glicerina, clorofórmio e sulfeto de carbono) e sua solubilidade em água à $20^\circ C$ é 0,083g de fenol/g de água (Morita *et al.*, 1972). O composto mais simples da família é o fenol ou hidróxi-benzeno. Os monometilfenóis recebem o nome de cresóis.

Os fenóis são compostos relativamente ácidos, porém, menos ácidos que os ácidos carboxílicos e podem ser convertidos em seus respectivos sais, por soluções aquosas de hidróxidos. Estes sais são conhecidos como fenóxidos ou fenolatos.

Conforme estudo feito por Juang (1999), o fenol apresenta uma área superficial de $3,05 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula}$ e pKa de 9,89. O fenol possui um raio molecular de 0,31 nm, que corresponde a um diâmetro de 0,62 nm (Teng *et al.*, 2000).

3.2.1.Aplicações do Fenol

Os fenóis têm várias aplicações, algumas delas são:

- Desinfetantes (fenóis e cresóis);
- Preparação de resinas e polímeros;
- Derivados importantes do fenol são o 2,4,6-trinitrofenol, que recebe o nome vulgar de ácido pícrico, utilizado como anti-séptico no tratamento de queimaduras e também na preparação de explosivos;
- Medicamentos, um exemplo é o ácido o-hidroxibenzóico, conhecido com o nome de ácido salicílico, a partir do qual se obtém o ácido acetilsalicílico, analgésico denominado aspirina (Rocha, 2000).
- Intermediário químico para a produção de xampus e aditivos para óleos lubrificantes.

Os fenóis possuem importantes derivados como: guaiacol, resorcina, hexilresorcinol, hidroquinona (difenois), pirogallol (trifenois), pentaclorofenol e

pentaclorofenolato (halogenados), dinitrofenol, dinitrobutilfenol, trinitrofenol (ácido pícrico) – (nitrogenados); creosatos (alcoilados); timol, naftol, creolina (cresóis, hidrocarbonetos, sabão), lisol (cresóis, sabão, potassa, óleo de linhaça), cloroxilenol, etc (Brito, 1988).

Certos fenóis e seus éteres são obtidos através dos óleos essenciais de várias plantas (assim chamados por conterem a essência – aromática ou gustativa – da planta). Exemplos são o eugenol e o isoeugenol, que constituem as essências de cravo e noz-moscada, respectivamente. (Morrisson, 1996).

3.2.2. Contaminação do Fenol ao Homem

Para o homem, o fenol é considerado um grande veneno trófico, causando efeito de cauterização no local em que ele entra em contato através da ingestão. Os resultados de intoxicação são náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, na garganta e estômago, entre outros. Inicialmente, há uma excitação seguida de depressão, e queda na pressão arterial, seguida de desenvolvimento de coma, convulsão e endemia dos pulmões (Cesconetto, 2002).

A ação do fenol pode ser local e geral: sendo que a local é cáustica. Sobre a pele e mucosas esta ação é manifestada. Sobre a pele seus efeitos se manifestam por edema, escaras esbranquiçadas, queimação e após anestesia de região, pode ocorrer necrose cutânea, podendo originar ainda eczema ou dermatite de contato. Sobre as mucosas, produz escaras brancas ou acinzentadas e de aspecto seco. Seus vapores produzem irritação ocular, bronquite, etc (Brito, 1988).

A ação geral: a ingestão provoca violenta gastroenterite com dores, vômitos e diarréias, além de forte odor característico. Raras são as hemorragias devido à ação particular do fenol, pois o mesmo, resseca e retrai a mucosa. Por sua ação sobre o sistema nervoso central haverá cefaléias, obnubilização, vertigens, fraqueza muscular, delírios, convulsão, pulso arítmico e morte (Brito, 1988).

3.3.ADSORÇÃO

A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos refratários, ou metais pesados presentes em diversos tipos de efluentes, cuja remoção se torna difícil

ou impossível por processos de tratamentos convencionais, segundo Eckenfelder (1989). O adsorvente mais comum no processo de tratamento de efluentes é o carvão ativado.

Para a Engenharia Química, o fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (Blanco, 2001).

Isso acontece quando duas fases imiscíveis são postas em contato, ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. Por isso a adsorção ocorre, porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas, portanto, possuem certo grau de insaturação (Ramalho, 1983; Ciola, 1981). A adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial, diminuição da desordem do sistema, isto é, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, há uma diminuição de entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção (Ciola, 1981).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (Ciola, 1981).

O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (Foust *et al*, 1982).

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (Ciola, 1981).

3.3.1. Tipos De Adsorção

3.3.1.1. 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. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (Foust *et al.*, 1982; Ruthven, 1997). Envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de *van der Waals* (Ciola, 1981). No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas as forças de equilíbrio. Por causa dessas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é chamado de adsorção física (Ramalho, 1983). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada.

O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (Foust *et al.*, 1982).

3.3.1.2. Adsorção Química

Adsorção química: Aquelas nas quais forma-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (Ciola, 1981; Ruthven, 1997). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (Foust *et al.*, 1982). Na tabela 3.1, as principais diferenças entre adsorção física e química são apresentadas:

Tabela 3.1 – Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none">➤ Causada por forças de <i>van der Waals</i>.➤ Não há transferência de elétrons.➤ Calor de adsorção = 2 - 6 Kcal/mol.	<ul style="list-style-type: none">➤ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.➤ Há transferência de elétrons.➤ Calor de adsorção = 10-200 Kcal/mol.
<ul style="list-style-type: none">➤ Fenômeno geral para qualquer espécie.➤ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	<ul style="list-style-type: none">➤ Fenômeno específico e seletivo.➤ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
<ul style="list-style-type: none">➤ Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica.➤ Acontece somente abaixo da temperatura crítica.➤ Lenta ou rápida.➤ Adsorvente quase não é afetado.	<ul style="list-style-type: none">➤ Somente há formação de monocamadas.➤ Acontece também a altas temperaturas.➤ Instantânea.➤ Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: Coutinho et al., (2001).

3.3.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorbato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção do fenol (Zogorsky *et al.*, 1976).

A seqüência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de fenol da

solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (Soares, 1998).

3.3.2.1. Modelos Cinéticos

A necessidade do desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples, para propósitos de projetos, tem induzido a pesquisa de expressões empíricas que concordam com os resultados experimentais (Ozacar *et al.*, 2005; Ho & Mckay, 1998-1999; Juang *et al.*, 2000-2002; Nevskaja *et al.*, 1999).

Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorativo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: Cinética de Pseudo 1ª Ordem; Cinética de Pseudo 2ª Ordem; Difusão intrapartícula e Equação de Elovich.

Cinética de Pseudo 1ª ordem

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo 1ª ordem apresentada na Equação 01.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t); \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ($L \cdot h^{-1}$); t é o tempo de adsorção (h); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de fenol no equilíbrio e no tempo t dados em $mg \cdot g^{-1}$.

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ tem - se a Equação 02.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 02})$$

A Equação 02 foi a primeira equação proposta por Lagerdreen (*apud* Ho & Mckay, 1998), para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. Esta é uma das equações mais usadas para a velocidade de

adsorção de soluto em solução líquida.

Através da Equação 02, apresentada na forma linearizada, pode-se através do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_e e k_1 .

Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da Equação 03 (Ho & Mckay, 1999 e Azizian, 2004).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2; \quad (\text{Eq. 03})$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 02, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 04.

$$\frac{1}{(q_{e2} - q_t)} = \frac{1}{q_{e2}} + k_2 t \quad (\text{Eq. 04})$$

A equação 04 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 05.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (\text{Eq. 05})$$

Onde k_2 e q_{e2} podem ser obtidos do plote de (t/q_t) versus t . Onde k_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}$); q_{e2} é a quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}).

A velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) pode ser calculada pela Equação 06.

$$h = k_2 q_{e2}^2 \quad (\text{Eq. 06})$$

Os modelos cinéticos apresentados acima representam uma adsorção química dependente do tempo.

Cinética da Difusão Intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um

mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (Ho & Mckay, 1988 - 1999). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada.

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (\text{Eq. 07})$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t = f(t^{1/2})$. Tais plots podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução.

A Equação 07 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (k_{in}) dado em $\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{h}^{1/2})^{-1}$.

K_{in} é o coeficiente de transferência de massa que engloba difusão efetiva, dimensões e características físicas da partícula.

Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 .

Equação de Elovich

Na reação, envolvendo quimissorção de gases, na superfície sólida sem dessorção de produtos, a velocidade decresce com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (Tseng *et al.*, 2003). Um dos modelos mais usados para descrever a quimissorção ativada é a equação de Elovich, que pode ser expressa pela Equação 08.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{Eq. 08})$$

α e β são constantes.

A constante α é considerada a velocidade inicial devido $\left(\frac{dq_t}{dt}\right) = \alpha$ com $q_t=0$, a

forma integrada torna-se a Equação 09.

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (\text{Eq. 09})$$

Onde $t_0 = \frac{1}{\alpha\beta}$, quando $t \gg t_0$, é simplificada na Equação 10.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Eq. 10})$$

O parâmetro β da equação de Elovich indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema, também é relatada como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção (g.mg^{-1}). E α é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

A aplicabilidade dos quatro modelos, é checada pela construção de plotes lineares de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , t/q_t versus t , q_t versus $t^{1/2}$ e q_t versus $\ln t$, respectivamente.

3.3.3 Termodinâmica de Adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados para adsorver uma determinada molécula.

As isotermas de adsorção em fase líquida são representadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes carvões, o mais apropriado para uma aplicação específica. 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 (Castilla, 2004; Roostaei *et al.*, 2004).

3.3.3.1. Isoterma de adsorção

A capacidade do carvão ativado para a retenção de compostos orgânicos é mais comumente avaliado através de isotermas de adsorção na fase líquida (Ania *et al.*, 2002).

As isotermas de adsorção podem ser expressas por modelos de isotermas como as de Langmuir, Freundlich e BET. As isotermas do tipo Langmuir se encontram com frequência, ainda que as premissas da teoria de Langmuir não se cumpram. As isotermas do tipo Freundlich são típicas de superfície heterogêneas e são as mais frequentemente encontradas (Castilla, 2004).

Modelo de Langmuir

A primeira dedução da isoterma de Langmuir foi cinética. Ele supôs implicitamente o seguinte: (Ciola, 1981).

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 11.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 11})$$

q_e = Quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

$q_{m\acute{a}x}$ = Capacidade máxima de adsorção, relacionada à cobertura de uma monocamada ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

b = Grau de afinidade ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), constante de equilíbrio de adsorção.

C_e = Concentração na fase líquida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

b e $q_{m\acute{a}x}$ são estimadas através da linearização, vista na Equação 12.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \cdot C_e \quad (\text{Eq. 12})$$

A constante de equilíbrio de Langmuir k_L pode ser determinada pela Equação 13.

$$k_L = q_{m\acute{a}x} \cdot b \quad (\text{Eq. 13})$$

Através do k_L pode-se determinar a entalpia de adsorção pela Equação 14.

$$k_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{R.T}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

Valores negativos de entalpia de adsorção indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção, enquanto que valores positivos do calor de adsorção indicam que o calor é abstraído das vizinhanças.

Modelo de Freundlich

Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral da Equação 15.

$$q_e = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 15})$$

Onde:

q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ carvão).

C_e é a concentração na fase líquida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_F e n são as constantes de Freundlich. A grandeza do expoente representa adsorção favorável quando n está na faixa de 2 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (Peruch, 1997).

Em muitos casos, o modelo de Freundlich, fornece uma representação de equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor que a isoterma de Langmuir.

Modelo de BET

A Equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller) considera várias camadas

adsorvidas (multicamadas). O modelo de BET obedece às restrições descritas a seguir:

- A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis;
- O equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação, no caso da adsorção em fase gasosa, ou precipitação, no caso da adsorção em fase líquida (Peruch, 1997).

A isoterma de BET na forma linearizada é representada pela Equação 16:

$$\frac{C}{(C_s - C) \cdot \left\langle \frac{x}{M} \right\rangle} = \left\langle \frac{1}{B \cdot q} \right\rangle + \left\langle \frac{B-1}{B \cdot q} \right\rangle \cdot \left\langle \frac{C}{C_s} \right\rangle \quad (\text{Eq. 16})$$

Onde:

x/M = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C = concentração do soluto remanescente na solução no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

C_s = Concentração de saturação do soluto ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

B = constante expressiva da energia de interação com a superfície.

Valores negativos das constantes de BET e Langmuir não têm sentido fisicamente. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não seguem as hipóteses consideradas no modelo (Barros, 2001).

3.3.3.2. Adsorção em leito fixo

Quando o fluxo de água atravessa a coluna de adsorção, contaminantes são progressivamente removidos e o efluente fica então purificado (Ramalho, 1983).

Segundo Ramalho (1983), a remoção de contaminantes na coluna de carvão ativado ocorre por três mecanismos: adsorção; filtração de partículas grandes e

deposição parcial de materiais coloidais. A percentagem de remoção depende primeiramente do tempo de contato entre o efluente e o carvão ativado.

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam, com estudos de adsorção em leito fixo. Através do estudo em leito fixo podem ser determinados parâmetros como: tamanho do sistema, tempo de contato e velocidade de adsorção.

Na figura 3.1 é representada uma curva de ruptura, onde t_{st} é o tempo estequiométrico e t_{bp} é o tempo chamado de ponto de quebra ou de ruptura (*Breakpoint*), onde o adsorbato começa a aparecer na saída da coluna.

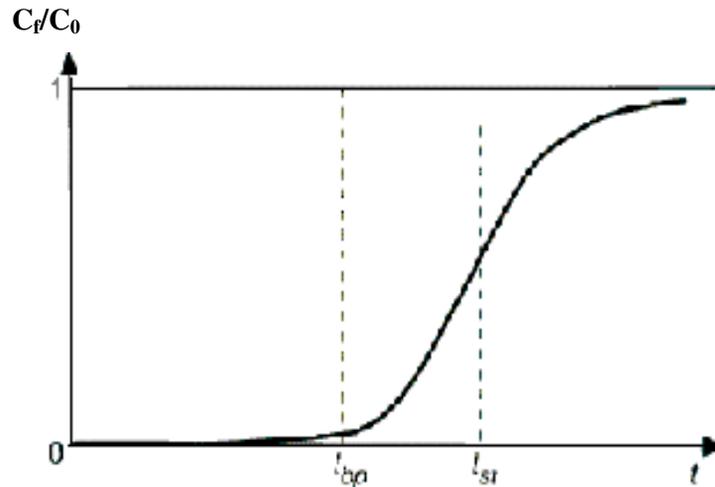


Figura 3.1 - Curvas de ruptura.

Os princípios básicos do conceito de adsorção são representados na figura 3.1, onde C_0 e C_f são as concentrações de entrada e saída da coluna. Geralmente o tempo de ruptura da coluna é considerado quando C_f atinge o valor correspondente de 1 a 2 % da C_0 . A ZTM (Zona de Transferência de Massa) abrange a região da coluna, desde o ponto, onde a concentração do adsorbato na saída da coluna alcançou o valor do limite aceitável no efluente, até o ponto onde o carvão ativado está totalmente saturado. Se as características físico-químicas do processo são mantidas constantes durante todo o tempo que dura o processo, a ZTM se desloca a velocidade constante. Das curvas de ruptura são obtidas várias características das colunas como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura, a capacidade fracional, a altura da ZTM e a velocidade de adsorção (Castilla, 2004).

Para calcular a capacidade máxima adsorvida, define-se o tempo estequiométrico, como o tempo equivalente para que um degrau de concentração na

entrada da coluna apareça como um degrau da saída da mesma. O tempo estequiométrico é obtido experimentalmente através dos dados da curva de ruptura. A partir do tempo estequiométrico é calculado o valor da capacidade de adsorção de leito fixo pela equação 19.

