

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

227^a

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIALIS PARA REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Thiago Emanoel Pereira da Silva

Orientadoras: Profª Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Profª Dra. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa

Recife/PE

Março/2015

THIAGO EMANOEL PEREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PREPARADOS A PARTIR DE
RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS PARA REMOÇÃO DE FENOL EM
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa

Recife
2015

Catalogação na Fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586a Silva, Thiago Emanoel Pereira da.

Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais para remoção de fenol em soluções aquosas / Thiago Emanoel Pereira da Silva. - Recife: O Autor, 2015.

68 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Coorientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Carvão ativado. 4. Resíduo agroindustrial. 5. Fenol. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientadora). II. Barbosa, Celmy Maria Bezerra Menezes. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015-123



Ministério da
Ciência, Tecnologia
e Inovação



PROGRAMA UFPE/DEQ-PRH28-ANP/MCT

Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Gás Natural e
Biocombustíveis

Título da Especialização com Ênfase no Setor Petróleo e Gás:
*Desenvolvimento de Processos Químicos do Petróleo, Gas Natural
e Biocombustíveis*



Avaliação do uso adsorventes preparados a
partir de resíduos agroindustriais para remoção
de fenol em soluções aquosas

Thiago Emanoel Pereira da Silva

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadoras

Profª Dra. Marta Maria M. Bezerra Duarte

Profª Dra. Celmy Maria Bezerra M. Barbosa

MARÇO, 2015

THIAGO EMANOEL PEREIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES PEPARADOS A
PARTIR DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS PARA REMOÇÃO
DE FENOL EM SOLUÇÕES AQUUOSAS**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 03 de Março de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ-UFPE

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra Menezes Barbosa/DEQ-UFPE

Prof^o. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti/UAG-UFRPE

Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva/DEQ-UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Maria de Fátima Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo amor, carinho, apoio e atenção: minha mãe Rosa Pereira, meu pai Marcos Silva e meus irmãos Hélder e Michelle e também a Albertina Oliveira, Severina Pereira, Cláudia Oliveira, Simone Muniz, Mércia Bezerra, Nathalie Santos, David Oliveira, Elaine Carvalho, Leonam Oliveira e Elida Oliveira.

Aos meus amigos do PRH-28, em especial a Camila Teixeira e Victor Vital pela disposição, companheirismo, disponibilidade e cumplicidade.

À minha orientadora Prof.^a Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte pela atenção, paciência, comprometimento e preocupação com esse projeto; e à minha co-orientadora Prof.^a Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa pelo apoio, incentivo e estímulo.

A todos os amigos do Laboratório de Engenharia Ambiental (LEAQ), em especial Chesque Cavassano, Ana Maria Bastos, Lea Zaidan, Sibéria Moraes, Yaylin Pan Rodriguez, Renata Sales, Bruno Silva, Glayciellen Guimarães, Brigida Gama, Jailson Silva, Grazielle Nascimento, Natália Trindade, Natália Campos e Maressa Maria.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), pelas análises de difração de raios-X (DRX) e de caracterização textural.

Ao Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pelas análises: termogravimétricas (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR).

A Winston Luiz pela correção do inglês.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O fenol é um contaminante presente nos efluentes das diversas etapas de processamento da indústria do petróleo que pode ocasionar graves consequências ao meio ambiente e à saúde humana. É imprescindível sua remoção dos efluentes antes do descarte em corpos hídricos. Dentre os processos existentes, a adsorção tem demonstrado alta eficiência na remoção desse poluente. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de carvões oriundos da palha de coqueiro (C_P) e da casca de amendoim (C_A), ativados com CO_2 , como adsorventes para remoção de fenol em soluções. Os carvões foram ativados por CO_2 na vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 60 minutos a 600°C . Foi realizada a caracterização dos materiais pelos métodos de determinação da área superficial (BET), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e ponto de carga zero (pH_{pcz}). Avaliou-se a influência do pH inicial da solução e da concentração dos adsorventes (C.A.). As condições de trabalho foram definidas com o auxílio de um planejamento fatorial 2^3 (PF) avaliando a influência das variáveis C.A., granulometria (G.) e velocidade de agitação (V.A.) sobre o sistema adsorutivo, tendo como resposta a capacidade adsorptiva q ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Com base nos resultados dos planejamentos foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Foi observado um aumento na área superficial e no volume dos poros após a ativação para ambos os carvões. Na análise termogravimétrica foram observadas três perdas de massa e maior estabilidade térmica para os carvões ativados com relação aos seus materiais precursores. Na análise de DRX foi possível identificar que ambos os materiais possuíam estrutura predominantemente amorfa com estrutura cristalina reduzida. Pela análise de FT-IR foi possível identificar picos referentes a grupos hidroxilas, carboxílicos e ésteres, em ambos os carvões. Para os carvões ativados o pH_{pcz} foi aproximadamente 10, apresentando superfície básica, o que favorece a adsorção de compostos como o fenol. Para os ensaios, foram utilizadas soluções fenólicas com pH 6, por ser o pH natural da solução em estudo e ser inferior ao pH_{pcz} . A interseção das curvas de q versus % de remoção ($8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), no estudo da concentração, foi adotada como ponto central do planejamento fatorial. O maior q foi obtido para o nível $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, G. < 0,090 mm e 300 rpm, condição adotada para a realização dos estudos cinéticos e de equilíbrio. Para ambos os carvões, a evolução cinética inicial foi rápida até 120 minutos, atingindo o equilíbrio em torno de 480 minutos. O modelo pseudo ordem n foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Com base no modelo de Weber-Morris, o processo adsorptivo é controlado por mais de uma etapa, incluindo difusão intrapartícula. Para o equilíbrio de adsorção, o modelo de Fritz-Schlunder apresentou melhor ajuste aos dados experimentais quando comparado, pelo Teste F , ao modelo Langmuir-Freundlich. A capacidade adsorptiva máxima do C_P foi de $55,8 \pm 6,9\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e do C_A foi de $32,9 \pm 2,1\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Os resultados demonstraram o potencial técnico destes carvões como adsorventes para remoção de fenol em soluções aquosas.

Palavras chave: Adsorção. Carvão ativado. Resíduo agroindustrial. Fenol.

ABSTRACT

Phenol is a contaminant found in effluents of the oil industry's several stages of processing, and it can provoke serious consequences to the environment and to human health. It is necessary to remove it from the effluents before its discharge into water bodies. Among the existing processes, adsorption has shown high efficiency in the removal of this pollutant. This study aimed to evaluate the efficiency of coal obtained from coconut straw (C_P) and peanut shell (C_A), both activated with CO_2 , as adsorbents for phenol removal in solutions. The coals were activated by CO_2 in the flow of 100 mL min^{-1} during 60 minutes at 600°C. The materials characterization was made by the methods determination of surface area (BET), X-ray diffraction (DRX), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy in the region (FT-IR) and charge zero point (pH_{pcz}). Its was evaluated the influence of the initial pH of the solution, and the concentration of adsorbent (C.A.). Working conditions were defined with the help of a 2^3 factorial design (PF), evaluating the influence of the C.A. variables, granulometry (G), and stirring speed (V.A.) on the adsorptive system, and, through this way, it is found as response the adsorptive capacity q (mg.g^{-1}). Based on the results of the plannings, kinetic studies were performed, and adsorption equilibrium studies, as well. Increases in the surface area and also in the pore volume after activation of both coals were observed. In termogravimetric analysis were observed weight loss and higher thermal stability for activated coals with respect to their precursor materials. In DRX analysis it could be identified that both materials had a predominantly amorphous structure with reduced crystal structure. By FT-IR analysis we could identify peaks relating to the hydroxyl, carboxylic acids and esters groups, in both coals. For the activated coals, it was approximately 10 the pH_{pcz} , presenting a pH-basic surface which favors the adsorption of compounds such as phenol. For the tests, phenolic solutions were used at pH 6, because this is the natural pH of the solution under study, and also because it is inferior to the pH_{pcz} . The intersection of the curves q versus % removal (8 g L^{-1}), in the study of the concentration, was adopted as the central point of the factorial planning. The biggest q was obtained for the level 4 g.L^{-1} , G. $<0.090 \text{ mm}$ and 300 rpm, adopted condition for executing the kinetic and equilibrium studies. For both coals, the initial kinetic evolution was rapid up to 120 min., reaching equilibrium around 480 minutes. The pseudo-order n model was the best to fit to the experimental data. Based on the Morris-Weber model, the adsorptive process is controlled by more than one step, including intraparticle diffusion. For the adsorption equilibrium, the Fritz-Schlunder model presented a better adjustment to the experimental data when compared, through the *F Test*, to the Langmuir-Freundlich model. The maximum adsorption capacity of the C_P was $55.8 \pm 6.9 \text{ mg.g}^{-1}$, and for C_A it was $32.9 \pm 2.1 \text{ mg.g}^{-1}$. The results demonstrate the technical potential of these coals as adsorbents to remove phenol in aqueous solutions.

Keywords: Adsorption. Activated coal. Agroindustrial residuum. Phenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Isotermas de adsorção.....	20
Figura 2	Tipos de isotermas de adsorção.....	21
Figura 3	Curvas de adsorção características de equações de PPO, PSO e PNO com n variando entre: $1 < n < 2$	26
Figura 4	Difratograma de raios-X para o C_P e C_{PC}	38
Figura 5	Difratograma de raios-X para o C_C , C_{AB} e C_A	38
Figura 6	Curva da análise termogravimétrica para o C_{PC} (A) e C_P (B).....	40
Figura 7	Curva da análise termogravimétrica para o C_C (A), C_{AB} (B) e C_A (C)....	42
Figura 8	Espectro de infravermelho para C_{PC} e C_P	44
Figura 9	Espectro de infravermelho para C_C , C_{AB} e C_A	45
Figura 10	Ponto de carga zero C_P e C_A	46
Figura 11	Influência do pH inicial da solução fenólica no processo adsortivo C_P e C_A	47
Figura 12	Influência da concentração para C_P	48
Figura 13	Influência da concentração C_A	49
Figura 14	Carta de Pareto dos efeitos calculados.....	50
Figura 15	Superfícies de resposta para a capacidade adsortiva, usando carvão obtido da palha do coqueiro ativado com CO_2 como adsorvente.....	51
Figura 16	Superfícies de resposta para a capacidade adsortiva, usando carvão obtido da casca de amendoim ativado com CO_2 como adsorvente..	51
Figura 17	Evolução cinética da adsorção do fenol para o C_P e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.....	53
Figura 18	Evolução cinética da adsorção do fenol para o C_A e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.....	53
Figura 19	Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para C_P	55
Figura 20	Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para C_A	55
Figura 21	Isoterma de adsorção em sistema de banho finito, com os ajustes não lineares dos modelos para C_P	57
Figura 22	Isoterma de adsorção em sistema de banho finito, com os ajustes não lineares dos modelos para C_A	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas e químicas do fenol.....	18
Tabela 2	Resultados obtidos por adsorção / dessorção de N ₂ para os materiais.	37
Tabela 3	Difratograma de raios-X disponíveis na literatura para carvões.....	39
Tabela 4	Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento factorial 2 ³ para o C _P com os seus respectivos erros padrão, expressos em %.....	50
Tabela 5	Parâmetros dos modelos cinéticos calculados para C _P e C _A	54
Tabela 6	Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris.....	56
Tabela 7	Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C _P e C _A	58
Tabela 8	Capacidade adsorptiva de fenol por carvões ativados disponíveis na literatura.....	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Determinação da Área Superficial (método BET)
C.A.	Concentração do adsorvente
C _A	Carvão da casca do amendoim ativado com CO ₂
C _{AB}	Carvão da casca do amendoim
C _C	Casca do amendoim
C _e	Concentração no equilíbrio
C _P	Carvão da palha do coqueiro ativado com CO ₂
C _{PC}	Carvão da palha do coqueiro
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Diferencial Termogravimetrica
FT-IR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
G	Granulometria [mm]
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PF	Planejamento fatorial
PNO	Pseudo Ordem <i>n</i>
PPO	Pseudo-primeira Ordem
PSO	Pseudo-segunda Ordem
TGA	Análise Termogravimétrica
V.A.	Velocidade de Agitação

