



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – *CAMPUS***  
**ERECHIM**  
**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**ARIANE SIMONATTO**

**REMOÇÃO DE FENOL EM EFLUENTE SINTÉTICO ATRAVÉS DE ADSORÇÃO**  
**COM CARVÃO ATIVADO**

**ERECHIM, 2017.**

ARIANE SIMONATTO

REMOÇÃO DE FENOL EM EFLUENTE SINTÉTICO ATRAVÉS DE ADSORÇÃO COM  
CARVÃO ATIVADO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS como requisito da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, sob orientação da Profa. Dra. Gean Delise L. P. Vargas e coorientação da Profa. Dra. Adriana Dervanoski.

ERECHIM, 2017.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por ter me dado sabedoria e forças nesse período.

Aos meu pais Carmen e Rodney, as minhas irmãs Viviane e Cristiane, e a toda minha família por todo apoio e paciência durante esta etapa.

A todos os meus amigos, especialmente a Ana Meneghini por todo o apoio, amizade e parceria durante a nossa pesquisa.

A minha orientadora, Professora Gean Delise L. P. Vargas, pela orientação e dedicação prestadas a mim na elaboração desse trabalho.

A minha coorientadora, Professora Adriana Dervanoski pela dedicação prestada na elaboração do trabalho e no esclarecimento de dúvidas.

A toda equipe de técnicos do Laboratório de Efluentes pelos ensinamentos e apoio durante a pesquisa.

E a todos que de alguma forma estiveram do meu lado nesse período.

## RESUMO

O fenol é um composto encontrado em efluentes de diversos setores da indústria sendo responsável por parte da poluição de corpos hídricos. Devido a toxicidade deste composto ao ambiente é necessário a sua remoção antes do descarte destes efluentes. Dentre os diferentes processos que podem ser empregados afim de minimizar os efeitos deletérios de contaminantes em águas, destacam-se os processos de adsorção. Um dos adsorventes mais utilizados neste tipo de processo é o carvão ativado, seu uso tem sido amplamente empregado visto sua alta eficiência na remoção de contaminantes em águas residuárias. Sob este contexto o presente estudo buscou avaliar a remoção de fenol em águas sintéticas em sistema em batelada utilizando como adsorvente carvão ativado produzido a partir de casca de coco. Foram realizados estudos cinéticos através da aplicação dos modelos de pseudo primeira e segunda ordem e de difusão intraparticula, os quais mostraram que a cinética pseudo de segunda ordem se ajustou melhor aos dados, descrevendo melhor a velocidade de adsorção. Os estudos de equilíbrio foram conduzidos em três diferentes temperaturas, 25, 35 e 45 °C, mostrando que a adsorção é dependente da temperatura, sendo que quanto maior a temperatura, menor a adsorção. Os dados foram ajustados as isotermas de Langmuir e Freundlich, onde a isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste. Também foram avaliados os parâmetros termodinâmicos, os quais sugerem um processo exotérmico e espontâneo. Os resultados mostraram que o carvão ativado de casca de coco foi eficiente na remoção de fenol.

Palavras-chave: adsorção, fenol, carvão ativado.

## ABSTRACT

Phenol is a compound found in effluents from various industry sectors accounting for part of the pollution of water bodies. Due to the toxicity of this compound to the environment it is necessary to remove them before disposal of these effluents. Among the different processes that can be used in order to minimize the deleterious effects of contaminants in water, the most important are the adsorption processes. One of the adsorbents most used in this type of process is activated carbon, its use has been widely used since its high efficiency in the removal of contaminants in wastewater. In this context the present study sought to evaluate a phenol removal in synthetic waters in a batch system using as activated adsorbent produced from coconut shell. Kinetic studies were performed using the pseudo first and second order models and intraparticle diffusion models, which showed that second order pseudo kinetics better fitted the data, describing the adsorption rate better. The equilibrium studies were conducted at three different temperatures, 25, 35 and 45 ° C, showing that adsorption is temperature dependent, being as large as temperature, lower adsorption. The data were adjusted as isotherms of Langmuir and Freundlich, where is a Langmuir isotherm presented better fit. In addition, there is a more appropriate procedure for the term extermination and spontaneous. The results showed that the mechanism of coconut hull production was efficient in the removal of phenol.

Keywords: adsorption, phenol, activated carbon.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estudo do pH na remoção de fenol. ....	18
Figura 2- Concentração final de fenol após 24 horas de adsorção. ....	19
Figura 3- Concentração de fenol em função do tempo. ....	20
Figura 4- Cinética Pseudo-Primeira Ordem. ....	21
Figura 5- Cinética Pseudo-Segunda Ordem. ....	21
Figura 6- Cinética de difusão intrapartícula para a concentração de $150 \text{ mg.L}^{-1}$ . ....	23
Figura 7- Isoterma obtida em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	25
Figura 8- Isoterma obtida em temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	25
Figura 9- Isoterma obtida em temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	26
Figura 10- Gráfico de Van't Hoff. ....	28

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros da cinética de adsorção de fenol.....	22
Tabela 2- Parâmetros cinética de difusão intraparticula.....	23
Tabela 3- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.....	26
Tabela 4- Valores de RL para as diferentes temperaturas. ....	26
Tabela 5- Parâmetros termodinâmicos da adsorção. ....	28

## LISTA DE SÍMBOLOS

$q_e$	Quantidade de soluto adsorvido na fase solida	(mg.g <sup>-1</sup> )
$C_o$	Concentração de adsorbato inicial	(mg.L <sup>-1</sup> )
$C_e$	Concentração de equilíbrio do adsorbato	(mg.L <sup>-1</sup> )
$V$	Volume da solução	(L)
$W$	Massa de adsorvente	(g)
$q_t$	Quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente	(mg.g <sup>-1</sup> )
$k_1$	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem	(h <sup>-1</sup> )
$t$	Tempo	(h)
$k_2$	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem	(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
$k_{in}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula	(mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção na monocamada	(mg.g <sup>-1</sup> )
$b$	Constante relacionada com a energia ou entalpia líquida de adsorção	(L.mg <sup>-1</sup> )
$R_L$	Fator de separação	(adimensional)
$k_f$	Capacidade de adsorção do adsorvente	(adimensional)
$nF$	Intensidade da adsorção	(adimensional)
$\Delta G$	Varição da Energia Livre de Gibbs	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta H$	Varição da Entalpia	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S$	Varição da Entropia	(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$R$	Constante universal dos gases ideais	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$T$	Temperatura	(K)
$k_C$	Constante é a constante de equilíbrio da adsorção	(L.mg <sup>-1</sup> )



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	OBJETIVOS.....	14
3	METODOLOGIA.....	15
3.1	MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1.1	Adsorvente - Carvão Ativado.....	15
3.1.2	Efluente sintético.....	15
3.2	METÓDO FOTOMÉTRICO DIRETO – DETERMINAÇÃO DE FENOL.....	15
3.3	EFEITO DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO FENOL.....	15
3.4	ESTUDO CINÉTICO.....	16
3.5	ESTUDO DE EQUILÍBRIO.....	16
3.5.1	Efeito da Temperatura.....	17
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
4.1	EFEITO DO pH.....	18
4.2	ESTUDO CINÉTICO.....	19
4.2.1	Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.....	20
4.2.2	Cinética de Difusão Intrapartícula.....	22
4.3	ESTUDO DE EQUILIBRIO.....	23
5	CONCLUSÃO.....	29
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30
7	ANEXOS.....	35
	Análises Físicas - Químicas, Texturais e Morfológicas do carvão ativado adsorvente segundo Dervanoski (2009).....	35
	Análise de Fenol pelo Método Fotométrico Direto (APHA, 1995).....	39

# 1 INTRODUÇÃO

A água é o constituinte mais abundante na matéria viva, sendo de fundamental importância para a sobrevivência das espécies. A disposição da água no planeta tem gerado muita preocupação a âmbito social e científico, tendo em vista a desenfreada degradação desse recurso nas últimas décadas. O desenvolvimento econômico das cidades tem resultado em um aumento da concentração urbana, e em decorrência disto a geração de efluentes líquidos e resíduos sólidos tem se intensificado, sendo os efluentes líquidos gerados pelos setores da indústria, grandes responsáveis pela poluição de corpos hídricos receptores (DEZZOTTI, 2008).