O tempo estequiométrico é calculado pela Equação 17 (Soares, 2001):

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (\text{Eq. 17})$$

Para calcular a quantidade máxima adsorvida é necessário fazer um balanço de massa: (moles adsorvidos no sólido) = (moles totais retidos na coluna) – (moles na fase aquosa dentro da coluna)

$$q.V.(1-\varepsilon) = Q.C_0.t_{st} - \varepsilon.C_0.V \quad (\text{Eq. 18})$$

$$q = \frac{Q.C_0.t_{st}}{V.(1-\varepsilon)} - \frac{\varepsilon.C_0}{(1-\varepsilon)} \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde: q é a capacidade de adsorção em leito fixo (mg.g^{-1}); Q é a vazão do efluente (ml.min^{-1}); C_0 é a concentração inicial do efluente a tratar (mg.L^{-1}); ε é a porosidade e V é o volume do leito (ml) e t_{st} e o tempo estequiométrico.

3.3.4. Fatores que Influenciam e controlam a Adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorbato e as condições de adsorção (Salame *et al.*, 2003; Ania *et al.*, 2002).

As características dos adsorventes incluem:

- Área superficial;
- Distribuição do tamanho dos poros;
- Conteúdo de cinzas;
- Densidade;

- Tipo de grupos funcionais presentes na superfície.

A natureza do adsorbato depende da:

- Polaridade;
- Hidrofobicidade;
- Tamanho da molécula;
- Solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção;
- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente (Salame *et al.*, 2003).

As condições de contorno incluem a:

- Temperatura: geralmente a adsorção é exotérmica;
- Polaridade do solvente, quando aplicável;
- Velocidade de agitação: dispersão de partículas homogêneas;
- Relação sólido-líquido: quanto mais alta maior a taxa de adsorção;
- Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho maior a superfície de contato;
- Concentração inicial: taxa é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão;
- Ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos. Materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pHs favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas;
- E a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

Grupos constituintes ou impurezas da superfície do carvão também podem limitar a adsorção, podendo repelir as moléculas do adsorbato (Ishizaki *et al.*, 1981).

O processo de adsorção é espontâneo e, portanto, tem lugar com uma diminuição da energia livre de adsorção. As interações eletrostáticas aparecem, fundamentalmente, quando o adsorbato é um eletrólito que está dissociado ou protonado em solução aquosa sobre as condições experimentais usadas. Estas interações podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo das cargas de densidade sobre o adsorvente e adsorbato, e das forças iônicas da solução. As interações não eletrostáticas são sempre atrativas e incluem as forças de *van der Waals* e as interações hidrófobas (Castilla, 2004).

3.3.5. Adsorventes

A palavra **adsorvente** aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (Foust *et al.*, 1982).

É importante a escolha dos adsorventes. Os sólidos devem ter características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (Foust *et al.*, 1982).

A natureza físico-química da superfície dos carvões é um importante fator no processo de adsorção e deve ser considerada na seleção e preparação dos carvões para aplicações específicas (Ishizaki *et al.*, 1981).

3.3.5.1. Carvão ativado

O carvão ativado é o nome comercial de um grupo de carvões que se caracterizam por ter uma estrutura porosa e uma superfície interna elevada. São materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade. Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e o processo de fabricação utilizado (Claudino, 2003).

Na maioria dos casos, os carvões ativados, são preparados através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou por carbonização de materiais carbonosos, misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver porosidade (Rodrigues - Reinoso, 2004).

A estrutura e a composição do carvão ativado derivam tanto de suas propriedades adsorventes, como de suas propriedades químicas. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas de gás e soluto se movem desde o fluido até o interior da partícula, e se

unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do gás e do soluto na interface é mais alta do que a do fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (Rodrigues-Reinoso, 2004).

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma de pó ou na forma granular, a partir de uma grande variedade de matérias-primas. O carvão ativado granular (CAG), é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos, tais como: os subprodutos derivados da desinfecção, que incluem os trihalometanos e outros compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular (CAG), a diferença está no tamanho, (aproximadamente 44 μm do pó frente a 0,6- 4 mm do granular) que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada (Castilla, 2004).

Preparação e produção de Carvão ativado

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, sem que haja fusão ou abrandamento que impeça a formação de microporos. Caso a porosidade dos precursores seja baixa, é necessário ativá-los. Os carvões ativados podem ser obtidos de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (Claudino, 2003).

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedade do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (Soares, 2001).

Carbonização: a carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, a temperatura superior a 473K(200°C). É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os átomos de carbono residual são então agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos grafíticos elementares. A disposição desses cristalitos é irregular, deixando interstícios livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses espaços são preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado. Por isso, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa, e o produto carbonizado tem geralmente uma pequena capacidade de adsorção (Rodrigues-Reinoso *et al.*, 1998; Wigmans, 1989).

Os parâmetros importantes que irão determinar 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-prima (Soares, 2001).

Ativação: o carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos e carvão mineral é essencialmente microporoso, mas esta microporosidade pode tornar-se ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos de decomposição. Neste caso, para aumentar o volume destes microporos, a gaseificação é necessária. Isto é usualmente acompanhada por reação com vapor de água ou dióxido de carbono acima de 800°C, pelo qual as moléculas de gás penetram no interior do carvão para remover átomos de carbono (Rodrigues-Reinoso *et al.*, 1998).

A ativação é o processo subsequente a pirólise (Carbonização), e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc) de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (Soares, 2001).

Há dois tipos de ativação que são: ativação química e ativação física.

Ativação química - Envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673K(400°C). Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração, (reação com

ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4) expondo a estrutura porosa do carvão ativado (Nasrin *et al.*, 2000).

Ativação física - A ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases, em uma faixa de temperatura entre 800°C e 1.100°C. Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos (Wigmans, 1989).

Durante a ativação, ocorre uma reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos, pode-se dizer os mais insaturados, eliminando-os como CO. A perda seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, de forma que os microporos do material carbonizado sejam acessíveis às substâncias, onde o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação (Rodrigues-Reinoso *et al.*, 2004).

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção de fase líquida (Soares, 2001).

O grau de carbonização e ativação é caracterizado pelo Grau de Conversão (GC), dados em termos de porcentagem pela Equação 20.

$$GC = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (\text{Eq. 20})$$

Onde m_0 e m_f são as massas iniciais e finais respectivamente.

3.3.5.2. Caracterização dos Adsorventes

Área Superficial

A área superficial interna de adsorventes microporosos é freqüentemente utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (Suzuki, 1990).

Um dos meios mais comuns na determinação da área específica de um sólido

baseia-se na determinação da quantidade de um adsorbato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorbatos normalmente usados para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (Coutinho *et al.*, 2001).

A determinação experimental da área da superfície total dos sólidos porosos é realizada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinarem o volume de nitrogênio (V_m) necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada (V_m), através do volume de gás adsorvido (V), a uma determinada pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05- 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (Coutinho *et al.*, 2001; Suzuki, 1990; Le Page *et al.*, 1987).

Uma isoterma de adsorção consiste de uma série de medidas da quantidade adsorvida em função da pressão de equilíbrio do gás em temperatura constante. Adsorção física é o processo predominante para um gás (chamado de vapor) abaixo da temperatura crítica, o qual tem a pressão de vapor de saturação P_0 . A pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 . A quantidade adsorvida (W_a) pode ser expressa pela massa de gás (usualmente mg) ou volume reduzido a CNTP (normalmente em cm^3) por unidade de adsorvente (normalmente em g). O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações das cinco principais, que são apresentadas na figura 3.2. Os cinco tipos

apresentados foram sugeridos por Brunauer em 1938.



Figura 3.2: Classificação IUPAC das isotermas de adsorção.

A isoterma do tipo I é freqüentemente chamada do tipo Langmuir, corresponde a uma monocamada. No caso da adsorção física, a isoterma do tipo I indica a presença de microporos. A isoterma do tipo II é a mais familiar, a teoria de adsorção em multicamada de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foram desenvolvidas para esse tipo de adsorção. Essa isoterma é indicativa do processo de adsorção em multicamada, sugerindo a presença de superfícies não-porosas ou macroporosas. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que, na saturação, seu número será infinito. A isoterma do tipo III origina-se de superfícies não-porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. A isoterma do tipo IV fornece informações úteis sobre a estrutura dos mesoporos através da histerese, que é a não sobreposição da seção da adsorção e da dessorção. A inclinação a menores valores de P/P_0 corresponde também a cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar. A isoterma do tipo V é próxima do tipo IV, mas com interações muito fracas entre o adsorvente e o adsorbato (Kaneko, 1994).

Porosidade

A acessibilidade da superfície dos materiais porosos aos gases e líquidos é de grande importância em processos de adsorção e também em reações heterogêneas

(Ciola, 1981).

A porosidade dos carvões ativos é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece uma classificação porosa assim resumida:

- Quanto à forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro corresponde a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a um buraco isolado. Se um poro é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte. O poro fechado não está associado com a adsorção e permeabilidade de moléculas, mas ele possui influência nas propriedades mecânicas dos materiais sólidos (Kaneko, 1994). Na Figura 3.3 são apresentados os diferentes tipos de poros em um sólido.

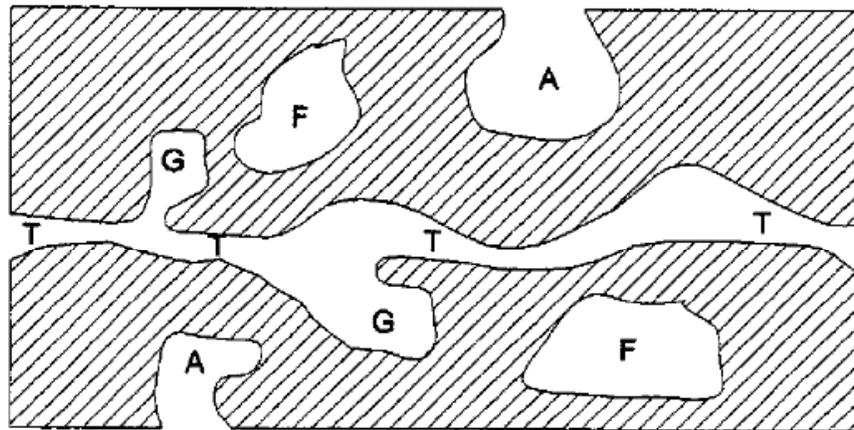


Figura 3.3 - Diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

- Quanto à dimensão dos poros: baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC propõe a seguinte classificação vista na tabela 3.2.

Tabela 3.2 Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporo	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

Os poros do tipo microporos com diâmetro menor que 20 Å, contribuem para a maioria da área superficial, que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Poros do tipo mesoporos com diâmetro entre 20-500 Å são importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos, já os macroporos com diâmetro maior que 500 Å, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

A estrutura porosa do carvão ativado é desenvolvida e modificada durante a ativação, e pode ser ajustada de acordo com o método empregado e sua extensão, por isso pode variar de um carvão a outro. A natureza química também pode ser alterada. (Rodrigues-Reinoso *et al.*, 2004).

A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes, na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (Campos, 1996).

A determinação da porosidade do carvão ativado requer o uso combinado de várias técnicas. Para os macroporos e a parte maior de tamanho dos mesoporos se recomenda a porosimetria de mercúrio. Essa técnica se baseia na penetração do mercúrio nos poros mediante pressão. Para determinar o volume a distribuição de mesoporos e microporos a técnica mais utilizada é a adsorção de gases, normalmente de N₂ a 77K (Rodrigues-Reinoso *et al.*, 2004; Coutinho *et al.*, 2001).

Barret, Joyner e Halenda (1951) *apud* Claudino, 2003 propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento

progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção, como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

Horváth e Kawazoe (1983) *apud* Claudino, 2003 propuseram um método para a determinação da distribuição de tamanho de poros que é baseado na adsorção de nitrogênio a 77K e a baixas pressões. Dubinin (1945-1990) e colaboradores desenvolveram a teoria do enchimento do volume de microporos, que descreve a adsorção em carvões microporosos. O método de Dubinin é um dos mais utilizados para caracterizar a estrutura microporosa e a dimensão média dos microporos (Lm).

Química Superficial

A química superficial dos materiais carbonosos depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos, principalmente de seu conteúdo em complexos superficiais de oxigênio. Estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (Castilla, 2004).

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Ao ser a estrutura do carvão tão desordenada, e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (Rodrigues-Reinoso, 2004).

Assim, quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons π , nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (Castilla, 2004; Barton *et al.*, 1997).

Muitas propriedades dos materiais carbonosos, em particular sua umidade e

comportamento de adsorção, são decisivamente influenciadas pelo oxigênio quimissorvido (Boehm, 2002). O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorbato (Castilla, 2004).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (Boehm, 2002). Os grupos funcionais podem ser vistos na figura 3.4:

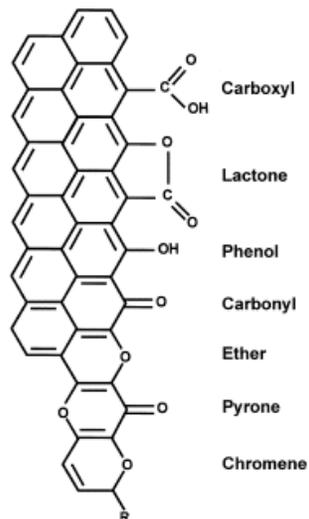


Figura 3.4 – Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamentos térmico e químico (Jung *et al.*, 2001). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, em tratamento, existir agentes oxidantes como, por exemplo, o ozônio, óxido nitroso, óxido nítrico, dióxido de carbono, etc, e com soluções oxidantes como ácido nítrico, hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (Rodrigues-Reinoso, 1998; Figueiredo, 1999). Estes tratamentos fixam certa quantidade de complexos de oxigênio na superfície do

adsorvente como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização, e aumentando a densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (Lopes - Ramon *et al.*, 1999; Castilla *et al.*, 2000). A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (Figueiredo *et al.*, 1999).

Os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions. Carvões com baixo conteúdo de oxigênio apresentam propriedades superficiais básicas e comportamento de troca de ânions. As propriedades superficiais básicas são atribuídas à presença de grupos superficiais básicos (Boehm, 1994).

Além do oxigênio, têm-se ainda outros heteroátomos como o nitrogênio, hidrogênio e fósforo. O conteúdo dos heteroátomos depende da origem do carvão e do método de ativação. O nitrogênio se apresenta na forma de aminas e grupos nitro e o fósforo como fosfato.

Os métodos para determinação dos grupos funcionais, encontrados na superfície do carvão incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas (Boehm, 2002). A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por Boehm (1994), na qual o carvão reage com uma série de bases e a quantidade de base neutralizada é medida. Titulações com bases progressivamente mais fortes fornecem informações sobre a carga superficial total, bem como as funções oxigenadas individuais na superfície dos carvões (Toles *et al.*, 1999).

pH

O pH da solução é um dos fatores chaves que controla a adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, já que determina as interações eletrostáticas. Assim, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito. O pH na qual a carga superficial total é nula é denominado ponto de carga

zero (pH_{pcz}). Quando o pH da solução é menor que o pH_{pcz} , sua carga superficial total ou externa, estará carregada positivamente. Assim, os carvões ácidos têm um pH_{pcz} menor que 7, enquanto que os básicos, tem um pH_{pcz} maior que 7 (Castilla, 2004).

3.3.6. Adsorção de Fenol em fase Aquosa

A adsorção de eletrólitos orgânicos é um processo complicado, devido a uma complexa inter-relação entre interações eletrostáticas e não eletrostáticas. A adsorção de compostos fenólicos, especialmente fenóis, é uma das aplicações que têm sido mais estudadas em fase líquida. Isto se deve, em parte, porque o fenol é uma molécula aromática e por outro que recentemente tem sido considerado um contaminante prioritário. Cabe destacar, que a adsorção de fenol diminui, quando complexos superficiais de oxigênio de caráter ácido, são introduzidos, através de tratamentos de oxidação.

Para explicar a adsorção de fenol, três mecanismos têm sido propostos: mecanismo mediante interações π - π dispersão, mecanismo de formação de ligações de hidrogênio e mecanismo de formação de complexos doadores-receptores de elétrons (Castilla, 2004).