LISTA DE SÍMBOLOS

b_1	Fator de heterogeneidade
b_2	Fator de heterogeneidade
F	Fração de soluto adsorvida em um tempo t
F_{cal}	F calculado
F_{tab}	F tabelado
H	Velocidade de adsorção inicial [mg.g ⁻¹ .min ⁻¹]
K	Constante de adsorção de equilíbrio [L.g ⁻¹]
K_1	Constante da taxa de adsorção da pseudo-primeira ordem [min ⁻¹]
K_2	Constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem [g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
K_{dif}	Constante de difusão intrapartícula [mg g ⁻¹ min ^{-1/2}]
K_{FS}	Constante de Fritz-Schlunder [(mg.g ⁻¹)(mg.dm ⁻³) ^{-b1}]
K_{LF}	Constante de Langmuir-Freundlich [L.g ⁻¹]
K_n	Constante da taxa de adsorção da pseudo ordem n [g ⁿ⁻¹ .mg ¹⁻ⁿ .min ⁻¹]
n	Ordem da reação
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{pcz}	Ponto de Carga Zero
Pka	Constante de Acidez
q	Capacidade Adsorptiva [mg.L ⁻¹]
q_e	Quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito [mg.g ⁻¹]
q_{max}	Capacidade Adsorptiva Máxima [mg.g ⁻¹]
q_t	Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t [mg.g ⁻¹]
S_A^2	Variância do método A [mg ² .g ⁻²]
S_B^2	Variância do método B [mg ² .g ⁻²]
t	Tempo [minutos]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO.....	16
2.1	EFLUENTES DA REFINARIA DE PETRÓLEO.....	16
2.2	FENOL.....	17
2.3	ADSORÇÃO.....	19
2.3.1	Equilíbrio nos processos de adsorção.....	22
2.3.2	Cinética dos processos de adsorção.....	23
2.3.3	Adsorventes.....	27
3	METODOLOGIA.....	30
3.1	PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	31
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS.....	31
3.2.1	Caracterização textural.....	32
3.2.2	Difração de raios-X.....	32
3.2.3	Análise termogravimétrica.....	32
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	33
3.2.5	Determinação do ponto de carga zero.....	33
3.3	PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	34
3.3.1	Avaliação do pH inicial da solução.....	34
3.3.2	Avaliação da concentração do adsorvente.....	34
3.3.3	Definição da melhor condição de trabalho.....	35
3.3.4	Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	37
4.1.1	Caracterização textural.....	37
4.1.2	Difração de raios-x.....	38

4.1.3	Análise termogravimétrica.....	40
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
4.1.5	Determinação do ponto de carga zero.....	46
4.2	PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	47
4.2.1	Influência do pH inicial da solução.....	47
4.2.2	Avaliação da concentração dos adsorventes.....	48
4.2.3	Definição das condições de trabalho.....	49
4.2.4	Estudo cinético e de equilíbrio.....	52
5	CONCLUSÕES.....	60
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	61
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial tem gerado um significativo aumento na poluição das águas, que é uma ameaça ao meio ambiente. A água é indispensável para o bom funcionamento das indústrias químicas e petroquímicas, sendo as refinarias de petróleo grandes consumidoras, gerando efluentes contendo compostos de difícil tratamento, tais como hidrocarbonetos e, em especial, os compostos fenólicos (HAN *et al.*, 2015; MOHAMMADNEJAD; BIDHENDI; MEHRDADI, 2011).

O fenol é considerado um poluente perigoso, afetando diretamente o meio ambiente e a saúde das pessoas. Por apresentarem alta toxicidade, os compostos fenólicos foram listados pela *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) como poluentes prioritários e com indicação de monitoramento. Sendo assim, é imprescindível o tratamento dos efluentes industriais que contenham fenóis e seus derivados, antes do descarte em corpos receptores (PARK *et al.*, 2010; QIU *et al.*, 2014).

Diversas alternativas tecnológicas para tratamento de águas residuais têm sido utilizadas, com diferentes índices de eficiência no controle da poluição das águas, tais como: coagulação e floculação (SHER; MALIK; LIU, 2013), flotação (JINCAI *et al.*, 2013), filtração (WATANABE; KIMURA, 2011), troca iônica (XIE *et al.*, 2014), tratamentos aeróbios e anaeróbios (KASSAB *et al.*, 2010), processos de oxidação (BRANDÃO *et al.*, 2013), processos adsorptivos (ANISUZZAMAN *et al.*, 2014), extração com solvente (JUANG; HUANG; HSU, 2009), eletrólise (CURTEANU *et al.*, 2011) e lodos ativados (HASHIMOTO *et al.*, 2014).

Estas alternativas apresentam uma série de vantagens e desvantagens. Para seleção de uma determinada técnica, deve ser levado em consideração alguns parâmetros importantes, tais como eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor. Os métodos de tratamento mais utilizados, geralmente não apresentam uma boa relação de eficiência e custo (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; MITTAL *et al.*, 2010).

Segundo El-Naas, Al-Zuhair e Alhaija (2010), pesquisas para o desenvolvimento de técnicas alternativas para tratamento de efluentes são necessárias e fundamentais.

Conforme Abdel-Ghani, El-chaghaby e Helal (2014), dentre as técnicas existentes, a utilização da adsorção vem se destacando cada vez mais pela simplicidade e eficiência do processo.

Visando ampliar a aplicação da adsorção, pesquisas que utilizam biomassas para produção de adsorventes vêm crescendo (ANISUZZAMAN *et al.*, 2014; AVELAR *et al.*, 2010). O uso de carvão ativado como adsorvente, para o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos, é considerado um método de tratamento eficiente devido à sua elevada capacidade de adsorção (HANK *et al.*, 2014).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar processos adsortivos utilizando adsorventes preparados a partir de resíduos agroindustriais, na remoção de fenol de solução aquosa, visando a aplicação em processos de tratamento de efluentes industriais de refinarias de petróleo. Com essa finalidade foram estabelecidos os objetivos específicos:

- Preparar e caracterizar adsorvente pelas técnicas BET, DRX, TGA, FT-IR e ponto de carga zero;
- Avaliar a influência do pH inicial da solução no processo adsortivo;
- Realizar estudo da influência da concentração do adsorvente no processo adsortivo e avaliar a relação da capacidade adsorptiva e o percentual de remoção;
- Utilizar a técnica de planejamento fatorial para avaliar a influência das variáveis no processo adsortivo visando a determinação das melhores condições de operação;
- Avaliar a evolução cinética do processo de adsorção com ajuste dos modelos em suas formas não linearizadas;
- Avaliar os modelos de isotermas de adsorção em suas formas não linearizadas e quantificar a capacidade máxima adsorptiva.

2 FUNDAMENTAÇÃO

A contaminação dos recursos hídricos afeta diretamente a qualidade de vida dos seres, logo, a preservação desses recursos é importante para a manutenção da qualidade de vida (BARTH; GRATHWOHL; JONES, 2007). Para que haja garantia desta preservação, no Brasil, a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, visando a garantir bons padrões de qualidade das águas (BRASIL, 2005). Essa resolução foi complementada e alterada pela Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Portanto, somente poderão ser lançados, independente da fonte poluidora, os efluentes devidamente tratados e que obedeçam aos padrões e exigências estabelecidas nesta Resolução (BRASIL, 2011).

Além da responsabilidade ambiental, o tratamento dos efluentes industriais pode proporcionar significativas contribuições econômicas para redução de gastos, pois a água deste efluente pode ser reutilizada em processos da própria empresa numa etapa de reciclo (CECHINEL, 2013). Portanto, o tratamento dos efluentes é necessário para os diversos tipos de indústria, principalmente os da indústria do petróleo (PARK *et al.*, 2010).

2.1 EFLUENTES DA REFINARIA DE PETRÓLEO

Os grandes volumes de água utilizados em refinarias de petróleo são direcionados especialmente para a manutenção de equipamentos, nos sistemas de refrigeração, dessalinização e vaporização. São produzidos basicamente, quatro tipos de efluentes: águas contaminadas coletadas a céu aberto, água de refrigeração, águas de processo e efluentes sanitários. As características das águas residuais variam de acordo com alguns fatores, como a natureza do processo, o tipo de matéria-prima, as etapas de transformação utilizadas, entre outros (MARIANO, 2005; SANTO, 2010).

Os efluentes gerados podem conter contaminantes, tais como: metais pesados, sólidos em suspensão, fenóis, compostos sulfurados, entre outros. Estes efluentes

necessitam de tratamentos específicos para não comprometerem a qualidade dos corpos receptores de águas. Quando ocorrem contaminações com ácido sulfídrico e/ou fenol, por exemplo, riscos ao ecossistema hídrico receptor e também à saúde pública são ocasionados (CUNHA; AGUIAR, 2014; SANTO, 2010).

As refinarias utilizam três etapas de tratamento. Na etapa de tratamento primário ocorre a remoção de partículas maiores, ou sólidos grosseiros, como areia e lodo (separadores gravitacionais, neutralização, coagulação química seguida por sedimentação e/ou flotação). Na etapa de tratamento secundário, ocorre a oxidação biológica de uma grande quantidade do material orgânico em suspensão, ou ainda a conversão deste material em lodo adicional que é mais fácil de remover. E no tratamento terciário, ocorre a remoção de poluentes geralmente tóxicos e não biodegradáveis, ou ainda a remoção de poluentes que não foram eficientemente removidos na fase de tratamento secundário (BORGES, 2003; CALVACANTI, 2012; SANTAELLA *et al.*, 2009).

Os compostos fenólicos são de difícil remoção, e estão presentes nos efluentes oriundos de diversas etapas dos processos industriais, com concentração média de 154 mg.L⁻¹ (MARIANO, 2005). A Resolução Nº 430 de 2011 estabelece o limite máximo de 0,5 mg.L⁻¹ de fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) nos efluentes tratados a serem descartados em corpos hídricos (BRASIL, 2011).

2.2 FENOL

A principal característica do grupo funcional fenol, é a presença de um grupo hidroxila ligado diretamente a um anel benzeno. A hidroxila faz o fenol ser semelhante a um álcool, podendo este formar fortes ligações de hidrogênio. Estas fortes ligações contribuem para os elevados pontos de ebulação do fenol, quando comparado com hidrocarbonetos de mesma fórmula molecular (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). Algumas características físicas e químicas do fenol podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físicas e químicas do fenol.