Dentre os diversos contaminantes presentes em efluentes industriais que podem chegar aos corpos hídricos, destacam-se os compostos fenólicos, os quais são utilizados em grande escala e estão contidos nos efluentes líquidos de muitos setores da indústria, como refinarias de petróleo, unidades petroquímicas, indústrias de plásticos, papel e celulose, pesticidas e inseticidas e farmacêuticas (RIPA *et al*, 2017).

Compostos fenólicos são substâncias cristalinas, incolores, que apresentam cheiro característico, solúveis em água e solventes orgânicos e que possuem alta mobilidade, podendo atingir com rapidez as fontes de água, conferindo gosto e odor desagradáveis, mesmo quando presentes em baixas concentrações, além disso são extremamente tóxicos para espécies aquáticas e para o homem, podendo causar danos genéticos e problemas a saúde (BARBOSA *et al*, 2014; CUNHA, AGUIAR, 2014). Segundo a Resolução CONAMA 430/2011, os níveis máximos permitidos para fenóis totais em águas residuárias são de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> e para águas doces de classe 1 é de apenas 0,003 mg.L<sup>-1</sup>, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005. Devido às restrições relativas ao descarte deste contaminante em águas superficiais, diversas tecnologias vem sendo utilizadas buscando a remoção destes compostos.

Dentre as diferentes técnicas que podem ser empregadas para a remoção de fenol estão: oxidação e coagulação química (ORTEGA, PULIDO, FÉREZ, 2016), floculação iônica (CAVALCANTE, 2016), fotocatalise (ABID, ABDULLA, KADHIM, 2017), resíduos agroindustriais (ABDELKREEM, 2013), biodegradação (PASSOS *et al*, 2009), adsorção (RIPA *et al*, 2017), entre outras.

O processo de adsorção tem como característica alta eficiência, sendo uma operação unitária que consiste na transferência de um constituinte de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (FOUST *et al*, 1982). Devido aos sítios ativos contidos no

adsorvente, as moléculas do soluto são atraídas e se ligam na superfície do sólido, através de interações microscópicas entre o soluto e os componentes presentes na superfície do adsorvente, em busca do equilíbrio (SILVA *et al*, 2014).

Dependendo das forças envolvidas entre as substâncias, a adsorção pode ser física (fissorção) ou química (quimissorção). Na adsorção física a ligação entre o adsorbato e o adsorvente se dá por forças do tipo Van der Waals, as quais são relativamente fracas. Já na adsorção química, a interação se dá por meio de troca ou compartilhamento de elétrons entre adsorbato e adsorvente, as quais são mais fortes que na fissorção (CUNHA, AGUIAR, 2014).

Para avaliar a eficiência do adsorvente no processo de tratamento de resíduos, um fenômeno importante é a velocidade com que as substâncias são removidas da fase líquida (adsorvida) para a fase sólida (adsorvente), a qual também depende das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema (COELHO, VAZZOLER, LEAL, 2012; BLANCO, 2001).

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, sólidos com elevadas áreas superficiais podem ser considerados bons adsorventes (BLANCO, 2001). Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, a alumina, zeólitas sintéticas, o carvão ativado e diversas argilas, sendo a escolha do adsorvente uma etapa importante, tendo em vista que suas características físico-químicas influenciam no processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A adsorção com carvão ativado apresenta inúmeras aplicações por sua maior acessibilidade e baixo custo, é um adsorvente amplamente utilizado composto por uma estrutura microporosa homogênea e com elevada área superficial (ALJEBOREE, ALSHIRIFI, ALKAIM, 2017) e que pode ser obtido a partir de materiais orgânicos ricos em carbono (OMRI, WALI, BENZINA, 2016). O carvão ativado pode ser obtido a partir de matérias primas de baixo custo e com pouco ou nenhum valor econômico, como por exemplo, resíduos de madeiras e conchas (OMRI, WALI, BENZINA, 2016), cascas de frutas e sementes (coco, arroz, nozes) (WERLANG *et al*, 2013), entre outros materiais carbonáceos.

A obtenção do carvão ativado se dá em duas etapas, a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) da matéria-prima em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K; nesta etapa o material é preparado, os componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) são removidos, produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior; 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 natureza da matéria prima (RAMOS *et al*, 2009).

Já a etapa de ativação ocorre após a carbonização, tendo como objetivo a obtenção de maior porosidade e conseqüente aumento na área superficial do carvão. Este processo leva à formação de sítios eletricamente insaturados, os quais intensificam a capacidade de adsorção do material, e definem as características do mesmo como: distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica (ROCHA *et al*, 2006; CLAUDINO, 2003).

Para a ativação do material pode se usar artifícios físicos ou químicos. Nas ativações químicas o processo acontece em presença de agentes químicos como: ácido sulfúrico, cloreto de zinco, ácido fosfórico e o hidróxido de sódio, utilizando geralmente menores temperaturas; enquanto a ativação física ocorre após a carbonização do material, onde se utiliza temperaturas mais elevadas, seguida da etapa de ativação do carvão resultante na presença de agentes ativantes como CO<sub>2</sub> ou vapor de água (ROCHA *et al*, 2006; SCHNEIDER, 2008). Cabe ressaltar que a determinação da superfície específica e do tamanho dos poros do material são definidas por estas etapas de carbonização e ativação (BORGES *et al*, 2015).

O carvão ativado possui uma grande quantidade de carbono, e pode apresentar heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, ligados aos átomos de carbono, gerando, assim, uma grande quantidade de grupos funcionais localizados na superfície do adsorvente, tais como, grupos carboxílicos (ácidos carboxílicos, lactonas e anidridos de ácido), grupos fenólicos, grupos carboxílicos, grupos pironas, grupos cromenos, entre outros (ARAUJO, 2016).

Na superfície do carvão existem radicais ácidos e básicos, onde os ácidos estão associados a superfícies com altas quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, já as superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions. Em estudos de adsorção de fenol sobre adsorventes com diferentes características superficiais, ácidas e básicas, pôde-se observar que os adsorventes com características básicas adsorvem melhor o adsorbato, no caso, o fenol (MORAIS, 2014; SCHNEIDER, 2008).

Modelos cinéticos são estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo de adsorção específico. Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção é necessário conhecer os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Esses dados geralmente são apresentados na forma de isotermas de adsorção, as quais trazem informações

da concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida, a uma dada temperatura, sendo os modelos de isothermas de Freundlich e Langmuir, os mais utilizados (GAMA, 2016).

Tendo em vista o crescente aumento das concentrações urbanas e da industrialização e, conseqüentemente um incremento na geração de resíduos, cada vez mais é necessário que se apliquem tecnologias voltadas a diminuição dos impactos que essas atividades têm sobre o meio ambiente e a saúde humana. Assim o estudo de processos de tratamento de efluentes é de fundamental importância uma vez que estes são descartados em corpos hídricos. A adsorção tem sido um método muito empregado por ser de fácil aplicação e baixo custo, principalmente pelo fato de novos adsorventes provenientes do reaproveitamento de diversos materiais estarem surgindo. Sob este contexto, o presente projeto buscará avaliar processo de remoção de fenol em efluente sintético utilizando um carvão ativado através do processo de adsorção em sistema de batelada.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção de fenol em efluentes sintéticos utilizando processos de adsorção com carvão vegetal ativado por sistema em batelada.

### **Objetivo Específicos:**

- ✓ Avaliar a remoção de fenol utilizando carvão ativado em diferentes pHs no efluente sintético;
- ✓ Estudar cinéticas de adsorção utilizando carvão ativado;
- ✓ Construir as isotermas de adsorção em reator batelada em diferentes temperaturas;
- ✓ Determinar parâmetros termodinâmicos para a remoção de fenol.

### **3 METODOLOGIA**

Os experimentos para o presente trabalho de pesquisa foram realizados utilizando as dependências dos Laboratórios de Efluentes e Resíduos, e o Laboratório de Química da Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Erechim, RS.

#### **3.1 MATERIAL E MÉTODOS**

##### **3.1.1 Adsorvente - Carvão Ativado**

O carvão ativado de casca de coco utilizado neste trabalho foi fornecido pela Indústria Química Carbomafra S/A, Curitiba, PR. O adsorvente utilizado é o carvão granulado “Carbono 119”, de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco, obtido por ativação térmica.

Cabe ressaltar que o carvão granular utilizado neste estudo é o mesmo utilizado e caracterizado no trabalho de Dervanoski (2009), sendo a caracterização deste apresentada no Anexo I que se refere aos dados obtidos por Dervanoski (2009).