O primeiro mecanismo foi proposto por Coughlin e colaboradores 1968, *apud* Castilla 2004, propuseram que os grupos superficiais de oxigênio de caráter ácido, os quais estão localizados nas bordas das camadas grafênicas, retiram a densidade eletrônica do sistema de elétrons π , criando buracos positivos, na banda de condução π das camadas grafíticas. Isto conduz a uma interação mais fraca, entre os elétrons π do anel aromático do fenol e dos elétrons π das camadas grafênicas, ocasionando uma diminuição na quantidade de fenol adsorvida. Estes autores também relataram que as moléculas de água da solução se unem mediante ligações de hidrogênio aos grupos funcionais de oxigênio. Neste caso, os autores adaptaram a proposta de Dubinin, de que as moléculas de água adsorvidas, atuam como centros de adsorção secundários, que retêm outras moléculas de água mediante ligações de hidrogênio. O resultado final é a formação de agrupamentos de moléculas de água sobre a superfície do carvão que bloqueiam a acessibilidade das moléculas de fenol, no interior da estrutura porosa do mesmo (Castilla, 2004).

Uma carga superficial negativa provém da dissociação de grupos ácidos,

enquanto que uma carga superficial positiva se deve, com maior probabilidade, a existência de regiões ricas em elétrons π , no interior das camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis, receptores de prótons da solução. Ambas as cargas dependem do pH da solução.

Uma alta hidrofobicidade superficial (baixa conteúdo de oxigênio superficial) melhora as interações hidrófobas com os solutos hidrófobos, aumentando a quantidade adsorvida. Além disso, uma alta hidrofobicidade evita a união preferencial das moléculas de água, mediante ligações de H₂, que reduzem a capacidade de adsorção do carvão. A densidade eletrônica das camadas grafênicas influi, principalmente sobre a adsorção de compostos aromáticos porque afetam as interações π - π de dispersão.

Por outro lado, Mattson (1971) e colaboradores, *apud* Castilla 2004, sugeriram que os compostos aromáticos são adsorvidos sobre os carvões, mediante um mecanismo de formação de complexos doadores-receptores de elétrons. O oxigênio dos grupos carbonílicos da superfície do carvão atua como doador de elétrons, e o anel aromático do adsorbato como receptor. Segundo este mecanismo, a oxidação do carvão dá lugar a uma diminuição da quantidade de fenol adsorvida, porque os grupos carbonílicos são oxidados a ácidos carboxílicos, e os complexos doadores-receptores não podem mais ser formados (Castilla, 2004).

Mahajam (1980) comprovou que as moléculas de fenol e água competem para formar ligações de hidrogênio com os grupos superficiais de oxigênio, do tipo carboxílico. Nesta competição, as moléculas de água têm preferência sobre as de fenol, por unirem-se através de ligações de hidrogênio na superfície do carvão.

Em estudo realizado por Castilla (2004), foi observado que máxima capacidade de adsorção é alcançada em meio ácido, porque os fenóis não estão dissociados e predominam as forças de dispersão. Em meio básico, a adsorção diminui, causando forças repulsivas eletrostáticas, entre a carga negativa da superfície dos ânions fenolatos, e entre os ânions fenolatos entre si. A funcionalização do adsorbente e do adsorbato, que aumenta a densidade eletrônica π , conduz a uma maior adsorção do composto aromático, caso o processo esteja regido por forças de dispersão hidrófobas.

Radovic (1997) *apud* Salame *et al.*, 2003 estudou o efeito dos grupos da superfície na adsorção de compostos aromáticos em solução. Concluiu que, com a oxidação da superfície do carvão ativado, a densidade do elétron π nas camadas grafênicas diminui, e assim reduz o potencial dispersivo de adsorção do carvão. A

adsorção de fenol em carvão ativado ocorreu por interações dispersivas, entre os elétrons π no anel aromático do adsorbato e os elétrons π no carvão. A presença dos grupos funcionais básicos na superfície do carvão aumenta a densidade eletrônica π nas camadas de grafeno dos carvões ativados, e esta interação dispersiva entre os elétrons π - π torna-se mais forte, aumentando desta forma a adsorção de fenol.

Os resultados obtidos por Salame *et al.* (2003), indicaram que a adsorção de fenol em solução, com carvões que apresenta pH_{pcz} ácido depende mais da porosidade, do que da superfície química. A oxidação do carvão ativado resultou num decréscimo na remoção de fenol, o qual está ligado ao decréscimo na energia média dos sítios de adsorção. Este decréscimo é combinação de dois fatores: O primeiro é relatado no decréscimo do volume de microporos que resulta na destruição destes poros; o segundo fator é o aumento no número de grupos ácidos na superfície do carvão. Eles removem os elétrons π da matriz do carvão e assim causam um decréscimo na energia média dos sítios. A adsorção de fenol segue duas rotas: a adsorção química (quimissorção), na qual pega lugar via ligação éster formado entre o grupo OH do fenol e os grupos carboxílicos da superfície do carvão; e a adsorção física (fisissorção) ocorre devido a interações dispersivas entre a ligação benzeno do fenol e dos planos basais do carbono. Entretanto, adsorção física não dependeu diretamente dos grupos funcionais da superfície, isto foi afetado indiretamente, pela presença de grupos carboxílicos. Como já mencionado, os grupos carboxílicos são ativados como receptores de elétrons, causando decréscimo na densidade do elétron π nos planos do carbono, o qual leva a um decréscimo na força de interações, entre a ligação aromática da molécula do fenol, e do plano basal do carbono. O efeito global é o decréscimo na energia média dos sítios de adsorção.

Estudos recentes utilizando a turfa ativada para remoção de fenol em solução aquosa, revelaram que em pH maiores que o pK_a do fenol, ocorre uma dissociação do hidrogênio no anel aromático (Claudino, 2003).

Pode-se verificar em algumas pesquisas, que a adsorção de fenol é maior em carvões de natureza básica, onde o ponto de carga zero é básico e tem-se baixo valor de oxigênio. A natureza básica ou ácida dos carvões se deve a presença de grupos funcionais oxigenados, que são conhecidos por afetar as propriedades adsorptivas dos carvões ativados. A presença de grupos funcionais ácidos na superfície impede a adsorção de compostos fenólicos nos carvões ativados. A retenção de alguns compostos orgânicos é menor em carvões ácidos do que em carvões de natureza básica, até mesmo

quando sua área superficial é muito mais desenvolvida (Ania *et al.*, 2002).

Nevskaia *et al.* (2001), propõe que quando a isoterma de fenol apresentar a forma de L significa que é adsorvido no carbono através de fracas interações entre elétron π no fenol e elétron π do carbono, já quando a isoterma apresentada tem duas fases, o mecanismo é complexo doador-receptor, isso ocorre entre grupos de oxigênio na superfície básica e da ligação aromática do fenol, respectivamente.

Tseng *et al.* (2003), pesquisou restos de madeira de pinus, onde o precursor foi preparado e suas propriedades físicas como: número de iodo, área superficial BET, distribuição do tamanho dos poros e volume de poros totais, foram medidas. Verificou que a reação de adsorção pode, principalmente, resultar de ligações hidrogênio entre os grupos hidroxil do fenol e grupos funcionais, tais como, os grupos carboxílicos na superfície do carvão.

Estudos feitos por Jung *et al.* (2001), comprovaram que o comportamento de adsorção de fenóis e clorofenóis em carvões ativados não foi afetado pelas propriedades físicas do carvão ativado, mas principalmente afetada pela interação química. Também o mesmo autor interpretou que as forças dispersivas entre o elétron π da ligação dupla do carvão ativado e o elétron π da molécula do fenol são o principal mecanismo de adsorção.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

4.1. MATERIAIS

4.1.1. Soluções

A solução sintética de fenol usada nos experimentos foi produzida a partir de fenol Cristal PA, PM 94, 11, ponto de congelamento mínimo 40,5°C e água no máximo de 0,2%, da marca NUCLEAR.

A solução padrão de fenol foi preparada na concentração de 1000 mg.L⁻¹ e a partir desta solução foram preparadas soluções de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 mg.L⁻¹.

4.1.2. Adsorventes

A Tabela 4.1 apresenta os materiais precursores, o tratamento e a definição dos materiais adsorventes.

Tabela 4.1 - Adsorventes usados nos estudos de adsorção de fenol com seus respectivos precursores e tratamentos realizados.

Precursor	Tratamento	Definição
Carvão Mineral Rejeito CB-R2	Oxidação com H ₂ O ₂	Carvox
Serragem de Pinus	Pirólise a 800°C	CPS
	Ativação com vapor de água a 800°C	CAS
Pinha de <i>Pinus eliotti</i>	Pirólise a 800°C	CPP
	Ativação com vapor de água a 800°C	CAP
Incombusto	Sem tratamento	CAI
	-	Norit CGC 8-30

O material precursor Serragem de Pinus foi fornecido pela indústria Perdigão, de Videira (SC). O material precursor Pinha (*Pinus eliotti*) foi coletado na região de

Florianópolis e seguiu pelo processo de seleção.

O Carvão mineral precursor CB-R2, foi fornecido pela Carbonífera Criciúma. O adsorvente Carvox preparado a partir do carvão mineral CB-R2 foi oxidado com H₂O₂, em uma concentração de 100mg.L⁻¹, em temperatura de oxidação controlada à 40°C por 2 horas.

O Incombusto (CAI) fornecido pela indústria Perdigão de Videira (SC) não sofreu nenhum tipo de tratamento.

Os carvões pirolisados CPP (Carvão Pirolisado da Pinha) e CPS (Carvão Pirolisado da Serragem) foram ativados com vapor de água, sendo então denominados CAP (Carvão Ativado da pinha) e CAS (Carvão Ativado da Serragem), respectivamente.

O carvão ativado Norit CGC 8-30 foi utilizado como padrão de comparação para os materiais adsorventes. Este é um carvão granular ativado com vapor d'água que pode ser utilizado em diversas aplicações, principalmente na remoção de compostos orgânicos.

4.2. MÉTODOS

4.2.1.Preparação dos Carvões Ativados

Na preparação dos carvões ativados, os materiais precursores de biomassa (Pinha e Serragem) foram secados em estufa por 3 horas e após foram conduzidos ao preparo de carbonização para posterior ativação com vapor d'água.

A Figura 4.1 apresenta os dois precursores resíduos de biomassa, usados na pesquisa, sendo a) Serragem de Pinus e b) Pinha de *Pinus eliotti*.



Figura 4.1. Imagens: a) Material Precursor - Serragem; b) Material Precursor - Pinha do *Pinus elliotti*.

4.2.1.1. Carbonização (Pirólise)

Para cada ensaio de carbonização, aproximadamente 120g dos materiais precursores de biomassa foram pesados em balança eletrônica (Marck 205 A, Bel Engineering). A carbonização foi realizada em retorta (mufla) elétrica (400 D Fornos Lavoisier) a 1 atm e atmosfera inerte de N_2 ($0,2NL.min^{-1}$). A temperatura escolhida para a pirólise foi $800^{\circ}C$, e o tempo de residência de 30 minutos para ambos os carvões. Estudos recentes, reportados por Schultz, 2005 e Claudino, 2003, utilizaram a turfa como material precursor para a produção de carvões ativados com vapor d'água, os mesmos comprovaram que a temperatura de $800^{\circ}C$ é a temperatura ideal para obter carvões ativados com bom desenvolvimento de poros e grande área superficial. A partir desses resultados foi adotado então a temperatura de $800^{\circ}C$ tanto para a carbonização quanto para a ativação. Após o tempo da pirólise a amostra foi retirada e resfriada em dessecador. Posteriormente, as amostras pirolisadas foram pesadas em temperatura ambiente.

O material foi moído e peneirado em malha de 8-25 *mesh* que corresponde a 2,3-0,71mm, e armazenados em frascos fechados para evitar o contato com o ambiente.

A partir da Pirólise foram obtidas duas amostras, assim denominadas CPP (Carvão Pirolisado da Pinha) e CPS (Carvão Pirolisado da Serragem).

4.2.1.2. Ativação

A ativação foi realizada em Reator tubular de aço inox 310S a 1 atm de pressão, que é formado por um tubo cilíndrico de aço com 700mm de comprimento e 20mm de diâmetro interno. O reator é apresentado na figura 4.2.

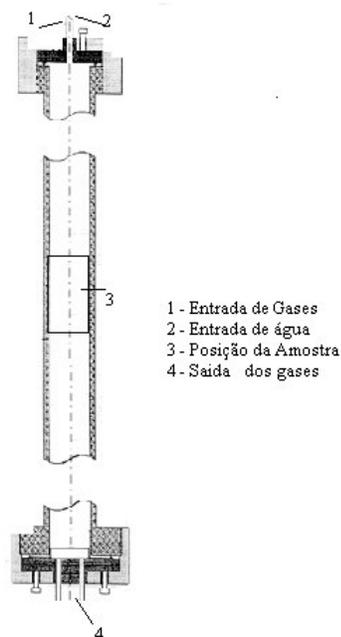


Figura 4.2 – Reator tubular usado para ativação com vapor d’água.

O material carbonizado foi colocado na parte central do Reator para que o carvão se mantivesse na zona mais quente do reator. Cerca de 15 gramas do material pirolisado na granulometria de 0,71- 2,3 mm foram adicionadas ao Reator. O mesmo era colocado dentro de um forno vazado (camisa) em temperatura estabilizada em 800°C em atmosfera e assim mantido por 30 minutos. As amostras foram submetidas diretamente na temperatura desejada (set point). O leito do reator foi submetido a um fluxo contínuo de 0,1 NL.min⁻¹ de N₂ (gás inerte, proveniente de um cilindro de N₂ padrão da White Martins) para evitar qualquer tipo de oxidação e combustão do carvão durante o aquecimento. O fluxo de água adicionado ao reator foi de 0,4 ml.min⁻¹, através de uma bomba peristáltica (modelo B332AA da Empresa Micronal). Após o tempo de ativação o reator foi removido do forno e o fluxo de N₂ foi aumentado para 1NL.min⁻¹, promovendo assim o resfriamento do material ativado por um período de 1

hora (Claudino, 2003; Schultz, 2005). Após o resfriamento, o material foi pesado para verificar o grau de conversão e acondicionado em frascos fechados para uso posterior.

A partir da Ativação com vapor d'água, foram obtidos os carvões ativados CAP (Carvão Ativado da Pinha) e CAS (Carvão Ativado da Serragem).

4.2.2. Caracterização dos Materiais Adsorventes

A análise imediata dos materiais revela a quantidade de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo que a amostra possui. A umidade do carvão foi determinada pelo aquecimento de massa conhecida a temperatura de 105°C em estufa Biopar Ltda, Modelo B22ST, até estabilização de peso. Por diferença do peso da amostra inicial pela final, se obteve a umidade. Após esta etapa, a amostra restante foi levada à fornalha mufla a 950°C por cerca de 5 - 7 minutos, resfriada em dessecador e pesada, encontrando desta forma o conteúdo de matéria volátil. Para determinar o conteúdo de cinzas, o material residual da análise anterior foi levado a mufla (Forno Lavoisier, Modelo 400 D), inicialmente a temperatura ambiente e elevada até a temperatura de 800°C, permanecendo até que todo o material fosse queimado. Em seguida o resíduo foi removido do forno, resfriado em dessecador e pesado. Por diferença se obteve o conteúdo de cinzas e carbono fixo. Esse procedimento segue a Norma ABNT MB-15, 1949.

A análise elementar (C, H, N, S) foi obtida a partir de uma quantidade de amostra previamente seca, utilizando o Analisador Elementar CE Instruments-CHN-S EA1100. Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

O pH_{pcz} , denominado ponto de carga zero, foi obtido pela mistura de 1 grama de carvão com 20 mL de água destilada livre de CO_2 . A mistura foi agitada em Shaker da Marca DIST 940, permanecendo em agitação a temperatura ambiente até obter pH constante (Castilla *et al.*, 2000). O pH_{pcz} é o pH acima do qual a superfície total das partículas de carvão é carregada negativamente. Os carvões podem apresentar caráter ácido, básico ou neutro, dependendo do pH_{pcz} encontrado. O pH_{pcz} dos carvões foi medido utilizando um aparelho Sensoglass (SP910T).

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm, onde 1 g de amostra de carvão foi colocada em contato com

50mL de 0,1N das seguintes soluções: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram selados e agitados em Shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10mL foi filtrada, onde o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl (0,1N) e NaOH (0,1N), respectivamente. O número de grupos ácidos foi determinado, usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos; Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO₃ neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculada da quantia de HCl que reagiu com o carvão.