Propriedades	Fenol
Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OH
Fórmula estrutural	
Massa molar (g.mol ⁻¹)	94,11
Ponto de Fusão (°C)	40,9
Ponto de Ebulação (°C)	181,75
Solubilidade em água (temp. ambiente)	9,3 g de fenol.100 mL ⁻¹ de água
Constante de acidez (pKa)	9,89
Ponto de Inflamação (°C)	79
Temperatura de autoignição (°C)	715

Fonte: Adaptado de HANK *et al.*, 2014.

O fenol é um composto cristalino, incolor, de odor característico. O contato direto com os compostos de fenol pode provocar problemas genéticos em gerações futuras e à saúde humana, atingindo diversos órgãos do corpo. A capacidade nociva dos fenóis engloba toxidez aguda, mudanças histopatológicas, mutagenicidade e carcinogenicidade (CUNHA; AGUIAR, 2014).

Os compostos fenólicos geralmente são considerados perigosos poluentes orgânicos devido à sua toxicidade, ainda que em baixas concentrações. Possui alta solubilidade em água, óleos e inúmeros solventes orgânicos (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010). Considerado um poluente perigoso, sua presença em águas naturais pode, também, provocar a formação de outras substâncias tóxicas (BUSCA *et al.*, 2008).

Uma alternativa utilizada para remoção de fenol em efluentes industriais é o tratamento biológico, que se baseia na utilização de alguns micro-organismos capazes de degradar fenóis em baixas concentrações. Entretanto, em altas concentrações de fenol e seus derivados, estes organismos podem ter seu crescimento inibido. Logo, para o uso desta técnica, é necessário que a concentração de fenóis seja menor que o limite

tóxico para o micro-organismo. Os compostos de fenol, em concentrações superiores a $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ são inibidores de crescimento, e em concentrações próximas de 2 g.L^{-1} são bactericidas (CUNHA; AGUIAR, 2014). O tratamento biológico geralmente ocorre por meio da bio-oxidação, que normalmente é realizado através de lagoas de oxidação, lodos ativados e filtros biológicos. Geralmente, para construção das lagoas são necessárias grandes áreas (MARIANO, 2005).

O processo de adsorção vem sendo utilizado para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos de águas residuais (FIERRO *et al.*, 2008). Destacam-se pela eficiência do processo, simplicidade, baixo custo, e ainda por evitar a utilização de solventes tóxicos (SOTO *et al.*, 2011). Essas características tornam este processo de grande potencial para remoção de contaminantes.

2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção ocorre pela transferência de massa na interface entre um sólido e um fluido. Alguns sólidos possuem capacidade de agregar, em sua superfície, determinadas substâncias contidas em soluções líquidas ou gasosas, possibilitando a separação destas substâncias em solução. Neste processo existe uma relação quantitativa entre o adsorvato proveniente de soluções em várias concentrações e as quantidades restantes nessas soluções até que se atinja o equilíbrio. Para avaliação desta relação são utilizadas as isotermas de adsorção (SKOOG; WEST; HOLLER 2005; VOLESKY, 1999).

No processo de adsorção existem dois principais tipos de interação: a adsorção física e a adsorção química. A primeira, também chamada de fisissorção, permite a recuperação de substâncias adsorvidas, sendo reversível e está diretamente ligado às interações de Van der Waals, podendo ocorrer a formação de multicamadas. A segunda, chamada de quimissorção, ocorre pela formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, sendo um processo quase que irreversível, ocorrendo a formação de uma única camada molecular adsorvida ou monocamada (RUTHVEN, 1984; WALTON *et al.*, 2014; YOUSSEF *et al.*, 2004).

Para avaliação do processo de adsorção pode ser utilizada a lei da ação das massas à temperatura constante, que são as isotermas de adsorção. Quando o sistema

encontra-se em equilíbrio é possível determinar a concentração do adsorvato (C_e , mg.L⁻¹) e a quantidade da substância adsorvida por grama de adsorvente (q , mg.g⁻¹). As isotermas de adsorção são utilizadas para avaliação do mecanismo de adsorção (BARROS; ARROYO, 2004). Algumas isotermas mais utilizadas podem ser observadas na Figura 1.

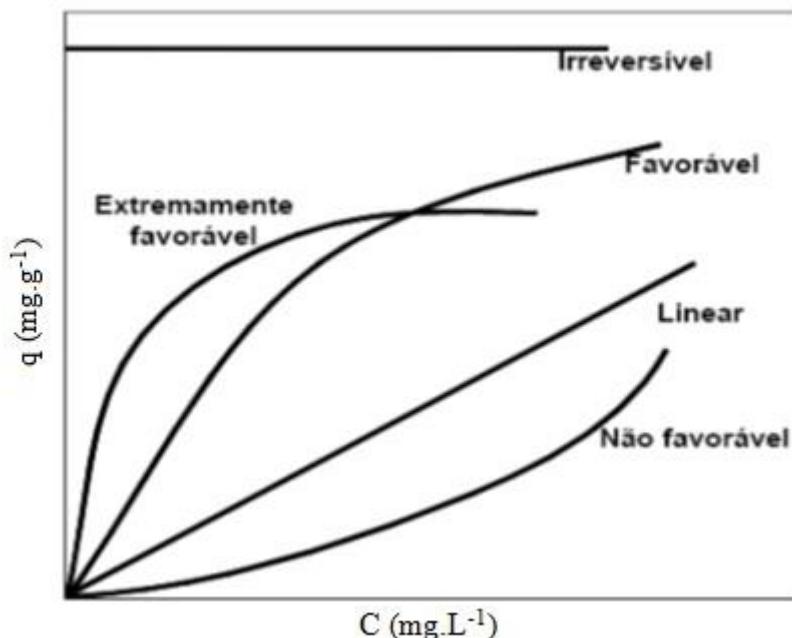


Figura 1 – Isotermas de adsorção.
Fonte: Adaptado de CUSSLER, 1997.

Na isoterma linear, que passa pela origem, é possível observar que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato no fluido. As isotermas localizadas acima da isoterma linear são favoráveis ao processo, pois grandes quantidades do adsorvato são adsorvidas em baixas concentrações de soluto, enquanto as que estão abaixo da isoterma linear, indicam um comportamento não favorável ao processo de adsorção, pois mostram a adsorção de pequenas quantidades de adsorvato mesmo com grandes concentrações de adsorvente (CUSSLER, 1997). A parte da isoterma que se localiza quase que na horizontal, corresponde aos valores mais elevados de concentração (FAVERE, 1994 *apud* CLARK, 2010).

As isotermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (1982) em seis tipos, de acordo com o tipo de poro envolvido, como mostradas na Figura 2.

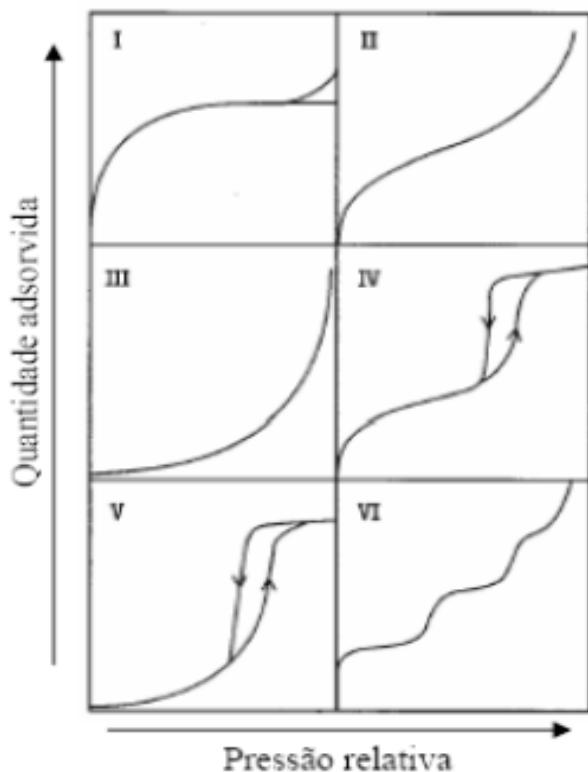


Figura 2 – Tipos de isotermas de adsorção.
Fonte: WEBB; ORR (1997) *apud* CLARK (2010).

O tipo I é característica de adsorventes com poros pequenos. Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa. A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso. A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas. Quanto às isotermas do tipo IV e V estas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos. Por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, na qual a adsorção ocorre em etapas (ROCHA, 2006; CLARK, 2010).

Para o estudo de novos adsorventes, é importante avaliar parâmetros de adsorção, pois o mecanismo depende das características físicas e químicas do adsorvente, do adsorvato e das condições experimentais (CASTILLA, 2004).

2.3.1 Equilíbrio nos processos de adsorção

Os parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção, obtidos experimentalmente podem ser determinados por meio de equações matemáticas que dependendo da situação, ajustam-se a um determinado tipo de isoterma de adsorção. Os modelos de equilíbrio de adsorção mais aplicados são os de Langmuir, de Freundlich, de Langmuir-Freundlich e de Fritz-Schlunder, por serem simples e permitirem fácil interpretação dos dados (EL-NAAS; AL-ZUHAIR; ALHAIJA, 2010; VIEIRA *et al.*, 2009).

O modelo de Langmuir admite a adsorção de um fluido em um sólido de estrutura homogênea, adsorvendo em sua superfície com apenas um tipo de sítio de ligação que corresponde à isoterma do tipo I da classificação da IUPAC. Esse modelo supõe que todas as posições dos sítios são equivalentes, ocorrendo a formação de uma monocamada nesta superfície, podendo adsorver as moléculas até o preenchimento completo dos sítios disponíveis (LANGMUIR, 1918 *apud* WANYONYI; ONYARI; SHIUNDU, 2014).

O modelo da isoterma de Langmuir é representado pela Equação 1:

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

sendo: q_{\max} o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima adsorptiva (mg.g^{-1}), K é a constante de equilíbrio de adsorção, que expressa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (L.g^{-1}) e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

A isoterma de Freundlich baseia-se na sorção, não ideal, sobre uma superfície heterogênea e admitindo a existência de uma estrutura em multicamadas. O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo de sorção não linear, conforme a Equação 2 (FREUNDLICH, 1906 *apud* WANYONYI; ONYARI; SHIUNDU, 2014).

$$q_e = K(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Na Equação 2 K e n são constantes empíricas. K representa a capacidade da adsorção do adsorvente e n indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção. Para o valor da constante n , o modelo de Freundlich é aplicável entre valores de 1 a 10.

Os modelos Langmuir-Freundlich (Equação 3) e Fritz-Schlunder (Equação 4) também são bastante usuais para os estudos de equilíbrio dos processos adsorptivos, sendo o modelo Fritz-Schlunder aplicado para sistemas líquido-sólido (KARIM *et al.*, 2009).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (3)$$

K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich.

$$q_e = \frac{K_{FS} C_e^{b_1}}{1 + a C_e^{b_2}} \quad (4)$$

K_{FS} é a constante de Fritz-Schlunder e b_1 e b_2 são os fatores de heterogeneidade.