##### **3.1.2 Efluente sintético**

As soluções de fenol foram preparadas a partir do reagente Fenol da marca NEON (PA 99%), sendo o mesmo diluído em água destilada, nas concentrações desejadas para cada experimento com pH natural da solução entre 6,5 - 8,5 sem ajuste.

#### **3.2 METÓDO FOTOMÉTRICO DIRETO – DETERMINAÇÃO DE FENOL**

Para a determinação da concentração inicial e final de fenol no efluente sintético nos diferentes ensaios, incluindo o preparo da curva padrão, foi utilizado o Método Fotométrico Direto, descrito no Anexo II (APHA, 1995), sendo todos ensaios realizados em duplicata e as análises em triplicata.

#### **3.3 EFEITO DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO FENOL**

Para estudar o processo de adsorção, foi necessário determinar as melhores condições experimentais de pH. Para esta determinação do pH, os experimentos foram conduzidos em batelada, à temperatura de 25 °C, com massa de 1 g de adsorvente colocadas em erlenmeyers de 250 mL, aos quais foi adicionado 100 mL de solução de fenol com concentração inicial de 188 mg.L<sup>-1</sup>, variando-se a faixa de estudo de pH de 2 a 12. Para a correção do pH foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 N) e ácido clorídrico (HCl 0,1 N). Os erlenmeyers foram levados ao agitador orbital onde permaneceram por 24 horas sob agitação de 150 RPM. Ao final deste período, as amostras foram recolhidas, filtradas e a concentração de fenol foi medida pelo Método Fotométrico Direto lido em espectrofotômetro, avaliando deste modo a melhor faixa de pH para conduzir os experimentos.

### 3.4 ESTUDO CINÉTICO

Os experimentos cinéticos foram realizados com massa de 0,5 g de carvão ativado, em contato com um volume de 50 mL de uma solução de fenol com concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup>, em pH na faixa de 6,5 - 7,5 sem ajuste, levadas ao agitador orbital por 12 horas, sendo retiradas amostras periodicamente, obtendo a curva de cinética de adsorção. Os experimentos foram realizados em duplicata, onde para cada ponto coletado em função do tempo, as amostras foram filtradas e analisadas quanto ao teor de fenol pelo Método Fotométrico Direto.

Através da análise de cada alíquota retirada em seu respectivo intervalo de tempo, realizou-se a construção da curva cinética e, conseqüentemente, foi determinado o tempo de equilíbrio de adsorção, bem como o estudo cinético para determinar de que forma ocorre a adsorção na superfície do carvão ativado. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente.

### 3.5 ESTUDO DE EQUILÍBRIO

A fim de avaliar o processo de adsorção foi necessário conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que o mesmo é alcançado. Os dados de equilíbrio foram obtidos através das isotermas de adsorção, as quais foram utilizadas para avaliar a capacidade do carvão ativado em adsorver a molécula de fenol. Amostras com volume de 50 mL com concentrações



iniciais de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg.L<sup>-1</sup> de fenol, em pH próximo neutralidade, foram transferidas para erlenmeyers, contendo 0,2 g de adsorvente. Os frascos foram mantidos em agitação (150RPM) por 200 minutos, a fim de garantir que o equilíbrio fosse alcançado. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas, filtradas e quantificadas. A quantidade de fenol removida por unidade de massa de adsorvente foi calculada pela equação 1:

$$qe = \frac{(Co - Ce) * V}{W} \quad (1)$$

Onde:

$qe$  = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$Co$  = concentração de adsorbato inicial (mg.L<sup>-1</sup>);

$Ce$  = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg.L<sup>-1</sup>);

$V$  = volume da solução (L);

$W$  = massa de adsorvente (g).

Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

### 3.5.1 Efeito da Temperatura

Na análise do efeito da temperatura no processo de adsorção, avaliou-se a termodinâmica de adsorção do processo. Para tanto, foram analisados três parâmetros: a variação da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), da Entalpia ( $\Delta H$ ) e da Entropia ( $\Delta S$ ) do sistema.

Os valores de  $\Delta H$  indicam se a adsorção é endotérmica ou exotérmica, através de resultados positivos ou negativos, respectivamente; os valores de  $\Delta G$  indicam o grau de espontaneidade do processo de adsorção, sendo que valores negativos indicam viabilidade e natureza espontânea de adsorção; e os valores de  $\Delta S$  estão relacionados com o grau de desordem do sistema, sendo que valores positivos, indicam uma maior desordem (OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 EFEITO DO pH

O estudo do pH não apresentou diferenças de remoção fenol que justificassem o ajuste do mesmo nos demais experimentos realizados (Figura 1), portanto, para os demais ensaios foi adotado o pH das soluções na faixa entre 6,5 - 8,5, sem haver assim a necessidade de ajustes nas demais soluções preparadas.

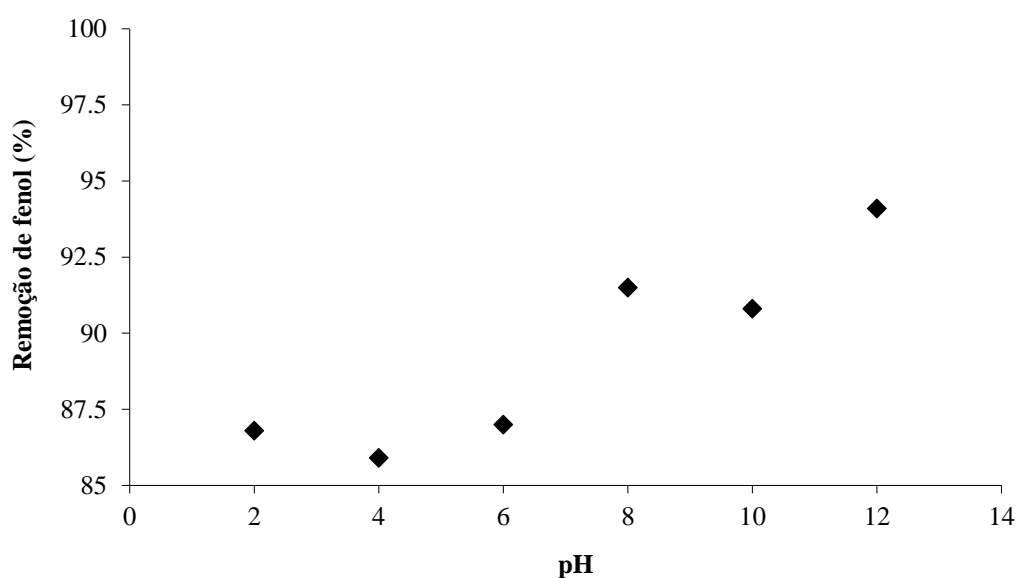


Figura 1- Estudo do pH na remoção de fenol.

O fato de não haver necessidade de ajustes no pH de atuação em um processo de tratamento de efluentes é interessante do ponto de vista econômico, pois em processos em escala industrial, o ajuste no pH de trabalho pode resultar em oneração do processo, inviabilizando em muitos casos a utilização da tecnologia em questão.

A Figura 2 apresenta a concentração final de fenol após 24 horas de adsorção, mostrando que o ajuste no pH da solução não se justificaria, visto que para se ter uma remoção acima de 91 % nas condições avaliadas de concentração inicial de fenol ( $188 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e massa de adsorvente (1 g), seria necessário aumentar a alcalinidade do sistema para um pH em torno de 12 com um incremento de remoção de apenas 4%, o que não é interessante, uma vez que ao final de um tratamento do efluente a água é descartada em corpos receptores, isso

exigiria uma etapa subsequente de ajuste de pH para então a realização do descarte de forma segura.

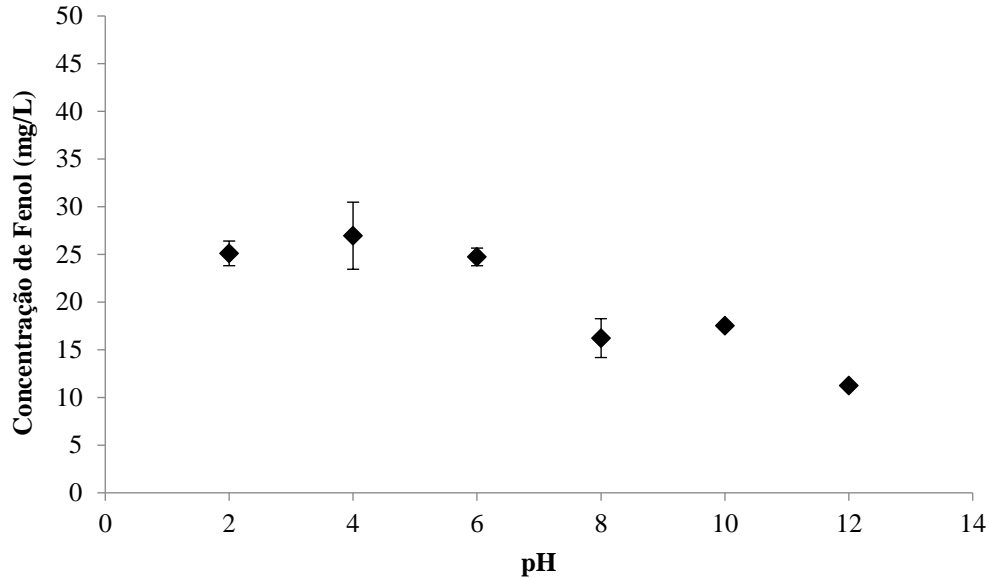


Figura 2- Concentração final de fenol após 24 horas de adsorção.