A caracterização textural (Área Superficial, Porosidade, volume de poros) foi realizada na Central de Análises da Engenharia Química, através da adsorção de N₂ a 77K em aparelho volumétrico multi-ponto automático (Autosorb 1C – Quantachrome).

A Caracterização da Superfície dos Carvões Ativados foi obtido através da Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipado com EDAX (espectrometria de energia dispersiva de raios-X), realizada pelo aparelho de MEV da Marca Phillips XL30, no Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina. Esta análise fornece os espectros dos carvões, assim como as fotografias de superfície dos mesmos. O MEV é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas das amostras através da emissão de raios-x, o MEV fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando assim a identificação de praticamente qualquer elemento presente na amostra.

4.2.3.Experimentos no Estudo da remoção de Fenol

4.2.3.1. Determinação das condições Experimentais de Adsorção

Para estudar o processo de adsorção, é preciso determinar qual a faixa de pH de trabalho. Para esta determinação os experimentos foram conduzidos sobre batelada à temperatura de 25 ± 2°C, onde quantidades de amostra de carvão conhecidas eram adicionadas em frascos erlenmeyer, com mesmo volume de solução (100mL) e mesma concentração de adsorbato (35mg. L⁻¹), alterando os valores de pH na faixa entre 2-10. Os frascos eram fechados para evitar contaminação e então agitados em shaker da

marca DIST onde permaneciam por 24 horas. Ao final deste período, as amostras eram recolhidas, centrifugadas e analisadas para fenol, avaliando deste modo a melhor faixa de pH para conduzir os experimentos.

Ao estudar a dosagem necessária da massa de carvão para remover o adsorbato em estudo, os experimentos foram conduzidos com mesmo volume de solução (100mL), mesma concentração de fenol (25mg. L^{-1}), mesmo pH obtido do estudo anterior, adicionando diferentes quantidades de amostra dos carvões.

Esses estudos foram realizados por um período de 24 horas em frascos hermeticamente fechados para evitar contaminação da amostra e evaporação, e agitados em shaker, sobre temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Para a correção do pH, soluções de NaOH e HCl 0,1N foram usadas.

4.2.3.2. Experimentos Cinéticos

Os experimentos cinéticos foram realizados pelo modo estático, com massa conhecida de carvão, em contato com uma solução de fenol (volume de 100mL), ajustados em pH 6,2, sendo que os experimentos se estenderam por 24 horas à $25 \pm 2^\circ\text{C}$, e de tempos em tempos, as amostras eram coletadas e analisadas para fenol. Três diferentes concentrações foram estudadas: 20, 40 e 60 mg.L^{-1} . Os experimentos cinéticos são importantes, pois vão descrever o tempo necessário para os adsorventes atingirem o equilíbrio, nas condições de estudo.

4.2.3.3. Experimentos de Equilíbrio

O estudo de um processo de adsorção particular requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais se utilizam para avaliar a capacidade de diferentes carvões ativados para adsorver uma molécula determinada. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, da qual geralmente se utiliza para escolher entre diferentes carvões ativados, o mais apropriado para uma aplicação particular (Castilla, 2004).

Nos experimentos de equilíbrio, os testes foram realizados pelo método estático. Frascos de controle foram feitos, para avaliar a perda de fenol da solução por volatilização e para checar a existência de contaminantes orgânicos no adsorvente

(Roostaei *et al.*, 2004).

Obtenção das Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas, pela adição de massa conhecida de adsorvente, pesada em Balança Eletrônica Bel Engineering, Modelo Mark em frascos erlenmeyer de 250 mL, com diferentes concentrações de fenol. O volume de solução de fenol adicionada ao carvão foi de 100mL, ajustados em pH 6,2. A faixa de concentração de fenol estudada variou entre 10-60 mg. L⁻¹.

O processo de adsorção ocorreu sobre banho termostaticado (25 ± 2°C), agitado em Shaker (modelo Dist 940), por 24 horas para garantir que o equilíbrio fosse atingido. O pH foi ajustado com HCl e NaOH 0,1 N. Após o tempo de equilíbrio ser alcançado, 10 mL de cada amostra eram centrifugadas, em Centrífuga Presvoc DCS- 16Ry e analisadas para fenol.

Ao comprimento de onda de 269 nm, a concentração de fenol foi determinada comparando a absorbância da luz da amostra da solução contra a curva de calibração apropriada nesta faixa de concentração, medida esta feita em um spectrum UV1650PC, UV-visible-spectrophotometer da marca Shimadzu.

A quantidade de fenol removida por unidade de massa de adsorvente foi calculada pela Equação 21.

$$q = \frac{(C_0 - C).V}{W} \quad \text{Onde:} \quad (\text{Eq. 21})$$

q = quantidade de fenol removido da solução (mg.g⁻¹)

C = Concentração de fenol determinada espectrofotometricamente após a adsorção (mg. L⁻¹)

C₀ = Concentração inicial de fenol em solução (mg.L⁻¹)

V = Volume inicial da solução de fenol (L)

w = Massa de adsorvente (g)

4.2.3.4. Experimentos em Coluna

As curvas de ruptura consistem em obter, o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Existe também a possibilidade de analisar a reversibilidade do processo por curvas de dessorção da amostra já saturada (Soares, 2001). A dessorção não foi realizada nesta pesquisa, pois o objetivo principal foi avaliar a capacidade dos adsorventes alternativos.

A coluna de vidro de 1,9 cm de diâmetro foi preenchida com o adsorvente cuja massa era conhecida. O efluente sintético foi bombeado de um reservatório de capacidade de 50L, por uma bomba peristáltica, com fluxo ascendente. As amostras eram coletadas manualmente em determinados intervalos de tempo, que variavam progressivamente até que ocorresse a saturação do leito de carvão.

A capacidade total de saturação do leito foi obtida através da Equação 19.

$$q = \frac{Q.C_0.t_{st}}{V.(1-\varepsilon)} - \frac{\varepsilon.C_0}{(1-\varepsilon)} \quad (\text{Eq. 19})$$

Os testes em coluna foram realizados para os carvões CAP, CAS, CAI e Norit CGC 8-30. As características dos ensaios de adsorção em coluna, para os carvões ativados estão apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Características da coluna de adsorção para os carvões ativados.

Características	Adsorventes			
	CAI	CAS	CAP	Norit
Concentração inicial (mg.L ⁻¹)	22,52	22,92	21,34	20,74
Altura do Leito (cm)	10,8	7,5	7,5	4,8
Massa de Adsorvente(g)	2,	2,2	2	5
Diâmetro da Coluna (cm)	1,9	1,9	1,9	1,9
Vazão (mL.min ⁻¹)	5	3,6	5	8,34
Temperatura de Operação (°C)	25±2°C	25±2°C	25±2°C	25±2°C
pH da solução	6,25	6,3	6,26	6,2

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Os resíduos de biomassa escolhidos neste estudo (Pinha e a Serragem), foram secados em estufa a 105°C por 3 horas e posteriormente, foram submetidos à análise imediata. Os resultados da análise imediata dos materiais precursores são apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Análise imediata dos materiais naturais precursores

<i>Parâmetros</i>	<i>Serragem (%)</i>	<i>Pinha (%)</i>	<i>CB-R2 (%)</i>
Umidade	7,01	9,58	2,61
Matéria Volátil	78,49	68,41	10,22
Cinzas	0,91	0,44	77,82
Carbono Fixo	13,59	21,57	9,35

Obs: Os valores estão quantificados em base úmida.

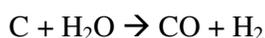
A partir da tabela 5.1 pode-se observar que o resíduo de biomassa proveniente da pinha de *Pinus elliotti* apresentou valores de carbono fixo maiores que a da Serragem, enquanto que os valores referentes à matéria volátil e cinzas diminuíram. O precursor mineral CB-R2 apresentou altos teores de cinza.

Após caracterização, os materiais precursores (Pinha e Serragem) foram submetidos aos processos de carbonização e ativação com vapor d'água. A tabela 5.2 apresenta os diferentes graus de conversão mássica dos materiais naturais resíduos de biomassa que foram obtidos através da Equação 20 no item 3.3.5.1.

Tabela 5.2 Grau de Conversão

<i>Carvões</i>	<i>Carbonização</i>	<i>Ativação com vapor d'água</i>
Pinha	73% por 30 minutos	14% por 30 minutos
Serragem	78% por 30 minutos	11% por 60 minutos

Verifica-se a partir da tabela 5.2, que a ativação da Pinha apresentou maior reatividade em relação à Serragem. A reatividade é relacionada com a taxa de reação que ocorre com o carbono e o agente oxidante (vapor d'água), que é apresentado na reação 01.



(reação 01)

Os materiais adsorventes Carvox, CPP (Carvão Pirolisado da Pinha), CAP (Carvão Ativado da Pinha), CPS (Carvão Pirolisado da Serragem), CAS (Carvão Ativado da Serragem), CAI (Carvão Ativado Incombusto) e Norit foram caracterizados através da análise imediata, análise elementar e grupos funcionais. A química superficial dos adsorventes foi identificada seguindo determinação do método de Boehm. A Tabela 5.3 apresenta a caracterização química dos adsorventes.

Tabela 5.3 Tabela referente à caracterização química dos materiais adsorventes em estudo.

Análises			Carvox	CPP	CAP	CPS	CAS	CAI	Norit
Umidade(%)			3,08	1,08	0,94	1,03	5,89	11,33	6,39
pH _{pcz}			3,31	9,16	9,52	8,31	9,12	9,98	10,22
Análise Imediata % em bs.	MV		10,16	6,3	4,97	5,94	5,1	7,53	4,58
	CF		10,38	91,5	92,91	92,7	93,97	87,86	93,26
	C _z		79,46	2,22	1,99	1,36	1,53	4,54	2,24
Análise Elementar (%)	C		*	*	89,84	*	91,73	80,17	89,08
	N		*	*	n.d	*	n.d	0,8	n.d
	H		*	*	1,16	*	1,15	n.d	n.d
	S		*	*	n.d	*	n.d	n.d	n.d
	O		*	*	7,01	*	5,59	14,49	8,68
Grupos Funcionais (mEq/100g)	GBT		0,217	6,294	7,24	5,733	5,91	6,892	7,99
	GAT		11,64	3,37	3,847	3,545	2,962	5,217	5,024
	AC		9,139	2,199	1,595	2,28	2,139	2,67	2,389
	L		0,328	0,526	0,493	0,172	0,299	1,652	0,896
	F		2,181	0,649	1,759	1,093	0,524	0,895	1,739

* Análise não realizada; n.d não detectado; bs base seca; MV matéria volátil; C_F carbono fixo; C_z cinzas; N nitrogênio; O Oxigênio; H hidrogênio; S enxofre; GBT Grupos funcionais básicos totais; GAT Grupos Ácidos totais; AC Ácidos Carboxílicos; L Lactonas; F fenóis.

O resultado da caracterização química apresentada na Tabela 5.3 referente à análise imediata revela que os carvões ativados CAS e CAP apresentaram baixos teores de cinza e matéria volátil, e altas quantidades de carbono fixo. A diminuição da matéria volátil dos materiais ativados (CAP e CAS) com relação aos carvões pirolisados (CPP e CPS) ocorre devido à liberação de gases de decomposição como CO e CO₂ e como

consequência, há um aumento no teor de carbono fixo. O carvão CAI foi um dos carvões ativados que revelou maiores quantidades de matéria volátil e cinzas e uma menor quantidade de carbono fixo. O adsorvente mineral oxidado denominado Carvox, apresentou altos teores de cinzas e baixo conteúdo de carbono fixo. Este resultado é característica do próprio precursor mineral (CB-R2). Os resultados da análise imediata do carvão Norit CGC8-30 demonstradas na Tabela 5.3 não apresentam diferenças muito significativas em relação aos carvões CAP e CAS.

Através da análise elementar, pode-se verificar que o elemento oxigênio é encontrado em maior percentagem no carvão CAI. A análise elementar comprovou altos índices de carbono e oxigênio, sendo que em nenhum dos carvões ativados foi detectado a presença de enxofre em sua composição.

Com relação aos grupos funcionais, os Carvões se diferem nos grupos quantificados, sendo que o Norit apresenta caráter básico superior aos outros carvões. Entre os grupos superficiais ácidos, os grupos carboxílicos são os predominantes nos carvões ativados estudados, com exceção do CAP que apresenta maior quantidade de grupos fenólicos. Ambos carvões ativados são alcalinos, por apresentar pH_{pcz} superior a pH 7. O Carvox foi o único adsorvente que apresentou caráter ácido, com pH_{pcz} 3,3 e altas concentrações de grupos ácidos totais.

Os grupos funcionais básicos dos Carvões Ativados CAS e CAP produzidos a partir dos carvões pirolisados CPS e CPP aumentaram devido à gaseificação realizada com vapor d'água, o que já era esperado. Diversos autores como Figueiredo (1999) e Jung(2001), já haviam constatado que as características químicas superficiais dos materiais carbonosos determinadas pela acidez ou basicidade podem ser alteradas dependendo do processo de ativação, permitindo assim a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono. Esses autores também relatam que quando os materiais carbonosos são aquecidos em atmosfera inerte algumas destas funcionalidades podem ser removidas seletivamente.

A Figura 5.1 fornece os espectros das amostras de carvões ativados obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDAX) no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

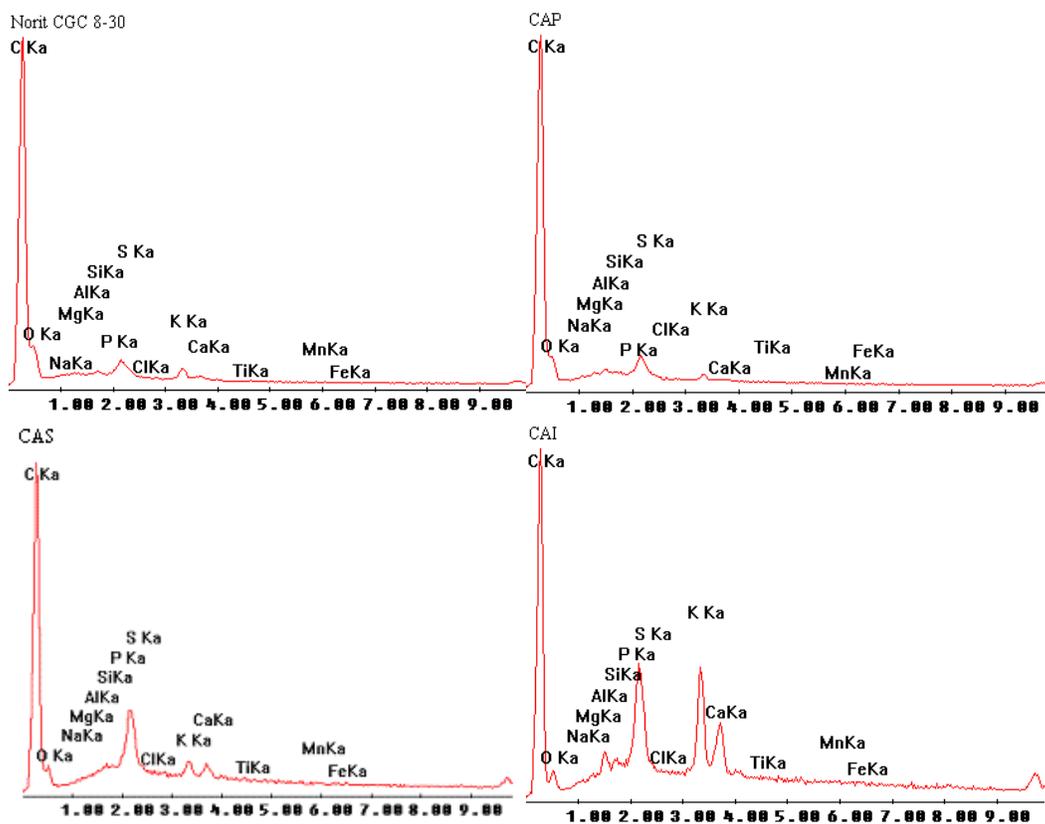


Figura 5.1 - Espectros das amostras de carvões CGC 8-30, CAP, CAS e CAI.