O modelo da isoterma de Fritz-Schlunder possui quatro parâmetros e foi derivado da equação de Langmuir-Freundlich. Em concentrações elevadas, o modelo se limita à equação de Freundlich; e quando b_1 e b_2 são iguais a 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir.

2.3.2 Cinética dos processos de adsorção

O estudo cinético do processo é fundamental, pois permite identificar quando o equilíbrio é atingido (BARROS; ARROYO, 2004). A velocidade do processo de adsorção pode ser controlada por uma ou mais etapas do processo de difusão dos íons, incluindo difusão externa (adsorção das moléculas na superfície externa do adsorvente

ou adsorção nos sítios da superfície externa), difusão das moléculas do adsorvato nos poros, difusão interna (adsorção das moléculas nos sítios disponíveis da superfície interna), ou ainda, uma combinação de mais de umas destas etapas (KOYUNCU; KUL, 2014).

De uma maneira geral, a adsorção é rápida, uma grande parte do processo é alcançada em minutos, sendo o equilíbrio atingido em poucas horas (VOLESKY, 1999).

Geralmente, em adsorventes microporosos, ocorre difusão das moléculas do adsorvato nos poros. Entretanto, para adsorvatos com grande massa molar ou com grupos funcionais de alta carga, a etapa controladora pode ser também a difusão externa da superfície até os poros, pois tais moléculas, por serem densas, possuem dificuldade de mobilidade (SRIVASTAVA *et al.*, 2005).

Os modelos cinéticos são fundamentais, pois descrevem a taxa de variação da concentração de determinada substância a ser adsorvida em relação ao tempo. Os modelos mais usuais, por apresentarem bons ajustes cinéticos, são os de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2) e pseudo ordem *n* (Equação 3) (TSENG *et al.*, 2014; BORBA *et al.*, 2012; VIEIRA *et al.*, 2009; SPINELLI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2004; SRIVASTAVA *et al.*, 2005).

Modelo de pseudo-primeira ordem - esta cinética de adsorção é determinada pela equação de Lagergren (1898) de pseudo-primeira ordem baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, conforme Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

em que, k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira-ordem, q_e a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio [mg.L⁻¹] e q_t a quantidade de adsorbato adsorvido ao longo do tempo t (min) [mg.L⁻¹].

Modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998) - o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

A constante k_2 é a taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e é utilizada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$, como segue na Equação 7:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (7)$$

Modelo de pseudo ordem n (TSENG *et al.*, 2014) - o modelo de pseudo ordem n pode ser expresso de acordo com a Equação 8:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n (q_e - q_t)^n \quad (8)$$

K_n é a constante da velocidade de reação do modelo pseudo ordem n e n é a ordem de reação ($\text{kg}^{n-1} \text{g}^{1-n} \text{min}^{-1}$).

Numa simulação de curvas de equações de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) é possível observar que o processo de adsorção numa curva PSO é maior do que numa PPO em um curto intervalo de tempo, entretanto, torna-se menor quando o tempo de adsorção é mais longo. O modelo de pseudo ordem n (PNO) explica o comportamento intermediário do processo de adsorção entre as curvas de PPO e PSO, sendo o valor de n variável entre 1 e 2, conforme Figura 3. Quando $n > 2$, as curvaturas das isotermas aumentam com o aumento da ordem n , seguindo uma taxa de adsorção conforme a Equação 8 (TSENG *et al.*, 2014).

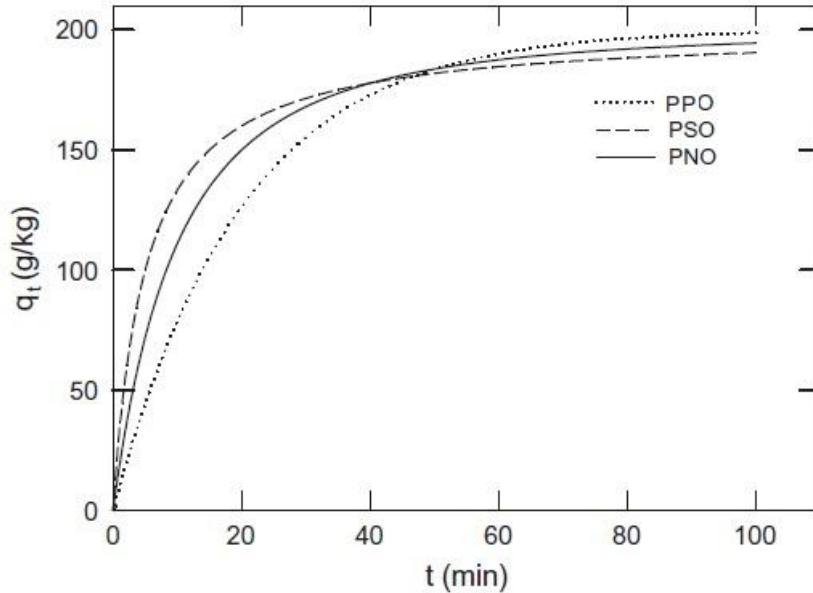


Figura 3 - Curvas de adsorção características de equações de PPO, PSO e PNO com n variando entre: $1 < n < 2$.

Fonte: Adaptado de TSENG *et al.*, 2014.

Além da adsorção na superfície externa, pode ocorrer a possibilidade da difusão intrapartícula do íon que, geralmente, é um processo lento (KOYUNCU; KUL, 2014). Em sistemas de difusão intrapartícula recorrentes, geralmente é utilizado o modelo de difusão intrapartícula descrito por Weber e Morris (1963).

Modelo de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963) – Se a difusão intrapartícula for o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela Equação 9:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (9)$$

sendo, k_{dif} a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$), q_t a quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (mg.g^{-1}), t o tempo de agitação (min) e C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão (KOYUNCU; KUL, 2014; VIEIRA *et al.*, 2009).

O valor de k_{dif} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) pode ser obtido da inclinação da reta do gráfico q_t versus $t^{1/2}$. De acordo com este modelo, se uma linha reta passar pela origem, o mecanismo envolve apenas difusão intrapartícula (KOYUNCU; KUL, 2014). O valor de C é obtido pela interseção da curva e os valores representam a espessura da camada limite, ou seja, quanto maior o valor de C , maior o efeito da camada limite (DIZGE *et al.*, 2008).

Quando um gráfico, do tipo q_t versus $t^{1/2}$ apresentar multilinearidade, duas ou mais etapas controlam o processo, conforme Cheung, Szeto e Mckay (2007). Quanto apresenta até três etapas, a primeira parte da curva, que possui maior acidente, representa a fase de adsorção superficial externa. Já a segunda parte da curva, representa a fase de adsorção gradual, na qual a etapa controladora é a difusão intrapartícula; e a terceira é que representa a fase final de equilíbrio, em que a difusão acentua-se devido à baixa concentração do soluto em solução. Comparando-se as constantes (k_{dif1} , k_{dif2} , k_{dif3}), pode-se observar que $k_{dif1} > k_{dif2} > k_{dif3}$ (GULNAZ; SAYGIDEGER; KUSVURAN, 2005).

2.3.3 Adsorventes

As biomassas normalmente são boas precursoras para obtenção de carvão por serem amplamente disponíveis e possuírem alto teor de carbono (PARK *et al.*, 2010; SALARIRAD; BEHNAMFARD, 2011). O carvão ativado possui uma elevada área superficial e grandes volumes dos poros, sendo um dos adsorventes mais utilizados em processos de adsorção em fase líquida (HANK *et al.*, 2014).

Os carvões, quando ativados, normalmente têm sua capacidade de adsorção aumentada, variando de acordo com as propriedades do material e o tipo de ativação realizada, se física, química ou uma combinação de ambas (COUTO *et al.*, 2012).

A ativação química é realizada por meio da impregnação de agentes desidratantes no material precursor, como por exemplo, o ácido fosfórico e o hidróxido de potássio, seguido de carbonização. Posteriormente o agente químico é extraído. A ativação física é realizada por meio da gaseificação do material carbonizado em altas temperaturas, utilizando-se gases oxidantes, como por exemplo, o vapor d'água e o

dióxido de carbono, que ocasionam o aumento dos poros do material (NASRIN *et al.*, 2000).

Uma das mais importantes características de um adsorvente é a porosidade, que é fundamental para um maior acúmulo de materiais na superfície do mesmo. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1982), os poros podem ser classificados em função do diâmetro como: macroporos (maior que 50 nm), mesoporos (entre 2 nm e 50 nm), microporos secundários (entre 0,8 nm e 2 nm) e microporos primários (menor que 0,8 nm).

A utilização de biomassa para produção de adsorventes vem se destacando por questões econômicas e ambientais. Para que o processo de adsorção ocorra com maior eficiência, o adsorvente deve ser selecionado de acordo com algumas características importantes, tais como, elevada pureza e alta capacidade de adsorção (HANK *et al.*, 2014; VIEIRA *et al.*, 2011).

Algumas biomassas vêm sendo investigadas como adsorvente para a remoção de compostos fenólicos: a casca do coco (MOHD DIN; HAMEED; AHMAD, 2009), fibra de piaçava (AVELAR *et al.*, 2010), caroço de abacate (RODRIGUES *et al.*, 2011), serragem de madeira (LAROUS; MENIAI, 2012), palha de soja (MIAO *et al.*, 2013) e resíduos de chá (GOKCE; AKTAS, 2014).

Mohd Din, Hameed e Ahmad (2009) utilizaram o carvão preparado a partir da casca de coco, como adsorvente para remoção de fenol. A casca do coco foi carbonizada a 700°C seguida de impregnação de KOH. A ativação foi realizada a 850°C sob fluxo de CO₂. A concentração inicial utilizada na avaliação do equilíbrio foi de 500 mg.L⁻¹ em pH 7. O modelo de equilíbrio de Langmuir foi o que melhor se ajustou, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 205,8 mg.g⁻¹.

Avelar *et al.* (2010) utilizaram carvão preparado a partir da fibra de piaçava, como adsorvente, para remoção de fenol. O carvão produzido foi ativado fisicamente com CO₂ a 850°C durante 1 h. O equilíbrio da adsorção foi alcançado após 24h de contato. O modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados experimentais, tendo uma capacidade adsorptiva máxima de 137,95 mg.g⁻¹.

Rodrigues *et al.* (2011) utilizaram o caroço de abacate como biomassa para produção de carvão, seguido de ativação por fluxo de gás carbônico. A cinética do processo seguiu uma reação de pseudo-segunda ordem, com adsorção máxima em pH

variando de 4,0 a 8,5. O modelo de equilíbrio que melhor se ajustou foi o de Langmuir, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de 90 mg.g^{-1} , com uma concentração inicial de fenol de 600 mg.L^{-1} .

Larous e Meniai (2012) utilizaram a serragem de madeira como material precursor na produção de adsorvente para remoção de fenol em soluções aquosas. O carvão foi ativado quimicamente com ácido sulfúrico e bicarbonato de sódio. O pH utilizado nos ensaios foi 5,79. No estudo do equilíbrio, a equação que melhor ajustou-se aos dados de adsorção de fenol foi a do modelo de Freundlich, com capacidade adsorptiva máxima de $2,2 \text{ mg.g}^{-1}$.