#### 4.2 ESTUDO CINÉTICO

Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada, num período de 10 horas, com concentrações iniciais de fenol de 50, 100 e 150 mg.L<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente de 25°C (Figura 3). O objetivo dos experimentos cinéticos foi avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio termodinâmico da adsorção, bem como a velocidade de remoção do fenol utilizando o carvão como adsorvente. O resultado do experimento cinético é mostrado através do perfil de concentração no adsorvente, que demonstra de um modo geral a capacidade de adsorção.

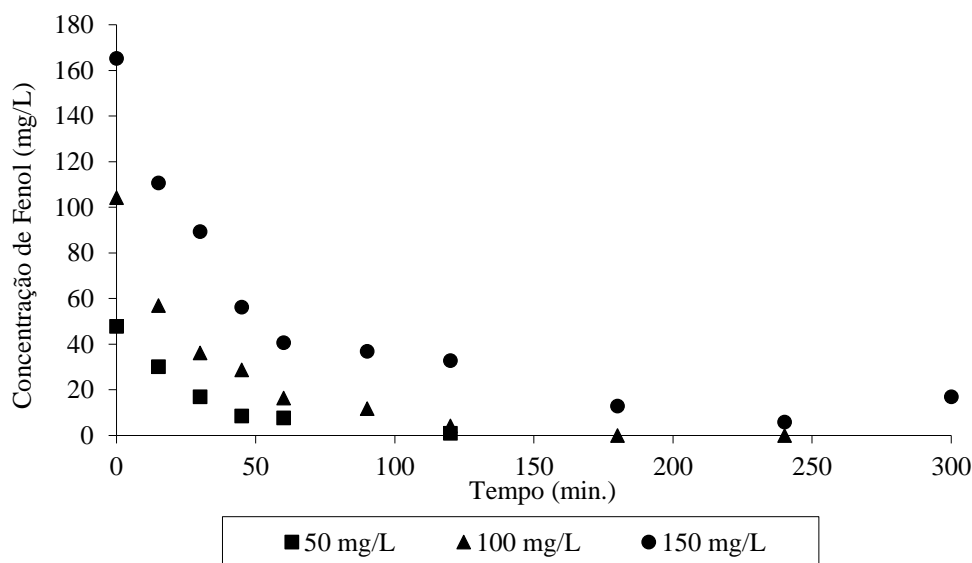


Figura 3- Concentração de fenol em função do tempo.

Através da Figura 3 é possível observar que a adsorção é mais rápida no estágio inicial e mais lenta próximo ao equilíbrio, o qual ocorre no período de 2 a 3 horas, e, portanto, esse tempo de contato entre o adsorvente e o efluente a tratar é suficiente. Isto se verifica, porque inicialmente há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, e com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui o que reduz o percentual de remoção do fenol (BARBOSA et al, 2014).

#### 4.2.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

A equação linear de Pseudo-Primeira Ordem é expressa pela Equação 2 (OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Onde:  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente, a qualquer tempo  $t$ . Através da Equação 2, foram determinadas as constantes  $k_1$  e  $q_e$  através do gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ , mostrado na Figura 4.

A equação de Pseudo-Segunda Ordem, linearizada, é expressa pela Equação 3 (OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Onde  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

A partir do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ , mostrado na Figura 5, foram determinados os valores para  $k_2$  e  $q_e$ . A Tabela 1 apresenta os dados de  $k_1$ ,  $k_2$  e  $R^2$  para os modelos de Cinética de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem.

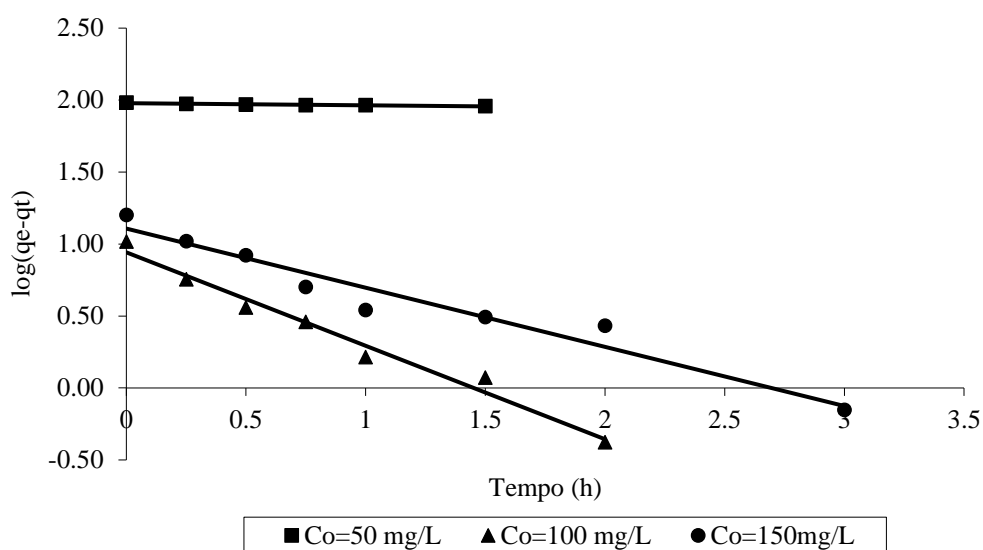


Figura 4- Cinética Pseudo-Primeira Ordem.

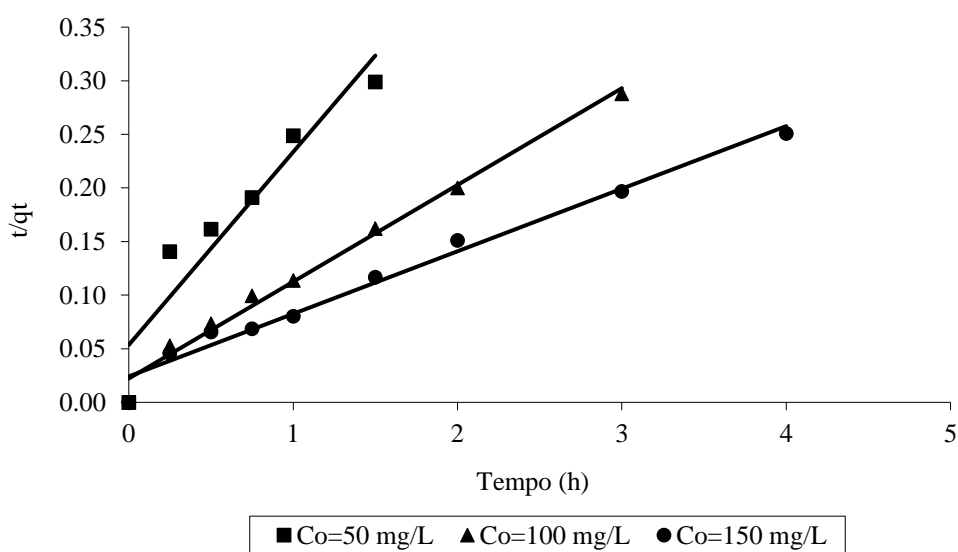


Figura 5- Cinética Pseudo-Segunda Ordem.

Tabela 1- Parâmetros da cinética de adsorção de fenol.