Comparando-se os espectros, pode-se verificar que os carvões CAP e Norit CGC8-30 apresentam espectros semelhantes.

Observou-se uma diferença na química superficial do CAI comparado aos demais espectros, o que pode ser explicado pelo fato do carvão CAI ser um carvão proveniente da queima incompleta de Serragem de Pinus em caldeira, em temperaturas na faixa de 800 - 900°C, resultando em um material com características diferentes do carvão CAS, mesmo tendo como semelhança o mesmo precursor. O que diferenciou neste caso foi o método de ativação com ar de combustão.

Através dos espectros (Figura 5.1) foi obtida a análise química semiquantitativa apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Análise química semiquantitativa dos carvões ativados através do MEV.

<i>Elementos (w_t %)</i>	<i>Carvões Ativados</i>			
	<i>Norit</i>	<i>CAP</i>	<i>CAS</i>	<i>CAI</i>
C	74,63	79,04	77,33	65,01
O	21,24	16,69	11,98	10,5
Na	0,45	0,27	0,08	0
Mg	0,33	0,22	0,07	0,15
Al	0,03	0,56	0,11	1,43
Si	0,27	0,14	0,68	1
P	0,04	1,04	2,53	2,79
S	0,3	0,81	1,71	2,01
Cl	0	0,11	0,19	0,2
K	1,95	0,72	2	0,98
Ca	0,61	0,1	1,89	5,24
Ti	0	0	0,26	0,38
Mn	0,07	0,17	0,69	0,57
Fe	0,09	0,15	0,48	0,91

Obs : os resultados são apresentados em porcentagem de peso das amostras.

A partir da tabela 5.4, pode-se verificar que os carvões ativados possuem como elementos majoritários o carbono e o oxigênio. Os carvões Norit e CAP apresentaram estrutura química similar. Os carvões CAI e o CAS apresentaram os mesmos elementos em pequenos percentuais representados pelos elementos químicos Ca, P, S, Al, Si e K. Isso pode ser justificado pelo fato de que ambos carvões são provenientes do mesmo precursor (Serragem).

5.2 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

A análise da propriedade estrutural dos carvões inclui: a determinação da área superficial, extensão da microporosidade e a distribuição do tamanho dos poros.

A Figura 5.2 representa as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K das amostras dos carvões ativados.

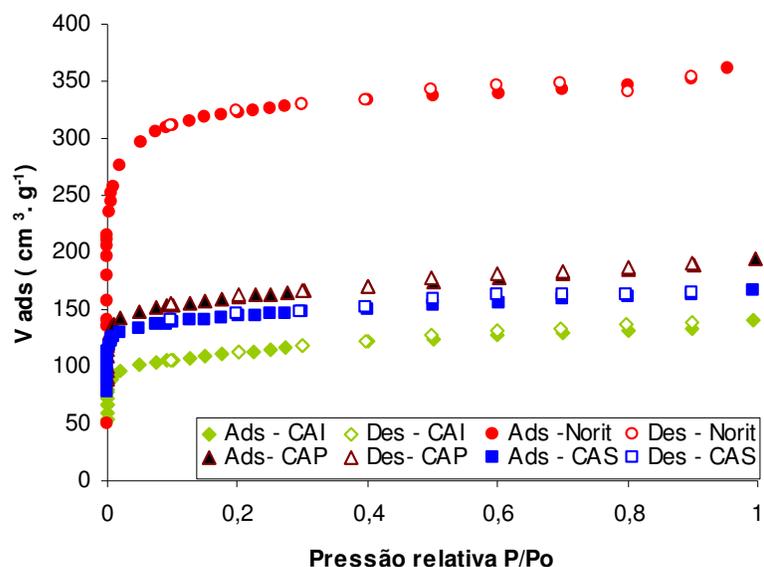


Figura 5.2 – Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ à 77K para os Carvões Ativados.

Através da classificação de isothermas propostas por BET, a isoterma que representa as curvas encontradas na Figura 5.2 através da adsorção de N₂ são as do tipo I. A forma da isoterma é típica de sólidos com alta microporosidade.

A medida da pressão relativa e volume adsorvido do gás N₂ são comumente usados em vários modelos matemáticos para calcular a cobertura da monocamada de N₂ adsorvido na superfície do adsorvente (Nasrin, 2000). O modelo BET foi aplicado aos dados de adsorção de N₂ a pressão relativa de 0,05-0,35, quando a cobertura da monocamada de moléculas de N₂ é assumida para ser completa, obtendo-se deste modo a área superficial dos carvões ativados, conforme apresentada na tabela 5.5.

A Figura 5.3 mostra a distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para os carvões ativados.

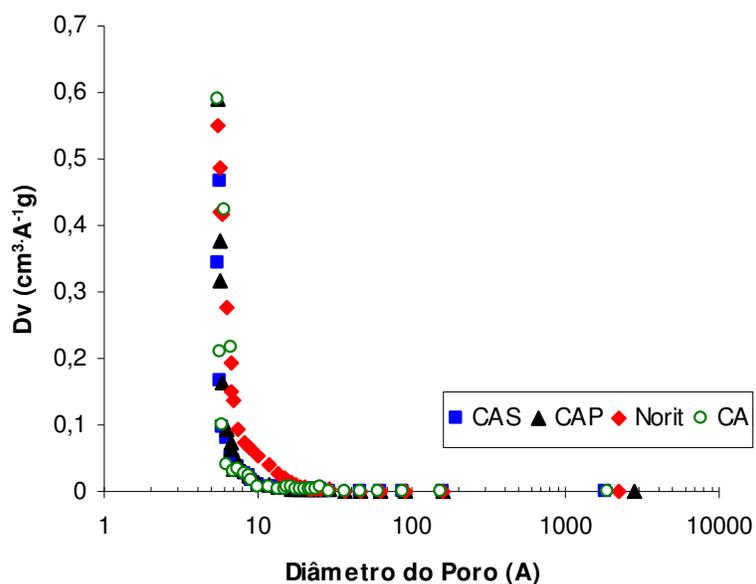


Figura 5.3-Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método BJH.

Na Figura 5.3 é confirmado que a maior parte da estrutura dos carvões ativados é constituída por microporos.

A Figura 5.4, mostra a distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método HK (Horváth e Kawazoe).

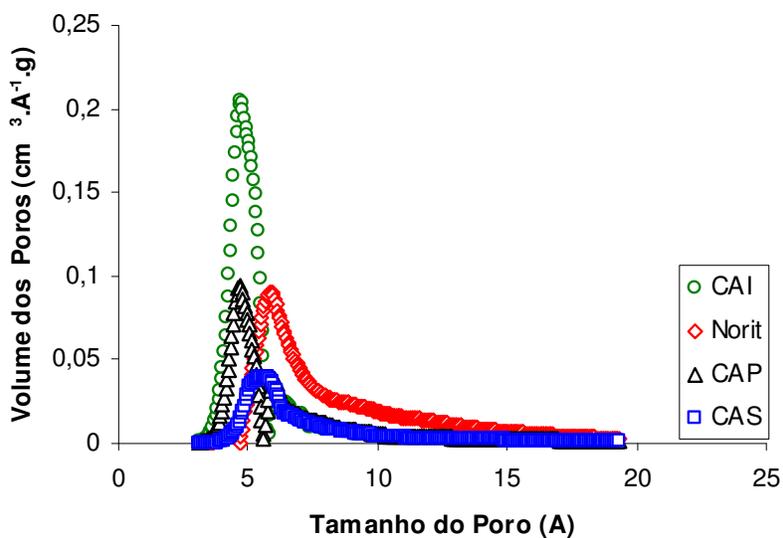


Figura 5.4 Distribuição do tamanho dos poros pelo método HK para os carvões ativados.

O plote HK (Figura 5.4) mostra a distribuição do tamanho de microporos dos carvões ativados em estudo, onde é possível concluir que esses carvões possuem grande quantidade de poros na faixa de 4 a 6 angstroms.

A extensão da microporosidade é avaliada aplicando dados de isotermas a baixas pressões para a equação de Dubinin-Radushkevich (DR). Através da equação de Dubinin-Radushkevich, o software do Autosorb executa os dados, fornecendo parâmetros como a largura média dos microporos (L_m) e o volume de microporos (W_0), que constam na Tabela 5.5.

A Tabela 5.5 apresenta o resumo da caracterização textural através de seus parâmetros.

Tabela 5.5 - Parâmetros da caracterização textural

Carvões	Parâmetros de Dubinin Raduskevich		Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)	Parâmetros de Distribuição de tamanho de poros de acordo com o método BJH.		
	W_0 ($cm^3.g^{-1}$)	L_m (nm)		Micro%	Meso%	Macro%
Norit	0,479	2,22	993	91,45	7,25	1,30
CAP	0,241	1,82	499	82,37	15,72	1,91
CAS	0,218	1,74	449	86,92	12,15	0,93
CAI	0,170	2,09	356	80,88	16,82	2,30

Os parâmetros área superficial BET, volume de microporos (W_0), largura dos microporos (L_m) e a distribuição de tamanho de poros apresentados na Tabela 5.5, mostraram que o Norit CGC8-30 apresentou uma área superficial superior aos outros carvões ativados ($993 m^2.g^{-1}$), bem como uma maior microporosidade, o que pode ser justificada pela distribuição do tamanho dos poros. O carvão CAP apresentou área inferior ao Norit CGC 8-30, representando uma área proporcional à metade do Carvão comercial. Em seguida aparece o CAS com área superficial igual a $448m^2.g^{-1}$ e CAI com $355m^2.g^{-1}$. Os carvões ativados têm sua estrutura porosa formada principalmente por microporos. Em relação aos mesoporos, o CAI e o CAP apresentam maior proporção de mesoporos do que os carvões Norit e CAS. Os parâmetros de volume de microporos (W_0) seguem a mesma ordem da área superficial.

5.3. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

As imagens da superfície dos carvões ativados foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 100 vezes que são apresentadas na Figura 5.5.

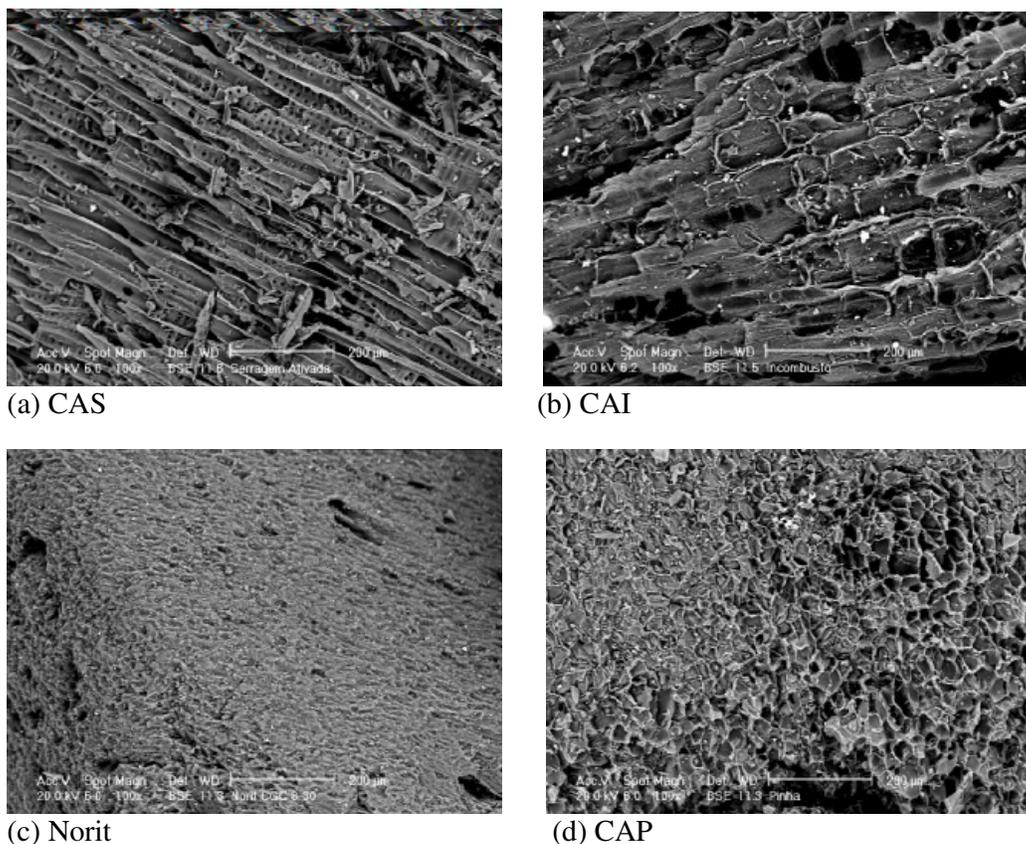


Figura 5.5 – Imagens obtidas através de MEV da superfície dos carvões: a) CAS, b) CAI, c) Norit e d) CAP.

Ao analisar as imagens obtidas através de MEV, pode-se observar que a Figura 5.5 (a) que representa o CAS e a Figura 5.5 (b) que representa a CAI, apresentam características morfológicas semelhantes. Ambas as imagens têm uma estrutura lamelar, que identifica o mesmo precursor (Serragem de Pinus), com a única diferença no modo de preparação dos carvões ativados, onde o CAI sofreu oxidação através da queima incompleta com ar e o CAS passou pelo processo de ativação com vapor d'água, sobre condições controladas. O carvão comercial Norit apresentou uma superfície mais homogênea e regular.

5.4.ADSORÇÃO DE FENOL EM SISTEMA ESTÁTICO

5.4.1.Determinação das condições de adsorção

A Figura 5.6 mostra a capacidade de adsorção dos carvões, com relação aos diferentes pHs.

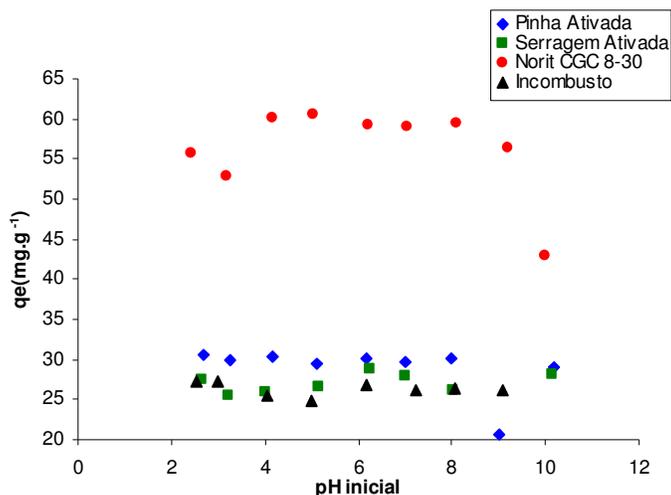


Figura 5.6 – Influência do pH para os carvões ativados

Através da figura 5.6, pode-se verificar que os carvões têm comportamento similar de adsorção na faixa de pH entre 4- 8. A partir desta observação, o pH 6,2 foi o pH escolhido para conduzir os experimentos, por ser um pH próximo a neutro e por apresentar a capacidade de adsorção ligeiramente superior.

A Figura 5.7 apresenta a capacidade de remoção dados em % em função da massa dos carvões ativados necessários para completa adsorção do fenol.