Miao *et al* (2013) utilizaram o carvão preparado a partir da palha de soja como adsorvente para remoção de fenol. A palha de soja foi impregnada com solução de cloreto de zinco e posteriormente ativada em forno tubular horizontal com fluxo de N_2 a 500°C por hora. O pH não foi ajustado. O tempo de equilíbrio foi de 72 h, definido em estudo anterior. A concentração de fenol utilizada no equilíbrio foi de 500 mg.L^{-1} . Ambos os modelos, tanto de Langmuir quanto de Freundlich, tiveram bons ajustes.

Gokce e Aktas (2014) avaliaram a influência da ativação do carvão ativado preparado a partir do resíduo de chá (fornecido por uma fábrica do leste da região do mar Negro na Turquia) com HNO_3 para remoção de fenol em soluções aquosas. Verificaram que a ausência de grupos funcionais básicos e a presença de grupos carboxílicos na superfície do carvão, são fatores que não favorecem a adsorção.

3 METODOLOGIA

A preparação dos adsorventes a partir da palha de coqueiro e da casca de amendoim, foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade – LEAQ/UFPE.

As caracterizações dos materiais foram realizadas no Centro de Tecnologias do Nordeste – CETENE; no Laboratório de Tecnologias Limpas – LATECLIM/UFPE; e no LEAQ/UFPE.

Foram realizados ensaios para a determinação da capacidade adsorptiva dos carvões em estudo. Foi realizado estudo do efeito do pH inicial da solução, da concentração do adsorvente, para definição da melhor condição de trabalho e cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

Todos os ensaios foram realizados em erlenmeyers de 125 mL, devidamente fechados, em banho finito em mesa agitadora (marca IKA, modelo KS 130 control). Ao final de cada ensaio as amostras foram filtradas para a determinação da quantidade de fenol, antes e depois de cada experimento de adsorção, por meio do Espectrômetro UV-Visível (marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10S), no comprimento de onda de 270 nm, sendo o limite de detecção do método $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, o limite de quantificação $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$ e a faixa linear de trabalho de $0,5$ a 100 mg.L^{-1} .

A concentração inicial da solução fenólica foi de 100 mg.L^{-1} , que conforme Mariano (2005) é a concentração média do fenol nos efluentes das refinarias de petróleo. Foi preparada a partir de fenol cristal p.a. (Ácido fênico, massa molecular 94,11 g.mol $^{-1}$, marca DINÂMICA). Foram realizados ensaios em branco obedecendo rigorosamente ao mesmo procedimento das amostras.

Foram utilizadas soluções de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) para o ajuste de pH, o qual foi medido com auxílio de um pHmetro (marca Hanna).

Neste trabalho, todos os reagentes utilizados para ajuste de pH e realização dos ensaios foram de grau analítico.

3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

O carvão da palha de coqueiro foi cedido pela Elephant Indústria Química Ltda e a casca de amendoim foi adquirida no comércio local. A casca de amendoim foi triturada em liquidificador (Marca Mondial), lavada sucessivamente com água destilada e seca em estufa à 105°C por 24 horas. A carbonização foi realizada em forno mufla (Marca Quimis) em rampa de aquecimento de 30 minutos a 100°C, uma hora a 200°C e mais uma hora a 350°C sob atmosfera ambiente.

Para a ativação dos carvões, 20 g foram colocadas em um reator de quartzo que foi conectado a um forno elétrico (Marca Lindberg, Blue M) a uma temperatura de 600°C com fluxo de nitrogênio seguido por fluxo de CO₂ à vazão de 100 mL·min⁻¹, por 1 hora cada. Os materiais foram classificados através de uma série de peneiras de Tyler (granulometrias <0,090; 0,090-0,150; 0,150-0,212; mm).

Os materiais foram identificados utilizando-se a seguinte nomenclatura:

- (C_{PC}) - carvão da palha do coqueiro;
- (C_P) - carvão da palha do coqueiro ativado com CO₂;
- (C_C) - casca de amendoim;
- (C_{AB}) - carvão da casca do amendoim;
- (C_A) - carvão da casca do amendoim ativado com CO₂.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PREPARADOS

Os adsorventes preparados foram caracterizados pelas técnicas: método de caracterização textural (*Brunauer, Emmett, Teller - BET*), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e ponto de carga zero (pH_{ZPC}).

3.2.1 Caracterização textural

A medida de área superficial específica de materiais sólidos foi realizada pelo método de fisissorção através da adsorção de N₂ (BET) e descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida. O volume dos poros foi calculado pelo método *t*-plot; o diâmetro médio e o volume de poros foram determinados pelo método BJH conforme Rodrigues *et al.* (2011).

A área superficial específica dos materiais usados neste trabalho foi determinada através da adsorção de N₂ a 77 ± 5 K em um equipamento BELSORP-MINI da Bel Japan Inc, no CETENE. Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 333 K sob vácuo por 3 horas.

3.2.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é importante para a observação da estrutura de determinado material, pois verifica-se facilmente a presença de estrutura cristalina ou a ausência de formas nos mesmos (TONGPOOTHORN *et al.*, 2011).

As análises dos materiais foram realizadas no CETENE, no Difratômetro de Raios-X BRUKER (modelo D8 ADVANCE) por meio de uma fonte de radiação de Cu-K α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 20 de 5° a 80° com passo de 0,05° e passo no tempo de 2,0 s.

3.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica importante para verificar o comportamento térmico de determinado material. Por meio dela, é possível observar as frações de perda de massa com o aumento da temperatura, que pode ser dividida em fases, sugerindo características dos grupos presentes nos materiais (CAGNON *et al.*, 2009).

Neste trabalho, as amostras foram submetidas a ensaios termogravimétricos para obtenção dos intervalos e percentuais de perdas de massa. As análises foram realizadas no LATECLIM/UFPE, em uma termobalança Perkin Elmer, modelo STA 6000, com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $20 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ de N_2 . A massa de material utilizado nos cadiinhos de platina foi fixada em 10 mg e as mesmas foram aquecidas de 30°C a 800°C . Os resultados obtidos foram tratados com o auxílio do *software* Pyris Data Analysis, versão 11.

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica simples que pode evidenciar a presença de diversos grupos funcionais. Esta técnica depende da interação de moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética, pois a radiação causa um aumento da amplitude de vibrações das ligações covalentes entre os grupos de compostos orgânicos, possibilitando sua identificação (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

As análises foram realizadas no LATECLIM/UFPE em um espetrômetro de marca Bruker Tensor 27, utilizando a técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de (4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados obtidos foram tratados através do *software* OPUS - Versão 7.2.

3.2.5 Determinação do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero é o ponto no qual não existem cargas na superfície de um material; logo, sua determinação é importante para observação da carga superficial do adsorvente. De acordo com o valor do pH_{PCZ} é possível verificar se o material favorece o processo de adsorção de determinada substância (REGALBUTO; ROBLES, 2004).

Todos os ensaios foram realizados no LEAQ/UFPE, colocando-se 0,1 g de carvão em contato com água destilada em pH de 2 a 11 sob agitação constante de 300 rpm. Após 24 h o pH foi medido novamente e em seguida construído o gráfico

$(\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}})$ vs. $\text{pH}_{\text{inicial}}$. O pH_{ZPC} é o valor de pH em que a curva intercepta o eixo do pH inicial, conforme Regalbuto e Robles (2004)

3.3 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

3.3.1 Avaliação do pH inicial da solução

Foi avaliada a influência do pH inicial da solução fenólica no processo adsortivo através da realização dos experimentos de adsorção em que 0,1 g de carvão ficou em contato com 25 mL de soluções fenólicas (100 mg.L^{-1}) no intervalo de pH variando de 2 a 10, permanecendo sob agitação constante de 300 rpm por 6 horas.

A quantidade de fenol adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsorptiva, q) foi calculada utilizando a Equação 10:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{S} \quad (10)$$

sendo, q a quantidade do adsorvato em mg de adsorvato. g^{-1} de adsorvente; C_0 a concentração inicial (mg.L^{-1}); C_f a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}); V o volume da solução (L) e S a massa de adsorvente (g).

3.3.2 Avaliação da concentração do adsorvente

Foi avaliada a influência da concentração dos adsorventes numa faixa de 4 a 40 g.L^{-1} de solução, visando encontrar a melhor relação entre o percentual de remoção e a capacidade adsorptiva. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers contendo 25 mL da solução fenólica na concentração de 100 mg.L^{-1} em contato com 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 g do adsorvente, no pH definido no estudo anterior, a 300 rpm por 6 horas.

O percentual de remoção (% remoção) foi determinado utilizando a Equação 11:

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (11)$$

em que, C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais de fenol (mg.L^{-1}) na solução.

3.3.3 Definição da melhor condição de trabalho

Foi realizado um planejamento fatorial para avaliar as influências das variáveis concentração do adsorvente (C.A.) (4,0; 8,0 e 1,2 g.L^{-1}), granulometria do adsorvente (G.) (<0,090; 0,090-0,150 e 0,150-0,212 mm) e velocidade de agitação (V.A.) (0; 150; 300 rpm) sobre os processos adsortivos, visando determinar as melhores condições operacionais. Foram utilizados 25 mL da solução de 100 mg.L^{-1} de fenol em contato com o adsorvente nas diferentes concentrações e diferentes velocidades de agitação. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória.

O planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata foi utilizado, resultando em 11 experimentos. A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi a capacidade de adsorção (q , mg.g^{-1}).

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007), com auxílio do programa *Statistica for Windows 6.0*.

3.3.4 Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção

A partir das condições estabelecidas pelo planejamento fatorial foram desenvolvidos estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

O estudo cinético foi realizado colocando-se em contato 0,1 g do adsorvente em 25 mL da solução fenólica (100 mg.L^{-1}). O tempo de contato foi de 0; 1; 5; 10; 30; 45; 60; 90; 120; 180; 240; 300; 360; 420; 480; 540; 600 min e as misturas permaneceram sob agitação constante.

Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 5), pseudo-segunda ordem (Equação 6) e pseudo ordem n (Equação 8), além do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 9) para avaliação do mecanismo de adsorção.

Para o estudo de equilíbrio foram realizados experimentos no tempo estabelecido no estudo cinético, utilizando 0,1 g do adsorvente em contato com 25 mL da solução fenólica nas concentrações de 5; 15; 35; 50; 75; 100; 120; 150; 200; 300 mg.L⁻¹.

Foram aplicados os modelos de adsorção de Langmuir-Freundlich (Equação 3) e Fritz-Schlunder (Equação 4) para avaliar os dados de equilíbrio do processo.