$C_o(mg.L^{-1})$	$q_e$ experimental	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	( $mg.g^{-1}$ )	$k_1(h^{-1})$	$R^2$	$k_2(g.mg^{-1}.h^{-1})$	$R^2$
50	96,01	0,03	0,88	0,60	0,89
100	10,42	1,49	0,97	0,37	0,98
150	15,94	0,95	0,94	0,14	0,98

Com base nos valores apresentados na Tabela 1, a análise dos resultados de  $R^2$  sugere que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo pseudo de segunda ordem do que ao pseudo de primeira ordem. Estudos realizados por Ripa *et al* (2017), sobre adsorção de fenol em carvão ativado também demonstraram que o modelo pseudo de segunda ordem melhor se ajusta aos dados experimentais com  $R^2$  igual a 0,983. Estes resultados indicam fortemente que a etapa limitante na velocidade pode ser de natureza química, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO *et al*, 2000).

#### 4.2.2 Cinética de Difusão Intrapartícula

A Cinética de Difusão Intrapartícula pode ser determinada através da Equação 4 (OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012).

$$q_t = k_{in} \left( t^{1/2} \right) \quad (4)$$

Onde:  $k_{in}$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e está descrita na Tabela 2 para as diferentes concentrações.

Através da Equação 4 foi possível determinar a velocidade de adsorção dentro da partícula. Os estágios da cinética de difusão intrapartícula para a concentração de 150  $mg.L^{-1}$  estão expressos na Figura 6. Os gráficos podem apresentar uma multilinearidade, o que indica que duas ou mais etapas controladoras podem ocorrer; o Estágio 1 indica a adsorção na superfície externa ou estágio de adsorção instantânea. No Estágio 2 ocorre a adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante da adsorção. O Estágio 3 é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido as baixas concentrações de soluto na solução (SILVA *et al*, 2015).

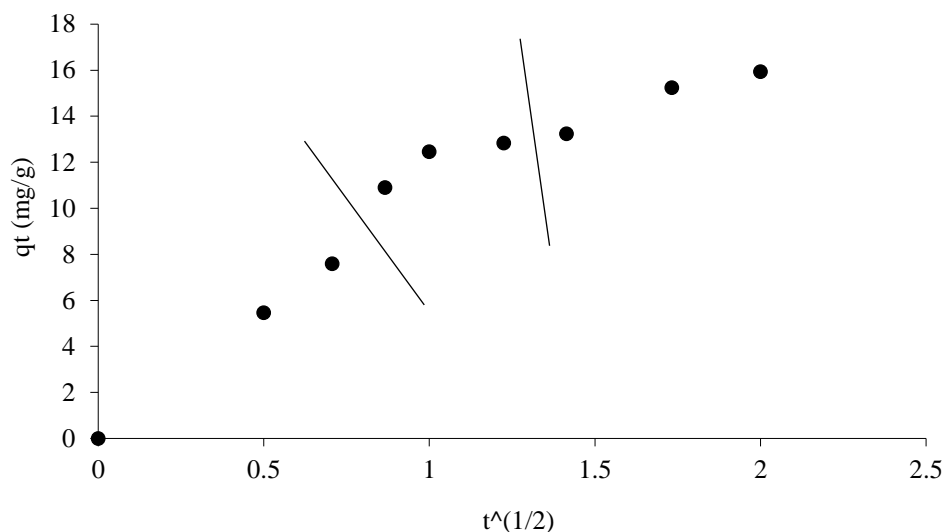


Figura 6- Cinética de difusão intrapartícula para a concentração de 150 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 2- Parâmetros cinética de difusão intrapartícula.

$C_o$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$k_{in}$ (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Difusão Intrapartícula		
		Estágio 1 $R^2$	Estágio 2 $R^2$	Estágio 3 $R^2$
50	4,16	0,98	0,86	0,91
100	7,33	0,99	0,85	0,91
150	9,44	0,98	0,81	0,97

Os resultados do modelo de difusão intrapartícula apresentados mostram uma multilinearidade, o que indica que o processo não é controlado pela difusão intrapartícula. Os dados apresentados sugerem o primeiro estágio como etapa controladora, onde ocorre adsorção na superfície externa ou adsorção instantânea, o que se deve à difusão do filme através da solução na superfície externa do carvão ativado (DOKE, KHAN, 2017).

#### 4.3 ESTUDO DE EQUILIBRIO

As isotermas de equilíbrio de adsorção do fenol nas concentrações 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg.L<sup>-1</sup>, em diferentes temperaturas 25, 35 e 45 °C, mostram o comportamento entre a quantidade de fenol adsorvido ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) em solução. Para avaliar esse comportamento, modelos de isotermas são empregados para

ajustar os dados experimentais, dos quais Langmuir e Freundlich são os mais utilizados (SALAM, REIAD, ELSHAFEI, 2011).

O modelo de Langmuir, expresso pela Equação 5, assume que a adsorção ocorre sobre superfícies homogêneas que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção, sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente e a energia de adsorção é constante (SALAM, REIAD, ELSHAFEI, 2011).

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{(1 + bC_e)} \quad (5)$$

Na qual  $b$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a energia ou entalpia líquida de adsorção,  $q_{max}$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção na monocamada,  $q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente e  $C_e$  ( $mg \cdot L^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do soluto remanescente em solução.

A constante de equilíbrio também pode ser expressa em termos do fator de separação ( $R_L$ ). Este fator é utilizado para determinar se o processo de adsorção é favorável, e pode ser obtido segundo a Equação 6 (RADNIA, GHOREYSHI, YOUNESI, 2011).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_o)} \quad (6)$$

Os valores podem indicar uma isoterma não favorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ).

O modelo de Freundlich é apresentado pela Equação 7:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

Onde:  $k_F$  e  $n_F$  estão relacionados com a capacidade de adsorção do adsorvente e com a intensidade da adsorção, respectivamente, os quais dependem de diversos fatores experimentais. O modelo de Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos, caracterizada pelo fator de heterogeneidade  $1/n_F$ . Valores no intervalo  $0,1 < 1/n_F < 1$  representam condições de adsorção favorável, sendo que valores mais próximos de 1 indicam uma adsorção mais favorável (SALAM, REIAD, ELSHAFEI, 2011).



As isotermas experimentais de adsorção e as isotermas seguindo modelos de Langmuir e Freundlich, ambas para diferentes temperaturas 25, 35 e 45 °C, estão apresentadas nas Figuras 7, 8 e 9. Os parâmetros de cada modelo de isoterma estudados e os valores de  $R_L$ , estão demonstrados na Tabela 3 e 4, respectivamente.

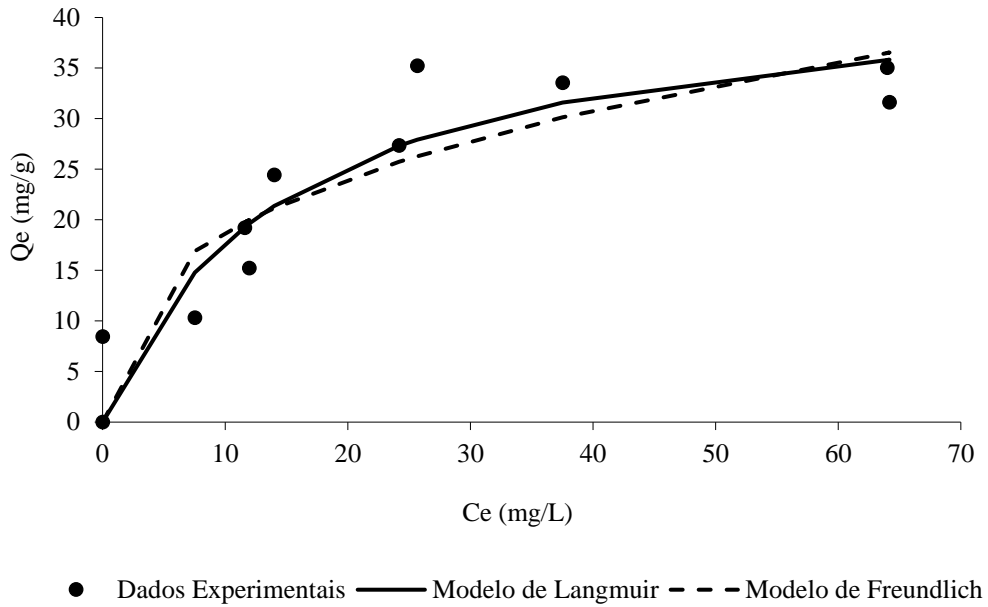


Figura 7- Isoterma obtida em temperatura de 25 °C.