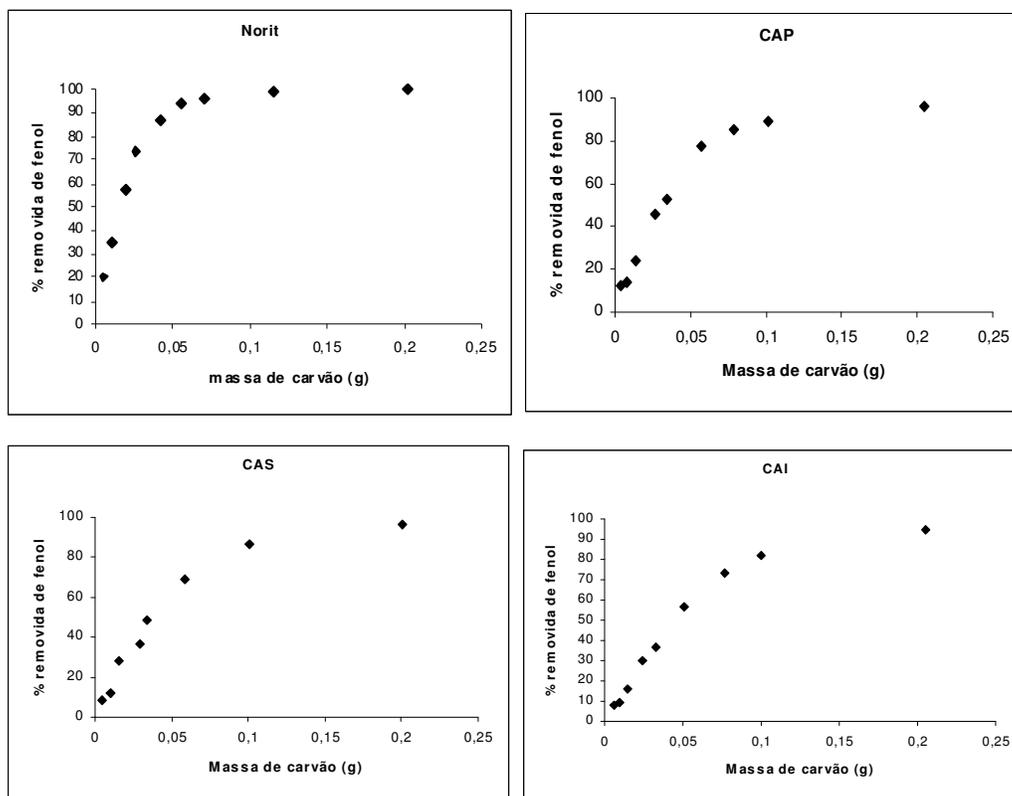


Figura 5.7 - Remoção de fenol *versus* quantidade de massa necessária.

Pela Figura 5.7, pode-se concluir que para alcançar valores próximos a 100% da remoção de fenol, é preciso valores de 0,05 g de Norit, 0,1 g de CAP, 0,15 g de CAS e 0,18 g de CAI para uma concentração inicial de 25mg.L^{-1} . Com estes pode-se concluir que a remoção de fenol apresenta a seguinte ordem: Norit > CAP > CAS > CAI.

5.4.2. Experimentos Cinéticos

Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada, num período de 24 horas, com concentrações iniciais de fenol de 20, 40, 60 mg.L^{-1} , a temperatura ambiente de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Os carvões estudados foram os carvões ativados CAS, CAP, CAI e Norit CGC 8-30. O objetivo da cinética foi avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção. Os resultados dos experimentos cinéticos são mostrados através dos perfis dos adsorventes, que demonstram de um modo geral a capacidade de adsorção.

A Figura 5.8 apresenta os resultados cinéticos, onde se observa capacidade de

remoção de fenol em função do tempo, para as três concentrações e adsorventes estudados.

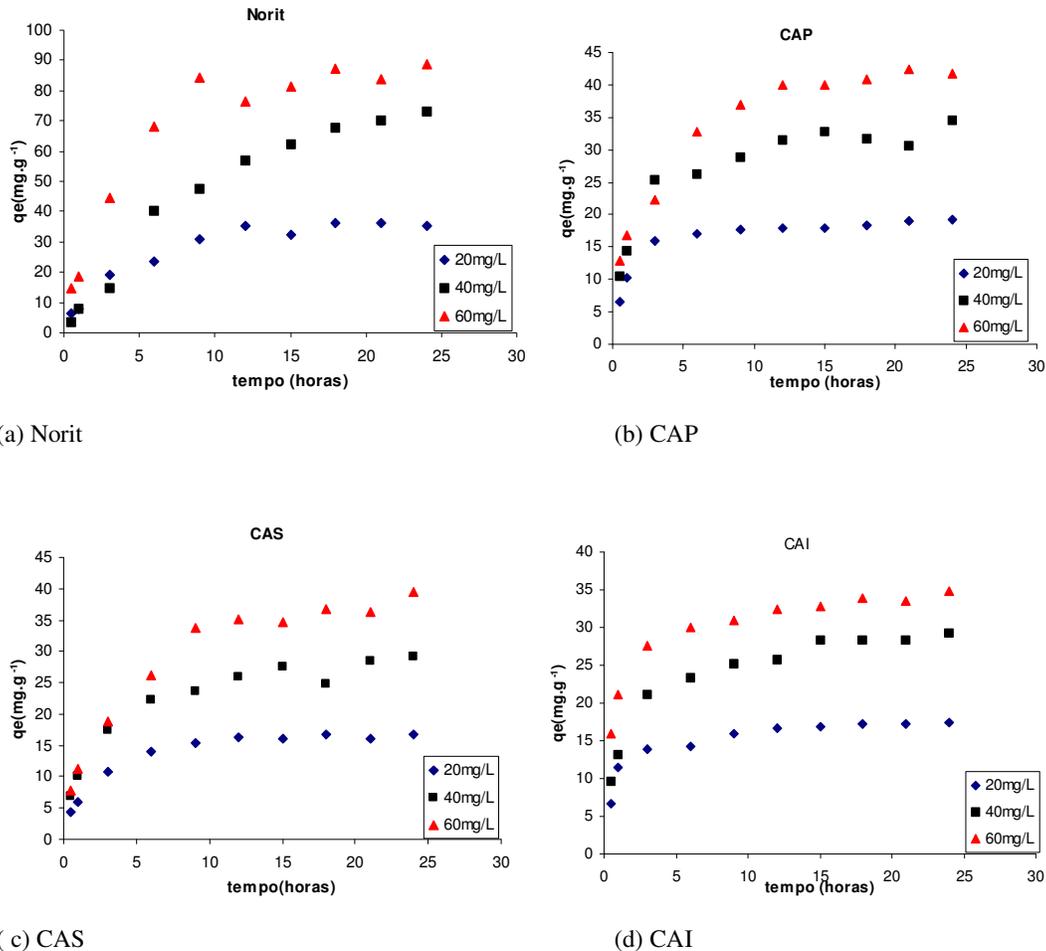


Figura 5.8 - Cinética de adsorção para os carvões ativados: (a) Norit; (b) CAP; (c) CAS e (d) CAI.

Observa-se através da Figura 5.8 que o maior percentual de adsorção ocorre num período de 10 horas, e, portanto, um tempo de 10 horas de contato entre o adsorvente e a água a tratar é suficiente para obter bons resultados.

A partir da Figura 5.8, pode-se observar que conforme aumenta a concentração inicial do fenol, aumenta também o tempo necessário para atingir o equilíbrio. O carvão CAI apresentou a cinética mais rápida, sendo seguido pelo CAP e CAS. A cinética mais lenta foi observada para o Norit que precisou de tempos mais longos para atingir o equilíbrio. É reportado por diversos autores que, em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície

externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

Em geral, a adsorção pode ser descrita em uma série de etapas; transferência de massa da fase fluida para a superfície da partícula, atravessando a camada limite; difusão dentro da partícula porosa e adsorção na superfície. No processo de adsorção, quando a etapa controladora da velocidade de adsorção é ocasionada pela resistência externa, o plote $\ln C_t$ versus tempo pode ser linear, indicando que esta etapa está controlando a adsorção (Nevskaia, 1999). Os experimentos cinéticos comprovam que a agitação nos experimentos e o diâmetro da partícula foram suficientes para que não ocorresse resistência externa.

Os modelos cinéticos pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, difusão dentro da partícula e a equação de Elovich foram testados para os quatro adsorventes (CAP, CAS, CAI e Carvão Comercial Norit CGC 8-30). Os parâmetros cinéticos foram obtidos através das Equações 02, 05, 07 e 10, que constam na revisão bibliográfica.

Equação Linearizada Pseudo 1ª Ordem:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (\text{Eq. 02})$$

Equação Linearizada Pseudo 2ª Ordem

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 05})$$

Difusão intrapartícula

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (\text{Eq. 07})$$

Equação de Elovich

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{Eq. 10})$$

A aplicabilidade dos 4 modelos é checada pela construção de plotes lineares de $\ln(q_e - q_t)$ versus t , t/q_t versus t , q_t versus $t^{1/2}$ e q_t versus $\ln t$ respectivamente. A partir do plote determinaram-se os parâmetros cinéticos para cada modelo.

Os parâmetros cinéticos para os quatro modelos propostos são apresentados na tabela 5.6 para o Carvão Comercial Norit CGC 8-30.

Tabela 5.6 – Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o carvão Norit CGC 8-30

C_0 mg/L	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem			Difusão		Elovich		
	k_1	q_1	R^2	k_2	q^2	R^2	k_{in}	R^2	α	β	R^2
20	0,207	33,13	0,97	0,0050	45,25	0,96	10,50	0,99	27,59	0,111	0,96
40	0,149	84,70	0,98	0,0004	131,6	0,90	17,78	0,97	29,26	0,051	0,95
60	0,491	141,20	0,87	0,0014	129,8	0,95	31,61	0,99	66,39	0,041	0,96

C_0 Concentração inicial(mg.L⁻¹); k_1 Constante da velocidade pseudo 1ª Ordem(L.h⁻¹); q_1 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio(mg.g⁻¹); R^2 Coeficiente de correlação; k_2 Constante da velocidade pseudo 2ª ordem(g.mg⁻¹.h⁻¹); q_2 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio para a equação pseudo 2ª Ordem(mg.g⁻¹); k_{in} constante da velocidade para difusão dentro da partícula (mg.g⁻¹.(h^{1/2})⁻¹); β extensão da cobertura da superfície energia de ativação para quimiossorção (g.mg⁻¹); α é a taxa de adsorção inicial (mg.g⁻¹.h⁻¹).

A partir da Tabela 5.6, é observado que para o Carvão comercial Norit, o modelo de difusão intrapartícula se ajustou melhor aos dados experimentais, com valores do coeficiente de correlação (R^2) entre 0,97-0,99.

A constante K_{in} é independente da concentração inicial, o que nos faz concluir que a difusão intrapartícula participa da cinética de adsorção de fenol sobre o carvão, mas não é a única etapa que controla o processo de adsorção. A interação superfície-adsorbato pode estar contribuindo como passo controlador, pois o valor da inclinação do gráfico q_t versus $t^{1/2}$ depende da concentração inicial de fenol.

As tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam os parâmetros cinéticos para os carvões ativados CAP, CAS e CAI, respectivamente.

Tabela 5.7 – Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o CAP.

C_0 mg/L	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem			Difusão		Elovich		
	k_1	q_1	R^2	k_2	q^2	R^2	k_{in}	R^2	α	β	R^2
20	0,499	11,68	0,95	0,061	19,38	0,99	4,62	0,86	52,26	0,258	0,99
40	0,215	21,42	0,94	0,019	35,09	0,99	6,69	0,91	68,26	0,153	0,98
60	0,256	32,48	0,98	0,011	45,25	0,98	10,08	0,98	61,77	0,115	0,96

C_0 Concentração inicial(mg.L⁻¹); k_1 Constante da velocidade pseudo 1ª Ordem(L.h⁻¹); q_1 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio(mg.g⁻¹); R^2 Coeficiente de correlação; k_2 Constante da velocidade pseudo 2ª ordem(g.mg⁻¹.h⁻¹); q_2 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio para a equação pseudo 2ª Ordem(mg.g⁻¹); k_{in} constante da velocidade para difusão dentro da partícula (mg.g⁻¹.(h^{1/2})⁻¹); β extensão da cobertura da superfície energia de ativação para quimiossorção (g.mg⁻¹); α é a taxa de adsorção inicial (mg.g⁻¹.h⁻¹).

Tabela 5.8 – Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o CAS.

C_0 mg/L	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem			Difusão		Elovich		
	k_1	q_1	R^2	k_2	q^2	R^2	k_{in}	R^2	α	β	R^2
20	0,317	14,12	0,99	0,026	18,80	0,99	4,45	0,96	21	0,254	0,99
40	0,204	21,22	0,98	0,015	30,77	0,99	6,44	0,96	35,02	0,162	0,99
60	0,328	37,84	0,92	0,007	43,48	0,98	10,34	0,99	33,97	0,112	0,97

C_0 Concentração inicial(mg.L⁻¹); k_1 Constante da velocidade pseudo 1ª Ordem(L.h⁻¹); q_1 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio(mg.g⁻¹); R^2 Coeficiente de correlação; k_2 Constante da velocidade pseudo 2ª ordem(g.mg⁻¹.h⁻¹); q_2 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio para a equação pseudo 2ª Ordem(mg.g⁻¹); k_{in} constante da velocidade para difusão dentro da partícula (mg.g⁻¹.(h^{1/2})⁻¹); β extensão da cobertura da superfície energia de ativação para quimiossorção (g.mg⁻¹); α é a taxa de adsorção inicial (mg.g⁻¹.h⁻¹).

Tabela 5.9 – Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos propostos para o CAI.

C_0 mg/L	Pseudo 1ª Ordem			Pseudo 2ª Ordem			Difusão		Elovich		
	k_1	q_1	R^2	k_2	q^2	R^2	k_{in}	R^2	α	β	R^2
20	0,258	8,37	0,90	0,071	17,48	0,99	3,04	0,82	100,2	0,358	0,91
40	0,169	16,29	0,94	0,025	29,67	0,99	5,08	0,89	71,7	0,192	0,98
60	0,296	16,72	0,96	0,043	34,01	0,99	4,92	0,87	333,2	0,205	0,97

C_0 Concentração inicial(mg.L⁻¹); k_1 Constante da velocidade pseudo 1ª Ordem(L.h⁻¹); q_1 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio(mg.g⁻¹); R^2 Coeficiente de correlação; k_2 Constante da velocidade pseudo 2ª ordem(g.mg⁻¹.h⁻¹); q_2 quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio para a equação pseudo 2ª Ordem(mg.g⁻¹); k_{in} constante da velocidade para difusão dentro da partícula (mg.g⁻¹.(h^{1/2})⁻¹); β extensão da cobertura da superfície energia de ativação para quimiossorção (g.mg⁻¹); α é a taxa de adsorção inicial (mg.g⁻¹.h⁻¹).

A partir das Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 pode-se verificar que, para os demais adsorventes, os coeficientes de correlação da equação pseudo 2ª ordem para todas as concentrações são mais altos do que os modelos de pseudo 1ª ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

O modelo cinético de pseudo 2ª ordem é um modelo empírico, ele não apresenta um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e se aplicou muito bem aos carvões CAP, CAS e CAI. Para o modelo de pseudo-segunda ordem, a constante diminui com o aumento da concentração inicial. Portanto, a constante é totalmente dependente da concentração inicial do fenol. Um aumento na concentração inicial resulta em um significativo aumento no q_{e2} . O valor de q_{e2} encontrado no modelo de pseudo 2ª ordem, se assemelha aos valores obtidos posteriormente nos estudos de

equilíbrio, apresentado na Tabela 5.11, confirmando assim o melhor ajuste para os carvões CAP, CAS e CAI. A partir dessas tabelas, verifica-se que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade de adsorção (k_2). A velocidade inicial dos carvões aumentou com o aumento da concentração inicial, confirmando uma rápida cinética para o CAI, seguido por CAP e CAS.

5.4.3. Estudo de Equilíbrio

Dados de Equilíbrio para a adsorção são necessários antes de poder aplicar-se a um projeto e estes são representados na forma de isotermas de adsorção. Uma isoterma de adsorção mostra a relação entre a substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente e o restante de substâncias contidas no resíduo. As isotermas de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida pode ser obtida, bem como apresenta uma estimativa da máxima capacidade de adsorção.

Todos os experimentos foram conduzidos em batelada, com temperatura ambiente de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por 24 horas.

Na Figura 5.9, tem-se os pontos experimentais juntamente com os pontos já ajustados aos modelos de Freundlich e Langmuir, para os carvões CPP e CPS.