Para verificar o desempenho dos modelos avaliados foi utilizado o *Teste F*, que compara a precisão entre métodos. Este teste é utilizado para verificar se os métodos A e B, por exemplo, possuem diferenças significativas entre si, em termos de precisão. O valor de F é determinado pela razão entre as variâncias dos dois métodos (S_A^2/S_B^2) (Equação 12):

$$F_{cal} = S_A^2/S_B^2 \quad (12)$$

A maior variância deve ficar no numerador, para que a razão seja maior ou igual a 1. Na comparação do valor obtido com o valor de *F* tabelado, se $F_{cal} \leq F_{tab}$ os dois métodos não apresentam diferenças significativas entre si (INMETRO, 2010). Entretanto, se $F_{cal} > F_{tab}$, o modelo B apresenta um melhor ajuste em relação ao modelo A, para um nível de 95% de confiança (MONTGOMERY, 2012).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Caracterização textural

Os resultados da caracterização textural através da adsorção/dessorção de N₂, para os carvões da palha de coqueiro sem e com ativação, da casca de amendoim e do carvão da casca de amendoim sem e com ativação estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados obtidos por adsorção/dessorção de N₂ para os materiais.

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume total dos poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro dos poros (Å)
C _{PC}	155,7	0,03	55,2
C _P	258,5	0,09	58,1
C _{AB}	139,9	0,09	50,1
C _A	402,6	0,20	40,1

(C_{PC}) - carvão da palha do coqueiro; (C_P) - carvão da palha do coqueiro ativado com CO₂; (C_{AB}) - carvão da casca do amendoim; (C_A) - carvão da casca do amendoim ativado com CO₂.

De acordo como a IUPAC (1982) os carvões utilizados são classificados como mesoporosos.

Analizando a Tabela 2 verifica-se um aumento na área superficial e no volume total dos poros para ambos os carvões após a ativação. Conforme Reinoso, Lahaye e Ehrburger (1991) a ativação abre os poros que se encontravam inacessíveis durante o processo de carbonização, além disso, cria novos poros e ainda aumenta os poros já existentes, facilitando a eliminação das impurezas presentes no material.

Rodrigues *et al.* (2011), observaram a área superficial de 206 m².g⁻¹ e volume total dos poros igual a 0,1 cm³.g⁻¹ para o carvão preparado a partir de semente de abacate e ativado com CO₂.

4.1.2 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X para os carvões da palha do coqueiro e dos materiais da casca de amendoim estão apresentados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

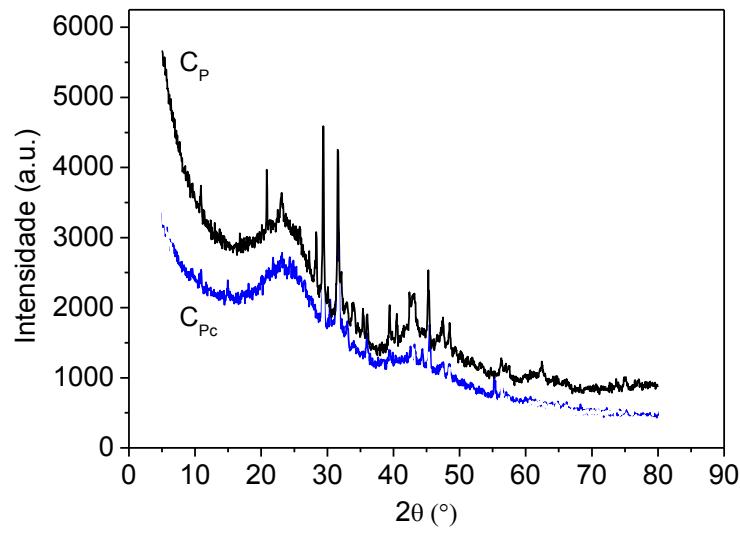


Figura 4 - Difratograma de Raios-X para o C_P e C_{Pc} .

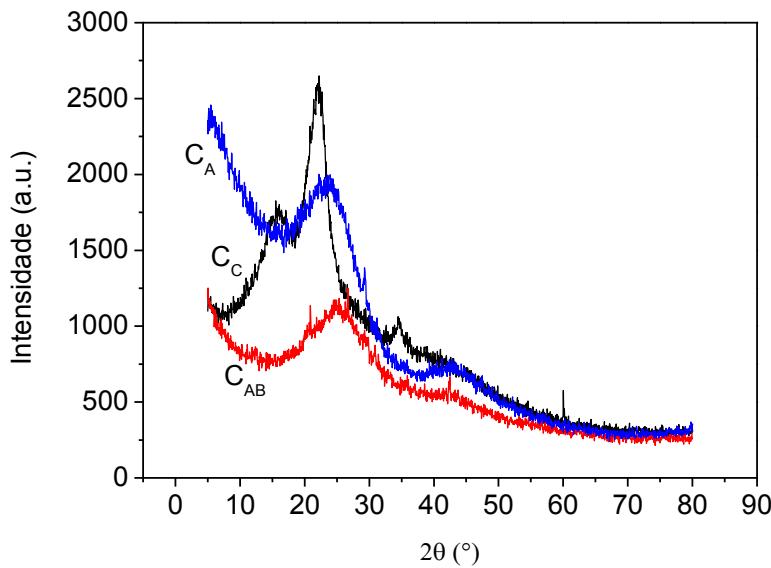


Figura 5 - Difratograma de Raios-X para o C_C , C_{AB} e C_A .

Analizando a Figura 4, observa-se a presença de dois picos na região 23° e 43° , indicando a formação de uma reduzida estrutura cristalina de carbono correspondente às reflexões da estrutura de microcristais tipo grafite, conforme Schetino *et al.* (2007). Os picos na mesma região também podem ser observados na Figura 5. Logo os materiais apresentaram uma reduzida estrutura cristalina.

Nas Figuras 4 e 5, observa-se então que as curvas apresentam poucos picos acentuados, essa característica é típica de material que possui estrutura amorfa (MARTINS *et al.*, 2007; PECHYEN *et al.*, 2007).

Os resultados obtidos nos difratogramas de raios-X podem ser comparados com resultados disponíveis na literatura, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Difratograma de raios-X disponíveis na literatura para carvões.

Carvões	Região de picos	Picos acentuados	Características	Referência
Carvão ativado de resíduos de pinhão manso	23° e 43°	Ausência	- Amorfo - Reduzida estrutura cristalina	Pechyen <i>et al.</i> , 2007
Carvão ativado de serragem de <i>eucalyptus</i>	$22,5^\circ$ e 44°	Ausência	- Amorfo - Reduzida cristalinidade	Couto, 2009
Carvão ativado de pinhão manso	26° e 43°	Ausência	- Amorfo - Reduzida estrutura cristalina	Tongpoothorn <i>et al.</i> 2011
Carvão ativado de caroços de Azeitona	25° e 43°	Ausência	- Amorfo - Reduzida estrutura cristalina	Bohli <i>et al.</i> 2015

Resultados semelhantes foram obtidos por Tongpoothorn *et al.* (2011) que realizaram estudo com carvão ativado obtido a partir do pinhão manso, que possuía estrutura predominantemente amorfa e sinais de uma estrutura cristalina de carbono; e por Bohli *et al.* (2015) que realizaram o estudo para o carvão ativado preparado a partir de caroços de azeitonas, que possuía características de material amorfo.

4.1.3 Análise termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) do material da palha de coqueiro estão apresentados na Figura 6.

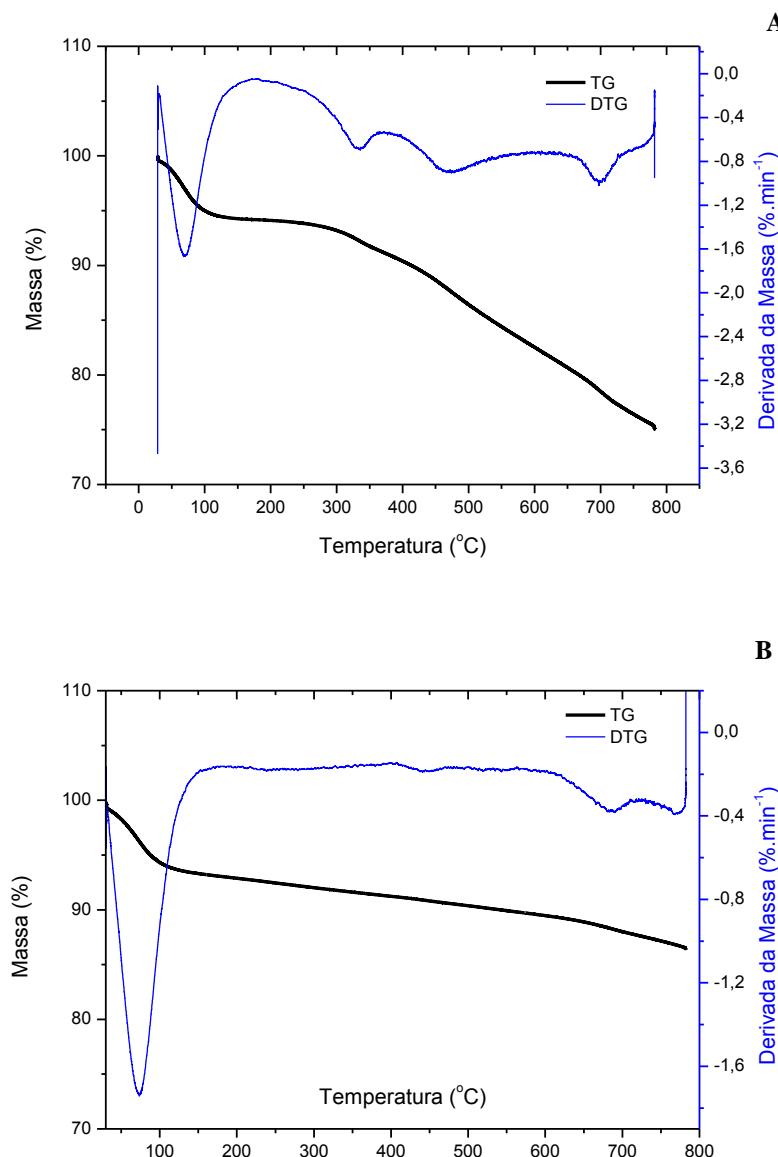


Figura 6 - Curvas da análise termogravimétrica para o C_{PC} (A) e C_P (B).

Os carvões da palha de coqueiro ativado e sem ativação (Figura 6) tiveram comportamentos de perda de massa semelhantes com o aumento da temperatura. A

primeira perda de massa significativa ocorreu abaixo de 180°C, provavelmente devido à perda de umidade e/ou água de constituição.

Esta perda de umidade também pode ser observada na pesquisa de Rambabu *et al.* (2014), que realizaram estudo termogravimétrico do carvão ativado produzido a partir do farelo de canola.

A segunda perda de massa, que é observada entre 180 e 300°C, é provavelmente devido à eliminação de compostos voláteis presentes no material, podendo ter ocorrido a degradação de materiais como a celulose e a hemicelulose. A terceira perda de massa ocorreu acima de 300°C, provavelmente devido à lenta decomposição de frações da lignina.

Comportamento semelhante de perda de massa, provavelmente devido à decomposição de materiais como a celulose e a hemicelulose, foi observado na pesquisa de Tongpoothorn *et al.* (2011), que estudaram as análises termogravimétricas de carvão ativado produzido a partir do pinhão manso.

O carvão ativado apresentou maior estabilidade térmica em relação ao carvão sem ativação, provavelmente devido à ativação ter ocorrido à temperatura de 600 °C.