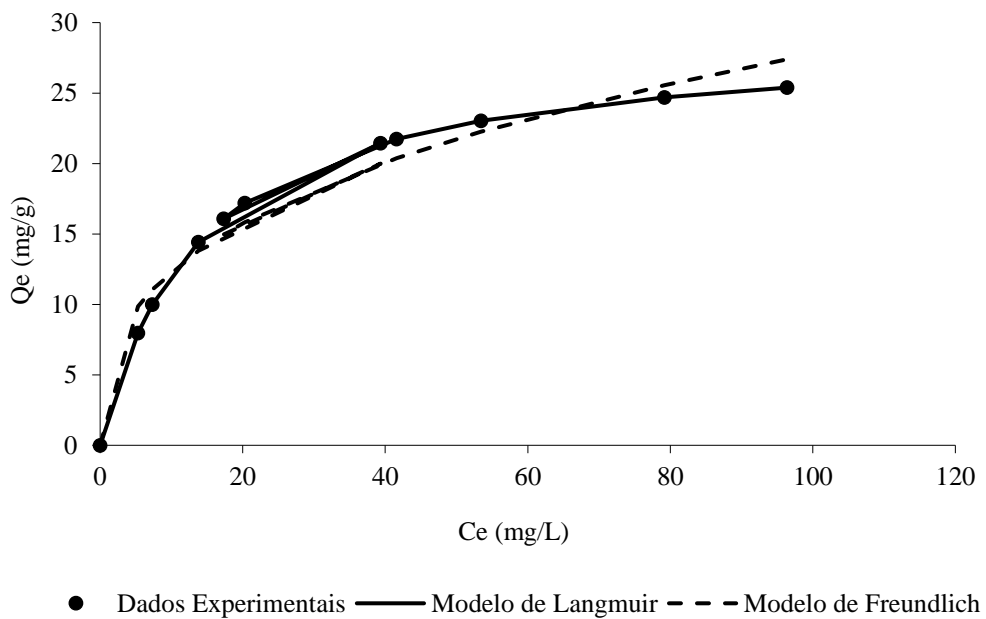


Figura 8- Isoterma obtida em temperatura de 35 °C.

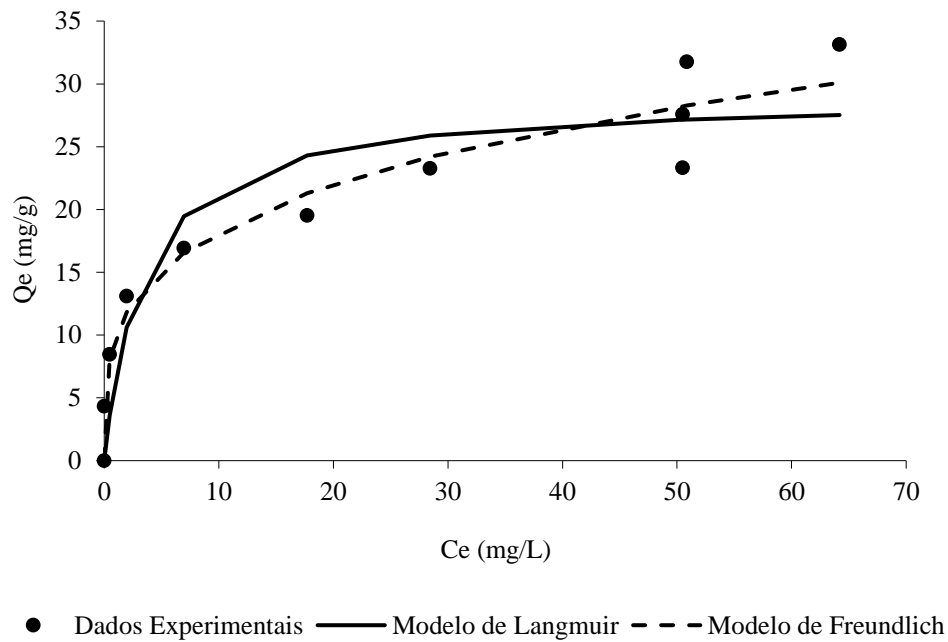


Figura 9- Isoterma obtida em temperatura de 45 °C.

Tabela 3- Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

T (°C)	Constantes Langmuir			Constantes Freundlich			
	$q_{max} (mg.g^{-1})$	$b (L.mg^{-1})$	$R^2$	$1/n$	$n$	$K_F$	$R^2$
25	44,15	0,07	0,93	2,79	0,36	8,20	0,90
35	29,01	0,07	0,85	2,84	0,35	5,48	0,83
45	28,98	0,29	0,94	3,73	0,27	9,86	0,97

Tabela 4- Valores de RL para as diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Valor de $R_L$
25	0,22
35	0,23
45	0,14

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que a adsorção diminui com o aumento da temperatura indicando ser um processo exotérmico, liberando calor durante a adsorção, este comportamento do ponto de vista de aplicabilidade é interessante, pois mostra que o processo de adsorção de fenol pode ser conduzido em temperatura ambiente.

Analisando os valores de  $R^2$  obtidos, os dados se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, o que indica que o carvão utilizado apresenta sítios idênticos entre si, que possuem mesma energia de ativação durante todo o processo de adsorção, com apenas

uma molécula adsorvida por sítio e que não há interações relevantes entre as moléculas de fenol adsorvidas, resultado semelhante ao estudo realizado por Rios *et al* (2014) que avaliou a remoção de fenol através de adsorção em carvão ativado. Além disso, também indica a formação de uma monocamada, condição estabelecida no modelo de Langmuir, que é típica do fenômeno de quimiossorção, resultado igualmente obtido pelos testes cinéticos parametrizados pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Os resultados encontrados para RL indicam uma adsorção favorável, com valores entre 0,14 e 0,23.

Por fim, foi avaliado a termodinâmica de adsorção do processo, para tanto, foram analisados três parâmetros: a variação da Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), da Entalpia ( $\Delta H$ ) e da Entropia ( $\Delta S$ ) do sistema.

A variação da Energia Livre de Gibbs é obtida a partir da Equação 8 (MEENA *et al*, 2005).

$$\Delta G = -RT * \ln(Kc) \quad (8)$$

Onde:  $Kc$  ( $L.mg^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio da adsorção,  $T$  (K) é a temperatura do sistema e  $R$  ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) é a constante universal dos gases ideais.

As variações de Entalpia e Entropia do sistema são obtidas a partir de um gráfico de  $\ln(Kc)$  em função de  $1/T$ , conforme Figura 10, fazendo-se uso da Equação de Van't Hoff, onde, a interseção e inclinação da reta com o eixo das ordenadas fornece os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , respectivamente, conforme as equações 10 e 11 (BARBOSA *et al*, 2014; MEENA *et al*, 2005).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10)$$

$$\ln Kc = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (11)$$

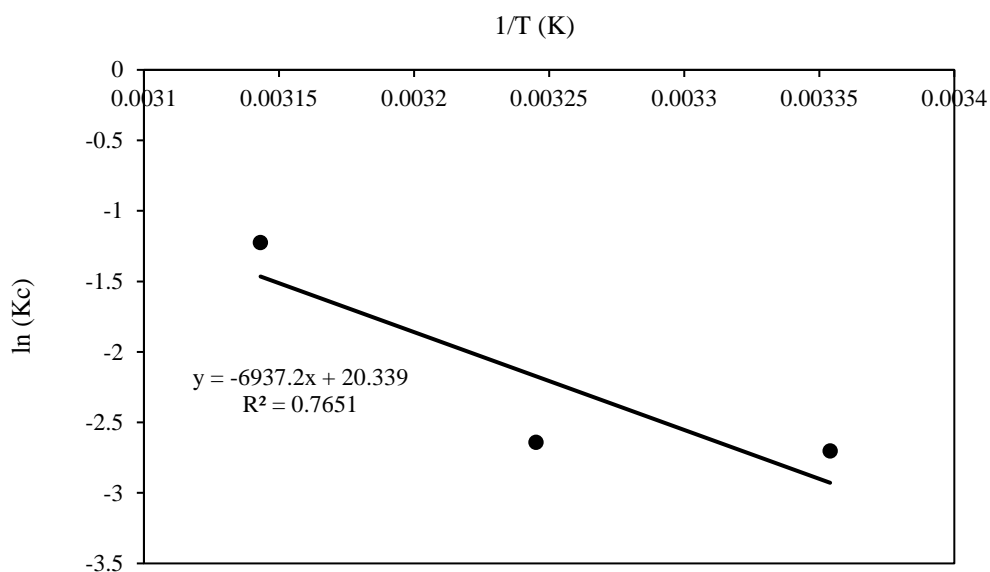


Figura 10- Gráfico de Van't Hoff.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Parâmetros termodinâmicos da adsorção.