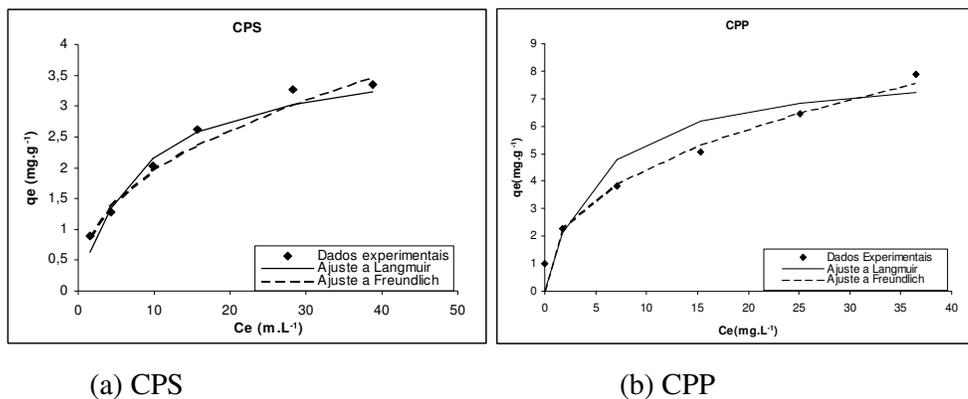


Figura 5.9 Isotherma de adsorção de fenol a $25 \pm 2^\circ\text{C}$: (a) CPS e (b) CPP.

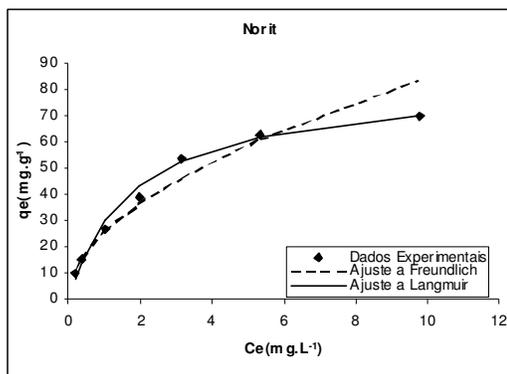
Os parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para os carvões carbonizados são apresentados na tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich para os carvões carbonizados.

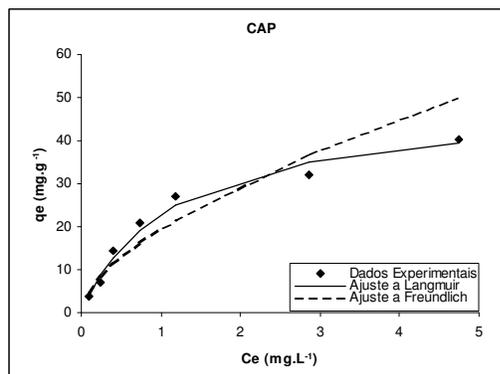
Carvão	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}(mg.g^{-1})$	$b(L.g^{-1})$	R^2	$k_F(L.g^{-1})$	n	R^2
CPP	8,22	0,19	0,94	1,46	2,46	0,99
CPS	3,89	0,12	0,95	0,74	2,36	0,97

Os parâmetros da linearização dos modelos de Langmuir e Freundlich foram obtidos através dos dados das isotermas apresentadas na Figura 5.9 (Eq. 11 e Eq. 15). Como visto na tabela 5.10, para os carvões carbonizados, o melhor ajuste foi ao modelo de Freundlich com valor do coeficiente de correlação de 0,99 para o CPP e 0,97 para o CPS, onde a capacidade de adsorção foi maior para o CPP. Esses valores indicam aplicabilidade da isoterma de adsorção segundo Freundlich, para o sistema adsorbato (fenol)/adsorvente.

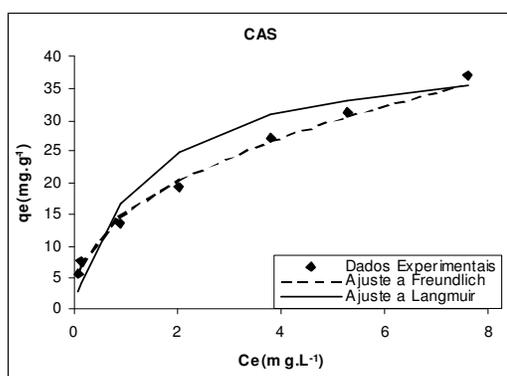
A Figura 5.10 representa as isotermas obtidas experimentalmente e ajustadas aos modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CAP, CAS, CAI, Norit CGC 8-30 e Carvox, respectivamente.



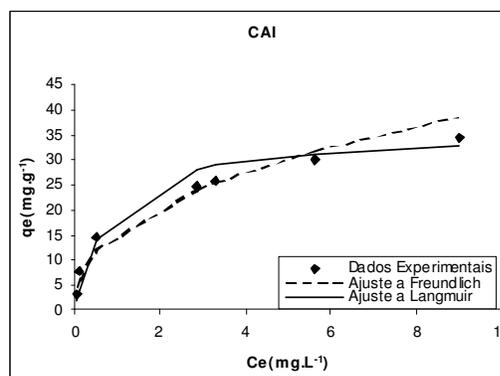
(a) Norit



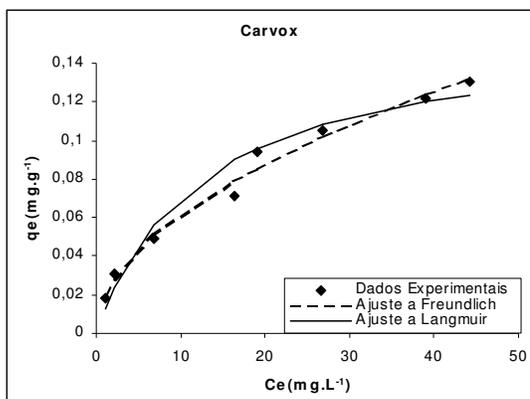
(b) CAP



(c) CAS



(d) CAI



(e) Carvox

Figura 5.10 - Isoterma de adsorção de fenol $25 \pm 2^\circ\text{C}$ para Norit, CAP, CAS, CAI e Carvox, respectivamente.

A Tabela 5.11 mostra os parâmetros de equilíbrio ajustados aos dados experimentais, para o modelo de isoterma de Freundlich e Langmuir.

Tabela 5.11 - Parâmetros de Equilíbrio da linearização da isoterma de Freundlich, para os carvões ativados e oxidados.

Carvões	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	$q_{\text{máx}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$K_F(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
Norit	83,34	0,51	0,94	25,53	1,92	0,98
CAP	48,78	0,88	0,98	19,48	1,65	0,93
CAS	40,11	0,76	0,95	15,26	2,39	0,99
CAI	35,97	0,81	0,99	13,18	2,31	0,87
Carvox	0,13	0,10	0,93	0,025	2,72	0,98

Ao avaliar os parâmetros obtidos (Tabela 5.11), através da linearização da equação de Freundlich (Eq. 15) e Langmuir (Eq. 11), verifica-se que a ordem da capacidade adsorbato (fenol)/adsorvente (carvão) foi apresentada pelo Norit, seguido pelos carvões CAP, CAS, CAI e Carvox. Conforme apresentado na tabela 5.11, o parâmetro n revelou valores entre 1 e 10, o que indica adsorção favorável para todos os materiais adsorventes em estudo.

O CAI é considerado como rejeito pela indústria. É um material adsorvente que teve queima incompleta (queima em caldeira), passando deste modo pelo processo de carbonização com oxidação natural (ar) e resultando em um material com 87% de carbono fixo, distribuição de mesoporos em torno de 16% e uma área superficial de

$355\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, apresentando valores da capacidade de remoção próxima aos outros carvões ativados.

O Carvão Comercial Norit apresentou valores da capacidade de adsorção superiores aos outros carvões testados. Este adsorvente comercial já é amplamente usado no tratamento de água potável e foi usado neste estudo como comparativo. O carvão comercial Norit é desenvolvido especialmente para remoção de compostos orgânicos dissolvidos, incluindo compostos que causam gosto e odor como os trihalometanos.

O Carvox, carvão proveniente da Oxidação do Rejeito CB-R2, também estudado nesta pesquisa, teve uma capacidade de remoção de fenol bem inferior aos outros carvões (Tabela 5.11). Essa baixa capacidade de remoção se deve ao seu caráter ácido, ao baixo conteúdo de carbono fixo e altos teores de cinzas, além de apresentar uma baixa área superficial de $1,23\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Carvões com pcz ácido, tem sido comprovados que não removem o fenol de soluções aquosas. O fenol é melhor removido quando a adsorção é realizada com adsorventes com pcz básico e baixo conteúdo de oxigênio. Isso também foi comprovado por Salame (2003). Devido a essa baixa remoção de fenol, não foram realizados testes de adsorção em leito fixo para esse adsorvente.

Os resultados obtidos dos Carvões Ativados produzidos a partir de biomassa, apresentaram bons resultados, comprovando sua utilidade como um adsorvente alternativo e substituinte dos carvões ativados comerciais na remoção de fenol em solução aquosa.

Os modelos de Freundlich e Langmuir se ajustaram bem aos dados experimentais, apresentando bons coeficientes de correlação.

O estudo de equilíbrio proporciona conhecer a capacidade máxima do adsorvente com relação a um adsorbato específico. Através dos dados obtidos experimentalmente, pode-se observar que a capacidade dos adsorventes em estudo se deve, principalmente, à área superficial, ao volume de microporos e aos grupos funcionais.

Com o objetivo de encontrar uma correlação entre a capacidade de adsorção e as propriedades texturais do adsorvente, foi avaliada a fração de cobertura para cada adsorvente específico. Em geral, a adsorção envolve a acumulação de moléculas do adsorbato sobre a superfície dos adsorventes. O soluto não se difunde no sólido, mas sim fica retido na superfície e/ou nos poros do mesmo, como consequência de

interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. Esse fenômeno de superfície é a manifestação de complicadas interações entre o adsorvente e o adsorbato. Normalmente a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente é a principal força de interação que controla a adsorção.

A capacidade do carvão ativado para compostos contaminantes são significativamente afetados pela estrutura porosa do carvão bem como pelo tamanho da molécula do adsorbato. O fenol é uma molécula relativamente pequena, revelando um raio de 0,31nm, correspondente a um diâmetro estimado de 6,2 Å, quando considerada como uma molécula esférica.

Usando a área molecular do fenol de $3,05 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ e assumindo que a molécula adsorvida não forma mais do que uma monocamada, a concentração da massa de fenol adsorvida no sólido ($q_{\text{máx}}$) pode ser convertida para a cobertura da superfície.

A área ocupada pelo fenol foi calculada através da Equação 22.

$$A_{\text{ocupada}} = \frac{q_{\text{máx}} \cdot A_{\text{moléculade fenol}} \cdot N^{\circ}_{\text{avogrado}}}{PM_{\text{do fenol}}} \quad (\text{Eq.22})$$

A fração de cobertura é calculada, considerando área superficial total dos carvões ativados (BET). A equação 23 é usada para obter a fração de cobertura.

$$X_{\text{cobertura}} = \frac{A_{\text{ocupada}}}{A_{\text{BET}}} \quad (\text{Eq. 23})$$

A Tabela 5.12 apresenta a área ocupada pelo fenol adsorvido e também à relação entre a área ocupada pelo fenol e a área total dos carvões ativados ($X_{\text{cobertura}}$).

Tabela 5.12 - Relação entre área ocupada pelo fenol e área total dos adsorventes.

Carvão	Área ocupada ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (Å)	$X_{\text{cobertura}}$	Distribuição do Tamanho dos Poros (%)		
					Micro	Meso	Macro
Norit	162,68	993	22,15	0,164	91,45	7,25	1,30
CAP	95,22	499	24,06	0,191	82,37	15,72	1,91
CAS	78,27	448	23,19	0,175	86,92	12,15	0,93
CAI	70,21	356	24,46	0,197	80,88	16,82	2,30
Carvox	0,25	1,23	-	0,200	-	-	-

A partir da tabela 5.12, foi verificado que a área ocupada pelo fenol sobre os

carvões ativados, alcançou em média 18 ± 2 % da área total. Com este resultado, pode-se observar que a capacidade de adsorção de fenol sobre os materiais adsorventes é totalmente dependente da área superficial.

A fração de cobertura ($X_{\text{cobertura}}$), listado na tabela 5.12, mostra que $X_{\text{cobertura}}$ varia com a distribuição do tamanho dos poros do carvão. Os carvões ativados que possuem uma maior fração de mesoporos, apresentaram maiores frações de cobertura. Para pequenos adsorbatos como é o caso do fenol, a área BET parece ser o principal fator determinante da capacidade de adsorção. Na adsorção em fase líquida, os carvões adsorventes devem ter um alto volume de mesoporos. A existência de mesoporos é essencial no aumento da capacidade de adsorção dos carvões ativados em solução aquosa, especialmente na adsorção de moléculas grandes.

Os microporos são os principais poros encontrados nos carvões ativados e estes são os maiores contribuintes pela capacidade de adsorção para moléculas de pequenas dimensões, como gases e solventes. Portanto os microporos são os maiores fornecedores de sítios ativos em solução aquosa. Assim, a adsorção de fenol em carvão ativado procede através de uma seqüência de passos de difusão da fase fluida para dentro dos mesoporos e em seguida aos microporos. Entretanto, uma longa difusão no caminho dos microporos pode resultar em uma grande probabilidade de bloqueio dos poros, tendo como consequência uma pequena cobertura. Quando o carvão ativado possui mesoporos, o comprimento do percurso que a molécula de fenol faz, para se difundir sobre os mesoporos e atingir os microporos, se torna mais curta do que sem o auxílio dos mesoporos (Hsieh, 2000). Sobre tais circunstâncias, os mesoporos podem representar uma função importante não somente acelerando a difusão para dentro dos poros, mas também aumentando a cobertura de equilíbrio na superfície dos microporos.

Ao avaliar os resultados obtidos, verificou-se que o diâmetro médio dos poros dos carvões aumenta em função da proporção do volume de mesoporos. Este fato complementa a importância dos mesoporos na adsorção em fase líquida, por contribuir e facilitar o acesso das moléculas de fenol até os microporos no interior do carvão ativado.

5.5.ADSORÇÃO DE FENOL EM LEITO FIXO

Os estudos em leito fixo são importantes, pois através dos dados obtidos destes

estudos, pode-se projetar colunas de adsorção em escala industrial.

Os experimentos em coluna foram realizados com uma solução com concentração inicial de fenol de 20mg.L^{-1} , reservados em recipiente com capacidade de 50 litros, em temperatura ambiente para os carvões ativados. Devido a baixa remoção de fenol obtida para o Carvox, não foram realizados experimentos em leito fixo com esse adsorvente. As curvas de ruptura são obtidas plotando C_F/C_0 versus tempo. Através das curvas de ruptura pode-se obter o comportamento de adsorção sobre o adsorvente em uma coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Em curvas de ruptura, a máxima capacidade adsorvida pode ser obtida.

A Figura 5.11 apresenta as curvas de ruptura dos Carvões CAP, CAI, Norit CGC 8-30 e CAS.

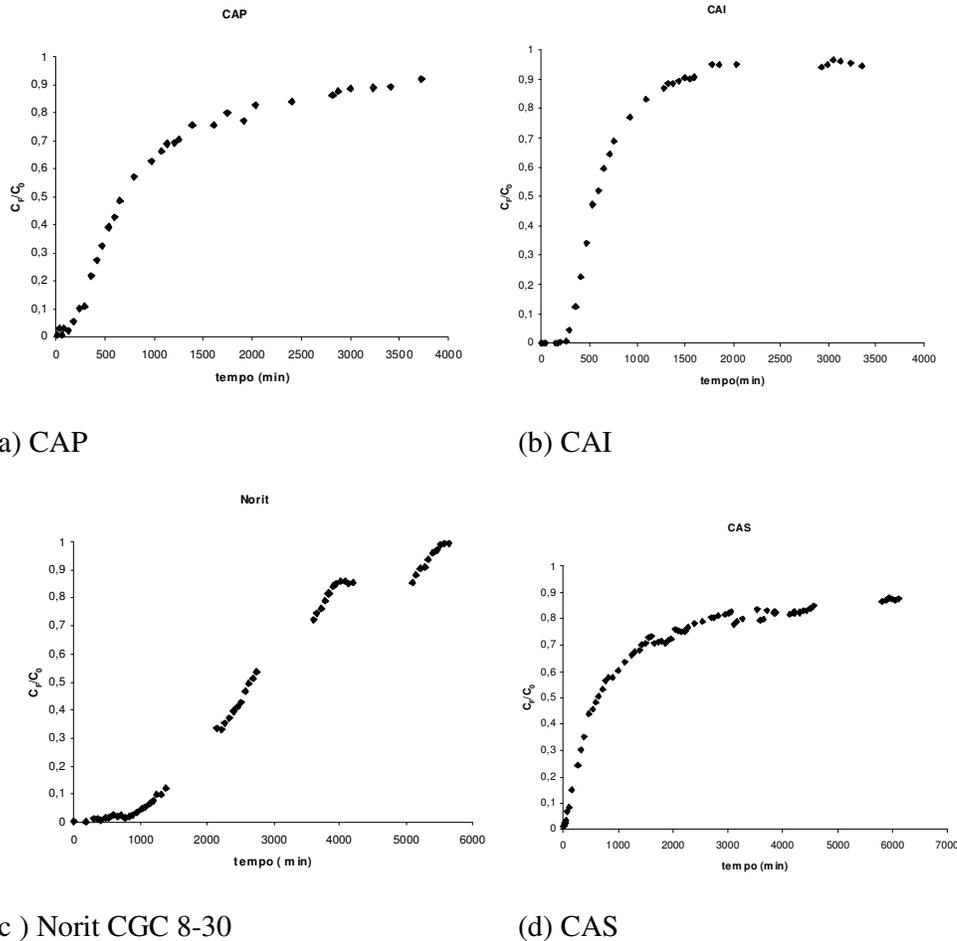


Figura 5.11 - Curva de Ruptura para os carvões CAP, CAI, Norit CGC 8-30 e CAS.