Os resultados da análise termogravimétrica (TGA) do material da casca de amendoim estão apresentados na Figura 7.

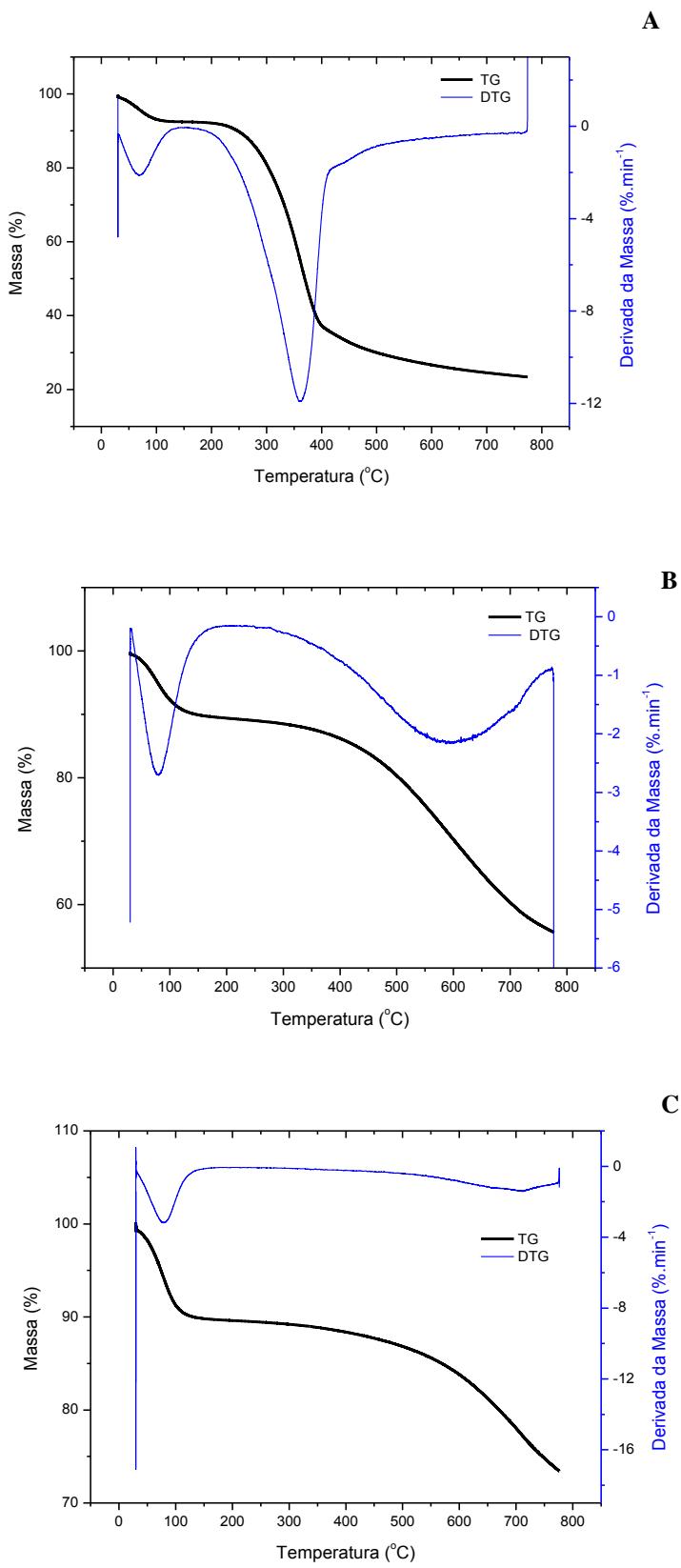


Figura 7 - Curva da análise termogravimétrica para o C_C (A), C_{AB} (B) e C_A (C).

O comportamento termogravimétrico da casca de amendoim *in natura* (C_C) (Figura 7-A) apresentou a primeira perda de massa em até 120°C provavelmente devido à eliminação de umidade. A segunda perda ocorreu na temperatura entre 120 e 400°C, reduzindo sua massa de aproximadamente 95% para 40%. Nesta faixa provavelmente ocorreu a decomposição da hemicelulose. A partir de 400°C a massa foi reduzida para aproximadamente 25% do total de sua massa inicial; essa perda final foi provavelmente devido à decomposição de lignina, estrutura com maior estabilidade à perda de grupos carboxílicos.

Já para o carvão do amendoim (C_{AB}) (Figura 7-B) e para o carvão ativado do amendoim (C_A) (Figura 7-C) ocorreram perdas de massa de cerca de 10% com o aumento da temperatura até 120°C, provavelmente devido à perda de umidade e/ou água de constituição. Na faixa de 120 a 375°C, ambos tiveram uma redução de cerca de 6% da massa inicial. A terceira e mais significativa perda ocorreu a partir de 400°C, quando o C_A reduziu até aproximadamente 75% do valor da massa inicial e o C_{AB} reduziu sua massa em aproximadamente 60% do valor inicial.

Comportamentos semelhantes foram observados por Tongpoothorn *et al.*, 2011 que realizaram estudos termogravimétricos do carvão ativado preparado a partir do pinhão manso. Observaram três perdas de massa, sendo a primeira provavelmente devido à eliminação da umidade, a segunda possivelmente devido à eliminação de materiais voláteis e a terceira provavelmente referente à degradação de estruturas como a lignina.

Yagmur, Ozmak e Aktas (2008) a partir de estudos termogravimétricos com carvão ativado da madeira do sul meridional da Turquia, também observaram três perdas de massa. A primeira e a segunda provavelmente devido à eliminação de umidade e de materiais voláteis como ésteres, respectivamente. E a terceira provavelmente devido à decomposição da lignina.

4.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

As análises dos carvões preparados a partir da palha do coqueiro e dos materiais da casca do amendoim estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

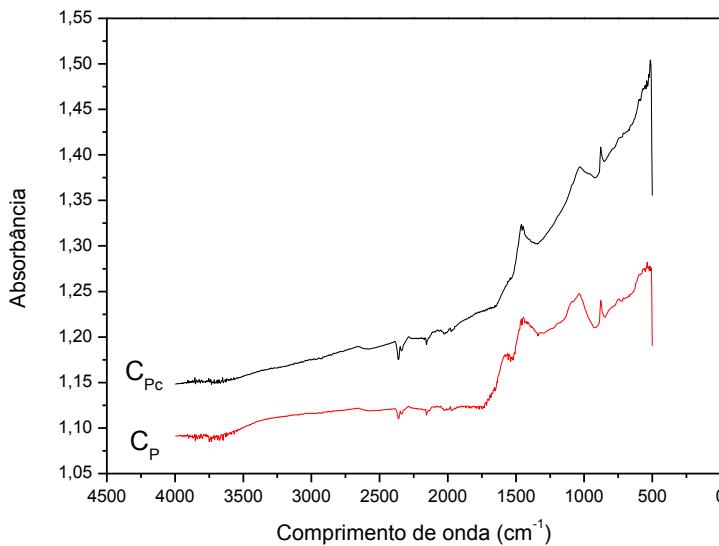


Figura 8 – Espectro de infravermelho para C_{PC}, C_P.

Conforme observado na Figura 8, a ausência de picos na região de 3400 cm⁻¹, referentes ao alongamento vibracional OH, demonstra a perda deste grupo durante o processo e carbonização. Os picos observados em aproximadamente 2362 cm⁻¹ e em 1570 cm⁻¹ demonstram a provável presença de material lignocelulósico (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; ZHONG *et al.*, 2012). O pico em torno de 1.607 cm⁻¹ é provavelmente devido a anéis aromáticos ou ligações duplas entre carbonos. A banda em torno de 1223-1000 cm⁻¹ indica a existência de grupos como ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e ésteres (YAGMUR, OZMAK; AKTAS, 2008).

O pico em torno de 1380 cm⁻¹ sugere a existência do alongamento CO provavelmente devido à presença de grupos carboxílicos, conforme Abdel-Ghani, El-chaghaby e Helal (2014). Segundo Molina-Sabio *et al.* (1996), a formação de grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão pode ser favorecida pela ativação com CO₂, o que foi realizado neste trabalho.

Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Yagmur, Ozmak e Aktas (2008), que realizaram estudo com carvão ativado da madeira do sul da Turquia.

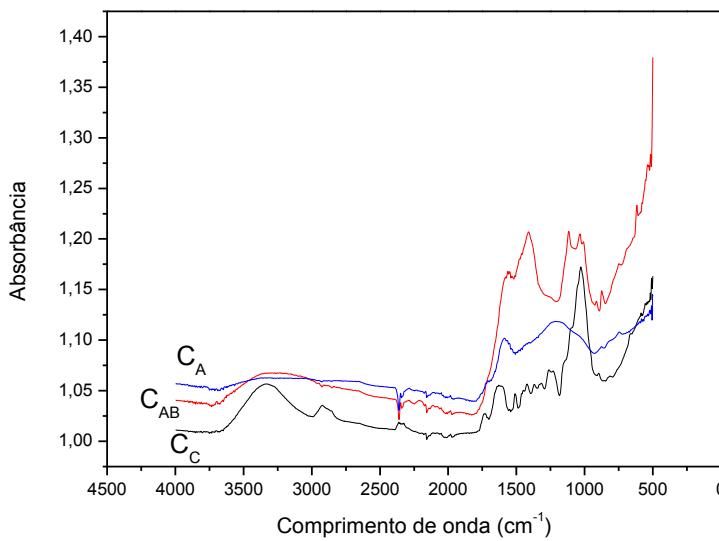


Figura 9 – Espectro de infravermelho para C_C, C_{AB} e C_A.

Analisando a Figura 9, observa-se que a banda localizada entre 2853 e 2962 cm⁻¹ para a casca de amendoim é atribuída provavelmente ao alongamento vibracional CH pertencente ao grupo alquila, o qual desapareceu para os carvões, indicando que o hidrogênio foi removido após a carbonização (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

O pico entre 3200 e 3550 cm⁻¹, para a casca de amendoim C_C, é atribuído ao alongamento vibracional de hidroxilas em grupos funcionais de álcool ou fenol, entretanto para o C_{AB} e o C_A essas vibrações foram enfraquecidas provavelmente devido à degradação de material celulósico e lignocelulósico presente na casca de amendoim. Este pico desaparece para o C_{AB} e C_A, indicando que o hidrogênio do grupo funcional foi removido. As bandas localizadas entre 1620 cm⁻¹ e 1680 cm⁻¹ são picos de ligação dupla entre carbonos, podendo ser observadas nos três materiais. Este alongamento é pertencente ao grupo alcenila, presente em materiais como a lignina (SOLOMONS; FRYHLE, 2009; ZHONG *et al.*, 2012).

Segundo Zhong *et al.* (2012), as bandas localizada em 2362 cm⁻¹, 1570 cm⁻¹ e 1215 cm⁻¹ no espectro das cascas de amendoim também mostram que a casca de amendoim contém grandes quantidades de material lignocelulósico.

Segundo Yagmur, Ozmak e Aktas (2008) a banda em torno de 1000-1223 cm⁻¹ indica a existência da ligação C—O, presentes em ácidos carboxílicos, alcoóis, fenóis e ésteres.