Temperatura (K)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (Kj.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
298	-6,6970		
308	-6,7661	-57,6822	-169,1200
318	-3,2372		

Com base nos resultados apresentados, o valor negativo de  $\Delta H$  indica uma adsorção exotérmica, liberando calor durante o processo; os valores negativos de  $\Delta G$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo; e o valor de  $\Delta S$  indica uma menor desordem no sistema (BELHAMDI et al, 2016).

## 5 CONCLUSÃO

O carvão ativado de casca de coco se mostrou eficiente para remoção de fenol em efluente sintético. A adsorção se mostrou fracamente dependente do pH da solução, sendo possível utilizar o pH natural da solução para obter uma efetiva diminuição da quantidade de fenol presente no efluente sintético.

O modelo utilizado para descrever o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato foi o modelo de isoterma de Langmuir, o qual apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. O fator de separação de Langmuir ( $R_L$ ) ficou entre 0 e 1, indicando adsorção favorável do fenol. O modelo que apresentou melhor coeficiente de correlação foi o modelo de Pseudo-Segunda Ordem para as concentrações em estudo. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que a adsorção se deu através de um processo exotérmico e espontâneo.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELKREEM, M. **Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste.** APCBEE Procedia, v.5, 2013, p.349 – 357.

ABID, M.F., ABDULLA, O.N, KADHIM, A.F. **Study on removal of phenol from synthetic wastewater using solar photo catalytic reactor.** Journal of King Saud University – Engineering Sciences, 2017.

ALJEBOREE, A.M., ALSHIRIFI, A.N., ALKAIM, A.F. **Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon.** Arabian Journal of Chemistry, 2017, v. 10, p. 3381–3393.

APHA-AWWA-WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

ARAÚJO, A.B.C. **Remoção de Compostos Ácidos do Petróleo em Diferentes Tipos de Carvão Ativado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2016.

BARBOSA et al. **Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (Eichhornia crassipes): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico.** Química Nova, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BELHAMDI et al. **A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones).** Journal of Applied Research and Technology, n. 14, p. 354–366, 2016.

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

BORGES et al. **Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo.** Revista Virtual Química, v. 7, n. 6, p.1952-1967, 2015.

BRASIL. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2006.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011.

CAVALCANTE, P.R.M. **Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2016.

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, 2003.

COELHO, E.R.C., VAZZOLER, H., LEAL, W.P. **Emprego do carvão ativado para remoção de atrazina em água de abastecimento público.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v.17, n.4, p.421-428, 2012.

CUNHA, F.S., AGUIAR, A.P. **Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos.** Revista Virtual de Química, v. 6, p. 844-865, 2014.

DERVANOSKI, A. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.

DEZZOTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Escola Piloto de Engenharia Química, COPPE-UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

DOKE, K., KHAN, E. **Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell.** Arabian Journal of Chemistry, n. 10, p. S252–S260, 2017.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GAMA, B.M.V. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd<sup>+2</sup>**. Dissertação de Mestrado. Recife, 2016.

HO et al. **Study of the Sorption of Divalent Metal Ions on to Peat**. Adsorption Science & Technology, v. 18, n. 7, 2000.

MEENA et al. **Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent**. Journal of Hazardous Materials, B122 p. 161–170, 2005.

MORAIS, E.D. **Produção do carvão ativado a partir do mesocarpo do coco-da-baía (cocosnuciferalinn) utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa e KOH como ativantes**. Dissertação de Mestrado. Natal, 2014.

OMRI, A., WALI, A., BENZINA, M. **Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**. Arabian Journal of Chemistry, v. 9, p. 1729–1739, 2016.

ORTEGA, M.D.V, PULIDO, J.M.O., FÉREZ, A.M., **Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: kinetics and equilibrium studies**. Separation and Purification Technology, v. 160, p. 136-144, 2016.

OTHMAN, Z., ALI, R., NAUSHAD, M. **Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies**. Chemical Engineering Journal, n. 184, p. 238–247, 2012.

PASSOS et al. **Biodegradação de fenol por uma nova linhagem de Aspergillus sp. isolada de um solo contaminado do sul do Brasil**. Química Nova, v. 32, n. 4, p. 950-954, 2009.



RADNIA, H. GHOREYSHI, A. YOUNESI, H. **Isotherm and Kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a Batch Process.** Iranica Journal of Energy & Environment, v. 2, n. 3, p. 250-257, 2011.

RAMOS et al. **Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café.** Química Nova, v. 32, n. 5, p.1139-1143, 2009.

RIOS et al. **Adsorção de fenol no carvão ativado produzido a partir do endocarpo do fruto da macaúba.** Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ. Florianópolis, 2014.

RIPA, Masuma Sultana et al. **Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using Activated Carbon prepared from Coconut Shell.** Journal of Chemical Engineering, IEB v. 29, no. 1, p. 9-13, 2017.

ROCHA et al. **Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba.** R. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 59, n. 4, p. 409-414, 2006.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SALAM, O., REIAD, M., ELSHAFEI, N. **A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents.** Journal of Advanced Research, v. 2, p. 297–303, 2011.

SCHNEIDER, E.L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2008.

SILVA et al. **Otimização da degradação do fenol em água produzida por radiação uv – efeito sinérgico da cinética de adsorção de poluentes em SiO.** Revista Tecnologia e Informação, n.1, p.53-61, 2014.

SILVA et al. **Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias.** Engenharia Sanitária Ambiental, v.20, n.4, p. 653-663, 2015.

TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química Nova, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

WERLANG et al. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais.** Revista Jovens Pesquisadores, v. 3, n. 1, p. 156-167, 2013.

## 7 ANEXOS

### ANEXO I

#### **Analises Físicas - Químicas, Texturais e Morfológicas do carvão ativado adsorvente segundo Dervanoski (2009)**

Tabela A- Caracterização química e física do carvão ativado vegetal de casca de coco utilizado na adsorção de fenol.

Parâmetros	
Umidade	0,03 (% B.S.)
Cinzas	1,40 (% B.S.)
Matéria Volátil	3,59 (% B.S.)
Carbono Fixo	94,99 (% B.S.)
Dureza	Min. 90% (fonte Carbomafra)
Massa específica	0,57 g/mL
Tamanho da partícula	2,36 mm

\*Fonte: DERVANOSKI, 2009.

A Tabela B apresenta a análise elementar obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

Tabela B- Análise elementar do carvão ativado utilizado na adsorção de fenol.

Análise Elementar	(% BS)
C	76,64
O	9,15
Mg	0,85
Al	2,16
Si	2,38
K	1,22
Fe	7,59

BS Base seca; C Carbono; O oxigênio; Mg Magnésio; Al Alumínio; Si Silício; K Potássio; Fe ferro.

\*Fonte: DERVANOSKI, 2009.

A Figura A mostra os espectros das amostras de carvões ativados obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDAX) no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) apresentados no trabalho de Dervanoski 2009.

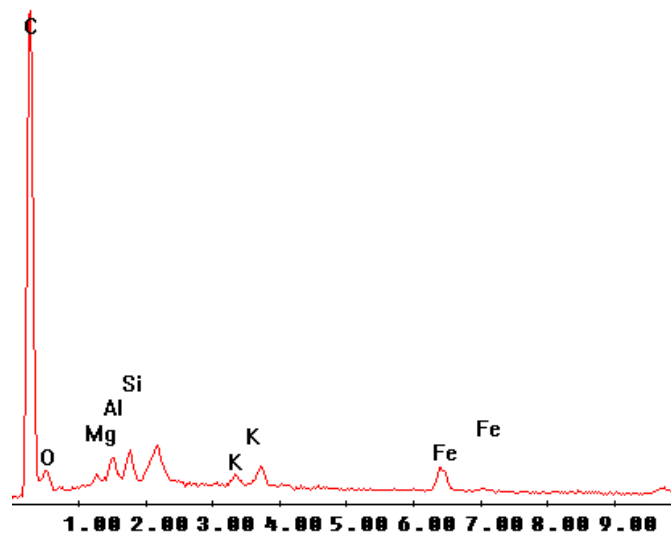


Figura A- Espectro da amostra de carvão ativado vegetal de casca de coco.

A Tabela C apresenta os resultados obtidos da determinação dos grupos superficiais.

Tabela C- Determinação dos grupos superficiais do carvão ativado através do método de Boehm.