Através da Figura 5.11, pode-se verificar que o carvão CAI e CAP apresentam pequena zona de transferência de massa, ao contrário do carvão comercial Norit que apresenta uma longa faixa. A ruptura da coluna de Norit ocorre a um tempo ligeiramente maior que os outros carvões, mas o tempo para completa saturação que corresponde a ZTM é bastante grande, comprovando sua maior capacidade de adsorção. Esse resultado pode estar associado à lenta velocidade de adsorção de fenol neste carvão e a sua maior capacidade de adsorção. A ZTM é representada na Figura 5.11, pelo ponto de tempo na qual o fluido aparece na saída da coluna e se estende até a completa saturação do leito.

O objetivo da operação da coluna de adsorção é reduzir a concentração do adsorbato (neste caso fenol), para que não exceda a um valor pré-definido (C_b). Os q_b apresentados na Tabela 5.13 foram calculados, usando como C_b o valor de 1mg.L^{-1} , valor este relativo ao limite de descarte em rios de classe 4 exigido pelo órgão fiscalizador Fatma, no estado de Santa Catarina. O objetivo do estudo de adsorção em leito fixo, de onde se obtém as curvas de ruptura é adquirir várias características das colunas para determinado adsorvente como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura e na saturação, a capacidade fracional e a altura da ZTM.

Na Tabela 5.13, são apresentados às capacidades adsorventes para os tempos de ruptura e de saturação para os carvões ativados. Esses valores foram obtidos através da equação 19, item 3.3.3.2.

Tabela 5.13 - Parâmetros de adsorção em leito fixo, sendo q_b a capacidade útil até o tempo de ruptura e q_{st} a capacidade total.

Carvões	t_b (min)	q_b (mg.g^{-1})	t_{st} (min)	q_{st} (mg.g^{-1})
Norit CGC 8-30	1042	1,74	2649	90,38
CAP	165	0,41	672	35,95
CAS	16	0,04	578	31,32
CAI	295	0,73	546	30,66

t_b tempo de ruptura (min); t_{st} tempo estequiométrico(min); q_b capacidade do adsorvente até atingir o tempo de ruptura; q_{st} capacidade máxima do adsorvente(mg.g^{-1}).

A partir da Figura 5.11 obteve-se o tempo de ruptura, tempo este necessário para atingir uma concentração pré-estabelecida (C_b). Em seguida foram efetuados os cálculos usando a equação 19 para construir a Tabela 5.13. A concentração pré-estabelecida foi atingida para o CAP em 165 minutos de adsorção, correspondendo à remoção de

0,41mg de fenol/g de adsorvente. Por outro lado, o adsorvente CAI atingiu o limite máximo estabelecido pela legislação após cerca de 300 minutos de contato, que resulta numa remoção de fenol de $0,73 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

O Adsorvente CAS alcança o tempo de ruptura aos 16 minutos de adsorção, que corresponde à capacidade de adsorção em leito fixo de 0,04mg fenol/g de adsorvente.

A capacidade de adsorção dos carvões ativados, considerando apenas o tempo de ruptura, que seria o ponto onde o fluido (fenol) começou sair da coluna segue a seguinte ordem: Norit > CAI > CAP > CAS. Esta ordem se diferencia da capacidade de equilíbrio, e isto se deve a dois fatores, a cinética de adsorção e a capacidade de cada material adsorvente.

Ao avaliar a capacidade de equilíbrio (capacidade de saturação) em leito fixo o Norit teve uma maior capacidade, sendo seguido pelos carvões CAP, CAS e CAI. A ordem de remoção de fenol confirma a mesma ordem da remoção em condições estáticas, comprovando a veracidade dos resultados.

O principal fator que determina a capacidade de adsorção dos carvões avaliados neste trabalho é a caracterização textural. Este resultado era esperado uma vez que a adsorção foi realizada no pH menor do que o pKa do fenol e portanto as interações hidrofóbicas são as principais forças de interação adsorvente-adsorbato.

6. CONCLUSÃO

Os carvões estudados nesta pesquisa apresentaram boa capacidade na adsorção de fenol em solução aquosa. Os resultados de equilíbrio de adsorção comprovaram bom ajuste às isotermas de Freundlich e Langmuir. A capacidade de adsorção de fenol teve a seguinte ordem: NORIT > CAP > CAS > CAI > Carvox. Esta eficiência foi proporcional à área superficial, ao volume de microporos e também ao caráter básico da superfície, pois o fenol tem maior afinidade por carvões de superfícies básicas.

Ambos os carvões ativados demonstraram bom desempenho na remoção de fenol, visto pelos experimentos cinéticos que há uma adsorção rápida nas 10 primeiras horas de contato, entre os carvões e a solução sintética, após este tempo de contato, o processo de adsorção começa a entrar em equilíbrio. O modelo cinético que melhor descreveu os dados experimentais para o Norit CGC 8-30 foi o modelo de difusão intrapartícula. Para os carvões CAP, CAS e CAI dos vários modelos referidos na literatura para descrever a cinética da adsorção de poluentes em adsorventes, o modelo cinético de pseudo 2ª ordem foi o que melhor representou o conjunto dos resultados experimentais. O carvão CAI foi o carvão que apresentou a cinética de adsorção mais rápida.

A fração de cobertura do fenol, considerando a área superficial (BET) dos adsorventes, foi maior para o CAI, seguido pelos carvões CAP, CAS e Norit.

A capacidade de adsorção em leito fixo, para os carvões Norit, CAP, CAS e CAI, seguiu a mesma ordem de adsorção que o modo estático.

Com estes estudos, pode-se observar a importância de usar materiais alternativas que podem ser encontrados no ambiente natural, para a produção de materiais adsorventes. Desse modo pode-se obter adsorventes de baixo custo, e com boa capacidade e potencial na remoção de compostos orgânicos presentes em águas residuárias.

7.SUGESTÕES

Estudar a capacidade destes carvões para outros adsorbatos;

Alterar os parâmetros experimentais como temperatura, agitação e verificar as alterações.

Realizar os ensaios utilizando amostras de uma fonte real que tenha problemas de contaminação por fenol, ao invés de soluções sintéticas, de modo a avaliar a influência de outros componentes.

Avaliar parâmetros de pirólise e ativação, como temperatura e tempo de residência.

8. REFERÊNCIAS

ANIA.C.O; PARRA.J.B; PIS.J.J, **Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal**, Fuel Processing Technology, 77-78, 337-343, 2002.

AZIZIAN. S, **Kinetic models of sorption: a theoretical analysis**, Journal of Colloid and Interface Science, 276, 47-52, 2004.

BARROS.A.R.B, **Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 89p, 2001.

BARTON.S.S; EVANS.B.J.M; HALLIOP.E; MACDONALD.F. A J, **Acidic and basic sites on the surface of porous carbon**, Carbon 35, 1361-1366, 1997.

BLANCO.M.M.F.S, **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BOEHM.P.H, **Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks on other carbons**, Carbon 32, 759-769, 1994.

BOEHM.H.P, **Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment**, Carbon 40, 145-149, 2002.

BRAILE.P.M, CAVALCANTI.A.W.E.J, **Manual de Tratamento de águas Residuárias industriais**, CETESB, 1993.

BRITO.F.D, **Toxicologia humana e Geral**, 2ª edição, Livraria Atheneu - Rio de Janeiro- São Paulo, pag 240 – 247, 1988.

CALACE.N; NARDIE; PETRONIO.M.B; PIETROLETTI.M, **Adsorption of phenols by paper mill sludges**, Environmental Pollution 118, 315-319, 2002.

CAMPOS.P.R.F, **Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, p33, 1996.

CASTILLA.M.C; RAMÓN.L.V.M; MARIN.C.F, **Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation**, Carbon 38, 1995-2001, 2000.

CASTILLA.M.C, **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CESCONETTO.N.G, **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Site de Pesquisa da CETESB, <http://www.cetesb.sp.gov.br/>.

CIOLA.R, **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CLAUDINO.A, **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**, Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução 020/86.

COUTINHO.B.M.F; GOMES.S.A; TEIXEIRA.G.V, **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno**, Química Nova, vol 24, nº 6, 808-818, 2001.

CREMER. M, A Notícia – Fenóis e órgãos públicos, Acessado em 13/04/2005, artigo publicado em <http://www.an.com.br/2000/jul/06/0opi.htm>.

ECKENFELDER.W.W.Jr, **Industrial Water Pollution Control**, New York, Copyright, 1989.

FATMA – Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981 – Regulamenta os dispositivos da lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980 referentes a proteção e melhoria da Qualidade Ambiental.

FIGUEIREDO.L.M.J; PEREIRA.R.F.M; FREITAS.M.M; ÒRFÃO.M.J.J, **Modification of the surface chemistry of activated carbons**, Carbon 37, 1379-1389, 1999.

FOUST.S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B.L, **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FREIRE.S.R; ZAMORA.P.P, **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**, Química Nova 23(4), 504-511, 2000.

HAITAIO.L; MANCALX; ZUOQING; BINGLIN.H, **Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution**, Journal of colloid and Interface Science 271, 47-53, 2004.

HSIEH.T.C, TENG.H, **Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions**, Carbon 38, 863-869, 2000.

HO.S.Y; MCKAY.G, **Pseudo-second order model for sorption process**, Process Biochemistry 34, 451-465, 1999.

HO.S.Y; MCKAY.G, **Sorption of dye from aqueous solution by peat**, Chemical Engineering journal 70, 115-124, 1998.

ISHIZAKI.C; MARTI.I, **Surface oxide structures on a commercial activated carbon**, Carbon 19, nº 06, pág 409-412, 1981.

JUANG.S.R; WU.C.F; TSENG.L.R, **Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption**, Colloids and Surfaces A, 201, 191-199, 2002.

JUANG.S.R; WU.C.F; TSENG.L.R, **Mechanism of Adsorption of Dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum Kernels**, Journal of Colloid and Interface Science 277, 437-444, 2000.

JUANG.S.R; SHIAU.Y.J, **Adsorption isotherms of phenol from water onto macroreticular resins**, Journal of Hazardous Materials B70, 171-183, 1999.

JUNG.W.M; AHN.H.K; LEE.Y; KIM.P.K; RHEE.S.J; PARK.T.J; PAENG.J.K, **Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)**, Microchemical Journal 70, 123-131, 2001.

KANEKO.K, **Determination of pore size and pore distribution 1 – Adsorbents and catalysis**, J.Membrane Sci, 96, 59-89, 1994.

Lei nº 6.938/81-Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências.

LE.PAGE.J; COSYNS. J; COURTY. P, et al, **Applied heterogeneous catalysis – design, manufacture, use of solid catalysis**, Paris; Editions Technip, 1987.

LOPES-RAMON. M.V; STOECKLI.F; CASTILLA_MORENO.C; MARIN_CARRASCO. F, **On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques**, Carbon 37, 1215-1221, 1999.

MORITA.T; ASSUMPÇÃO.O.V.M.R, **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização - Preparação - purificação**, Editora Edgard Blucher Ltda. 1972.

MORRISSON.R; BOYD.R, **Química orgânica**, 13. Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1139 – 1164, 1996.

NASRIN.R.K; CAMPBELL.M; SANDI.G; GOLÀS.J, **Production of micro- and mesoporos activated carbon from paper mill sludge- I Effect of zinc chloride activation**, Carbon 38, 1905-1915, 2000.

NEVSKAIA.M.D; RUIZ_GUERRERO.A, **Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenols and nonphenol substrates an activated carbon**, Journal of Colloid and Interface Science 234, 316-321, 2001.

NEVSKAIA.D.M; SANTIANES.A; MUNOZ.V; RUIZ_GUERRERO.A, **Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study**, Carbon 37, 1065-1074, 1999.

OZACAR.M; SENGLI.A.I, **A Kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust**, Process Biochemistry 40, 565-572, 2005.

PERUCH.B.M.G, **Adsorção de corantes Têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 1997.

POLAERT.I; WILHRLM.M.A; DELMAS.H, **Phenol Wastewater treatment by a two-step adsorption -oxidation process on activated carbon**, Chemical Engineering Science 57, 1585-1590, 2002.

RAMALHO.R.S, **Introduction to wastewater treatment process**, Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

RENGARAJ.S;SEUNG;HYEON.MOON;SIVALABAN.R;BANUMATHI.ARABINDOO; MURUGESAN.V, **Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat**, Journal of Hazardous Materials B89, 185-196, 2002.

RENGARAJ.S; SEUNG-HYEON.M; SIVALABAN.R; BANUMATHI.IA; MURUGESAN.V; **Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption**

of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon, waste Management 22, 543-548, 2002.

ROCHA. X. W, Fenóis – Química Nova 2000, Acessado em 16/07/2004.
<http://www.geocities.com.br/Vienna/choir/9201/fenois.htm?200257>.

RODRIGUES_REINOSO.F; SÀBIO_MOLINA.M, **Textural and chemical characterization of carbons microporous**, Advances in colloid and interface Science, 76-77, 271-294, 1998.

RODRIGUES_REINOSO.F; SABIO.MOLINA.M, **El carbón activado como adsorbente en descontaminacion ambiental**, Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidade de Alicante, España, 2004.

ROOSTAEI.N; TEZE.F.H, **Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption**, Journal of Environmental Management 70, 157-164, 2004.

ROSA.S.MC; RAIZERN.E, **Isolamento e seleção de microorganismos para aplicação no tratamento de efluentes fenólico**, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1995.

RUTHVEN.M.D, **Encyclopedia of Separation Technology**, Volume 1, pág 94-126, 1997.

SALAME.I.I; BAANDORZ.J.T, **Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons**, Journal of Colloids and Interface Science 264, 307-312, 2003.

SCHULTZ. L. E, **Redução de Óxido Nítrico usando materiais carbonosos obtidos de Turfa**, Tese de Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SOARES.A.G, **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (2001).

SOARES.J.L, **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SUZUKY.M, **Adsorption Engineering**, Elsevier, 1990.

TENG.H; TO.C, **Liquid-phase adsorption of phenol onto activated Carbons Prepared with Different Activation Levels**, journal of colloid and Interface science 230, 171-175, 2000.

TOLES.A.C; MARSHALL.E.W; JOHNS.M.M, **Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons**, Carbon 37, 1207-1214, 1999.

TSENG.R; WU.C.F; JUANG.S.R, **Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons**, Carbon 41, 487-495, 2003.

VIRARAGHAVAN.T; FLOR.M.A, **Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite**, Journal of Hazarous Materials 57, 59-70, 1998.

ZOGORSKY.J.S; FAUST.S.D; HASS.J.H.Jr, **The Kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon**, Journal of colloid and Interface Science, v 55, n°02, p 329-341, 1976.

WIGMANS.T, **Industrial Aspects of Production an use of Activated Carbons**, Carbon 27, 1, 13-22, 1989.