Grupos Funcionais	(mEq/100g)
GBT	$8,19 \times 10^{-4}$
GAT	$2,86593 \times 10^{-4}$
AC	n.d.
L	$4,35 \times 10^{-5}$
F	$2,43 \times 10^{-4}$

n.d não detectado; GBT grupos funcionais básicos totais; GAT grupos ácidos totais, AC ácidos carboxílicos; L lactonas; e F fenóis. \*Fonte: DERVANOSKI, 2009.

A Figura B representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da amostra do carvão ativado segundo Dervanoski, 2009.

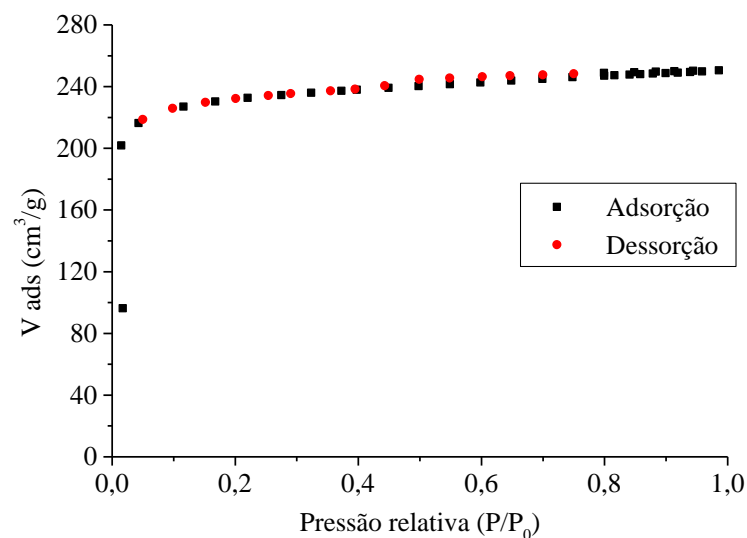


Figura B - Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K para o carvão ativado (DERVANOSKI, 2009).

A Figura C mostra a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para o carvão ativado (DERVANOSKI, 2009).

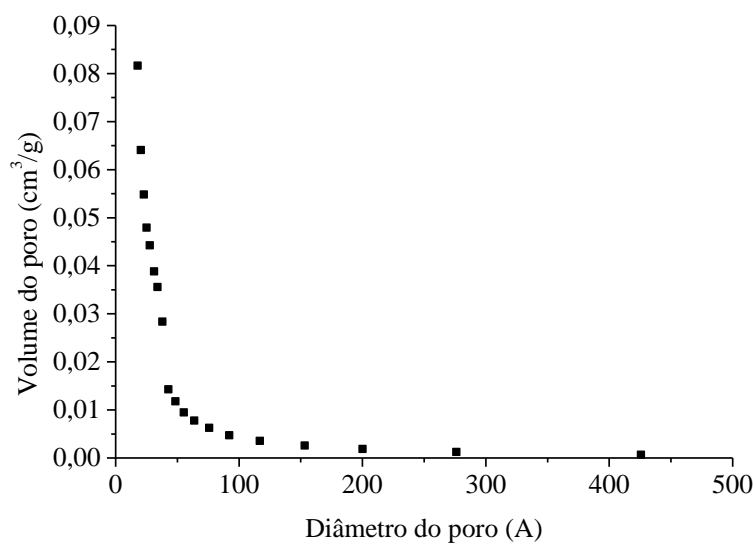


Figura C - Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH.

A Tabela D apresenta as características texturais do adsorvente em estudo segundo dados obtidos por Dervanoski 2009.

Tabela D - Características texturais do adsorvente em estudo.

Características texturais	
Área Superficial	724 m <sup>2</sup> /g
Volume de Poro	0,39 cm <sup>3</sup> /g
Diâmetro médio dos poros	21,35 Å
Volume do microporo	0,31 cm <sup>3</sup> /g
Área do microporo	614 m <sup>2</sup> /g
Distribuição dos Poros da Partícula	Valor Mínimo: 18 Å; Valor Máximo: 400 Å

\*Fonte: DERVANOSKI, 2009

As imagens da superfície do carvão ativado foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 30, 125, 250, 500 e 1000 vezes e são apresentadas na Figura D.

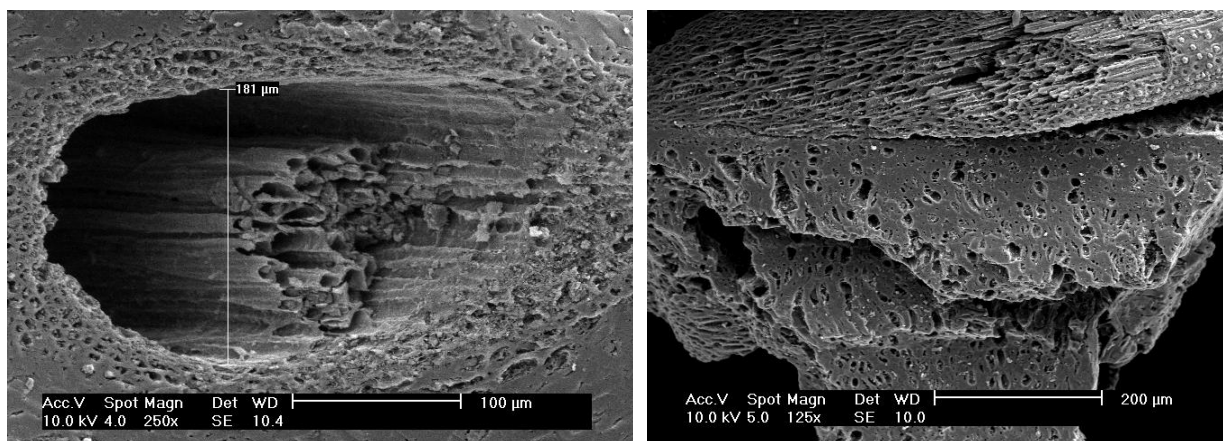


Figura D - Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco.

Através do MEV, pode-se observar que o carvão apresenta boa característica morfológica, apresentando estruturas lamelares obtidas pelo processo de ativação (DERVANOSKI, 2009).

## ANEXO II

### Análise de Fenol pelo Método Fotométrico Direto (APHA, 1995)

Para a determinação do fenol presente nas amostras do efluente antes e após os tratamentos, bem como no preparo da curva padrão adotada nas análises foi utilizado o método fotométrico direto por UVvis, através espectrofotômetro em 500 nm, metodologia está apresentada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995);

Abaixo tem-se os reagentes utilizados neste método, bem como uma descrição detalhada do preparo das soluções e seu protocolo.

Reagentes:

- Fenol ( $C_6H_5OH$ ) PA 99%;
- Fosfato de Potássio Monobásico anidro ( $KH_2PO_4$ );
- Fosfato Dipotássico anidro ( $K_2HPO_4$ );
- Hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ );
- 4-aminoantipirina ( $C_{11}H_{13}N_3O$ );
- Ferricianeto de Potássio ( $K_3Fe(CN)_6$ );

Preparo das soluções:

- Solução de 4-aminoantipirina: Dissolver 2,0 g de 4-aminoantipirina em água destilada e completar para 100 mL (preparo diário).
- Solução de hidróxido de amônio 0,5 N: Diluir 35 mL de  $NH_4OH$  concentrado em 1,0 L de água destilada.
- Solução Tampão de Fosfato: Dissolver 104,5 g de  $K_2HPO_4$  e 72,3 g de  $KH_2PO_4$  em água destilada e completar para 1,0 L. O pH deve ser 6,8.
- Solução de Ferricianeto de Potássio: Dissolver 8,0 g de  $K_3Fe(CN)_6$  em água destilada e completar para 100 mL. Filtrar se necessário. Armazenar em um frasco de vidro marrom (preparo semanal).

Protocolo da metodologia:

Foi realizada a construção da curva padrão do método, foram preparadas soluções de fenol com concentração de 1000 ppm, a partir da qual foram realizadas diluições para se obter os padrões com concentrações de 1 a 5 ppm. O branco da reação consistia somente em água

destilada. A análise consiste em tratar 5 mL da amostra, o branco, e a curva padrão como segue: Adicionar 50  $\mu\text{L}$  de da solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5 N, e ajustar o pH imediatamente para  $7,9 \pm 1$  com  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Adicionar 50  $\mu\text{L}$  de solução de 4-aminoantipirina e misturar bem. Em seguida adicionar 50  $\mu\text{L}$  mL de solução de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , e misturar bem. Após 15 min de reação, transferir para as cubetas e fazer a leitura da absorbância das amostras, da curva padrão e do branco em absorbância de 500 nm.