Estes resultados são semelhantes aos de Zhong *et al.*, (2012) que realizaram estudos de espectroscopia de infravermelho com a casca de amendoim e com o carvão da casca da amendoim ativado quimicamente. Observaram ainda a provável presença do alongamento CH na casca do amendoim que desapareceu após a ativação. Identificaram bandas que sugeriam a possível presença de lignina, que é um complexo amorfo; e ainda bandas provavelmente relativas ao alongamento OH, na faixa de 3444 cm⁻¹ que foram enfraquecidas pela ativação e provável degradação de material lignocelulósico.

4.1.5 Determinação do ponto de carga zero

Os pontos de carga zero para o carvão da palha de coqueiro ativado com CO₂ (C_P) e para o carvão da casca de amendoim ativado com CO₂ (C_A) podem ser observados na Figura 10.

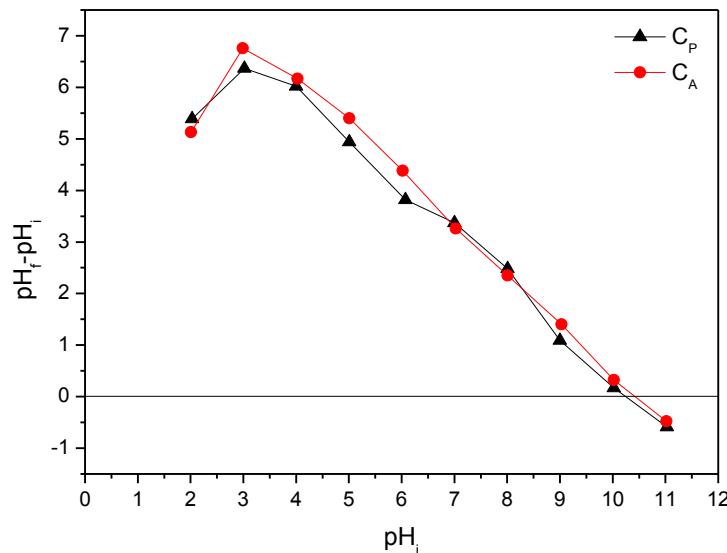


Figura 10 - Ponto de carga zero C_P e C_A; G. 0,150-0,212 mm; t = 24h; 300 rpm.

A intercessão da curva com o eixo horizontal da escala de pH_{inicial}, ocorreu num valor de pH em aproximadamente 10 para o C_P e C_A conforme Figura 10, que corresponde ao pH do ponto de carga zero dos carvões avaliados.

Em soluções com valores de pH menores que o pH_{pcz}, o adsorvente possui uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de compostos como o fenol. Esse resultado corrobora com o de Rodrigues *et al.* (2011) que encontraram pH_{pcz} no valor de 9,7 para carvão ativado, por fluxo de CO₂, obtido a partir do caroço de abacate.

4.2 PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

4.2.1 Influência do pH inicial da solução

Os resultados obtidos para a avaliação do efeito do pH inicial da solução fenólica estão apresentados na Figura 11.

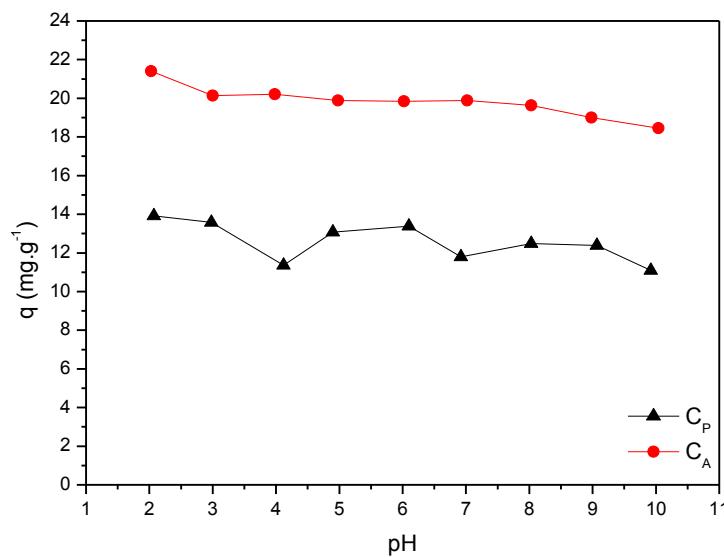


Figura 11 - Influência do pH inicial da solução fenólica no processo adsortivo C_P e C_A. C_o = 100 mg.L⁻¹; G. 0,150-0,212 mm; t = 6h; 300 rpm.

Como pode ser observado na Figura 11, o pH inicial da solução fenólica teve baixa influência sobre a capacidade adsorptiva, provavelmente porque os valores estudados encontravam-se abaixo do pH_{pcz} . O pH utilizado neste trabalho para os demais estudos foi 6, pois é o pH natural da solução fenólica preparada é menor que o pH_{pcz} .

De acordo com Atieh (2014), com o aumento do pH da solução, o percentual de remoção de fenol diminuiu. Por ser um ácido fraco ($\text{pK}_a \approx 10$), o fenol é menos adsorvido em valores de pH elevados, pois as forças repulsivas predominam devido à maior quantidade de cargas negativas na solução.

4.2.2 Estudo da concentração dos adsorventes

O efeito da variação da concentração do adsorvente na adsorção de fenol pode ser observado nas Figuras 12 e 13.

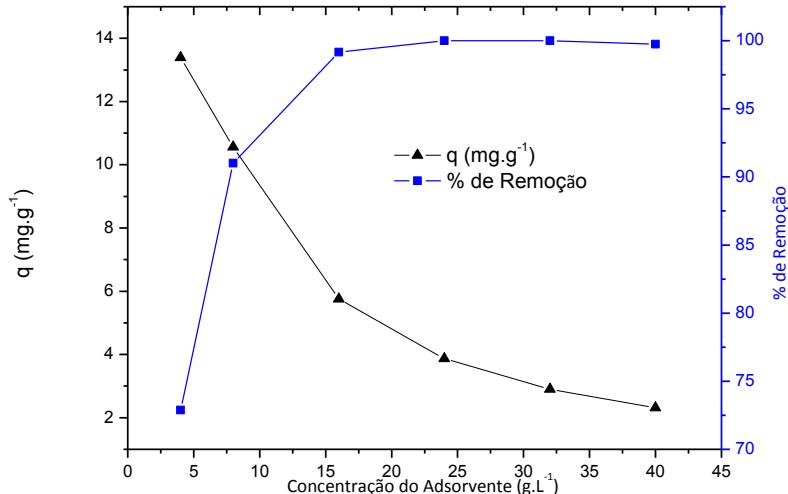


Figura 12 - Influência da concentração para $C_p \cdot C_o = 100 \text{ mg.L}^{-1}$,
G. 0,150-0,212 mm; $t = 6\text{h}$; 300 rpm.

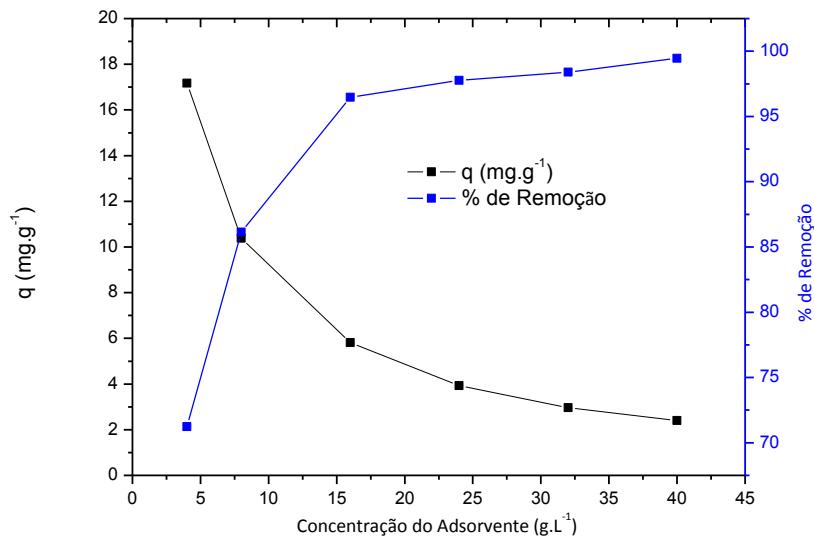


Figura 13 - Influência da concentração para C_A . $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; G. 0,150-0,212 mm; $t = 6\text{h}$; 300 rpm.

O percentual de remoção de fenol aumenta com o aumento da concentração do adsorvente; para o C_P , aumentou de 72,9 para 99,7% e para o C_A , de 71,2 para 99,5%, provavelmente devido a uma maior disponibilidade da área superficial e consequentemente do número de sítios ativos, conforme Muthanna e Samar (2012). No entanto, não se observou um aumento significativo no percentual de remoção a partir de 16 g.L^{-1} para ambos os carvões. Já a capacidade adsorptiva (q , mg.g^{-1}) diminui, para o C_P de 13,39 mg.g^{-1} para 2,3 mg.g^{-1} e para o C_A 17,2 mg.g^{-1} para 2,4 mg.g^{-1} , tendo em vista a redução da razão adsorvato/adsorvente.

A concentração dos adsorventes de 8 g.L^{-1} foi o ponto correspondente a interseção entre as curvas, que foi utilizado como ponto central para o planejamento fatorial visando encontrar a melhor relação entre % de remoção do fenol e capacidade adsorptiva dos carvões.

4.2.3 Definição das condições de trabalho

Os efeitos principais e suas interações de 2 e 3 fatores, e seus respectivos erros padrão (s), foram calculados utilizando-se o software *STATÍSTICA* versão 6.0, para um nível de 95% de confiança e estão apresentados na Tabela 4. Efeitos cujos valores

absolutos excederam $t_{student}$ vs. s (0,17) para o C_P e (0,13) para o C_A foram considerados estatisticamente significativos.

Tabela 4 - Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento fatorial 2^3 para o C_P com os seus respectivos erros padrão, expressos em %.

Efeito	C_P	C_A
Média global	$10,30 \pm 0,02$	$10,70 \pm 0,01$
EFEITOS PRINCIPAIS		
Concentração do Adsorvente (C.A.)	$-0,65 \pm 0,04$	$-9,44 \pm 0,03$
Granulometria (G.)	$0,11 \pm 0,04$	$1,18 \pm 0,03$
Velocidade de Agitação (V.A.)	$1,51 \pm 0,04$	$3,97 \pm 0,03$
EFEITOS DE INTERAÇÃO		
C.A.*G.	$-0,45 \pm 0,04$	$-0,01 \pm 0,03$
C.A.*V.A.	$-0,90 \pm 0,04$	$-2,93 \pm 0,03$
G.*V.A.	$-0,94 \pm 0,04$	$-1,40 \pm 0,03$
C.A.*G.*V.A.	$1,13 \pm 0,04$	$1,24 \pm 0,03$

Para C_P , apenas o efeito principal granulometria e para o C_A , apenas a interação CA*G não foram estatisticamente significativos para um nível de 95% de confiança nas condições estudadas, podendo ser melhor visualizado através das cartas de Pareto na Figura 14, uma vez que não ultrapassaram o $p = 0,05$ (linha tracejada).

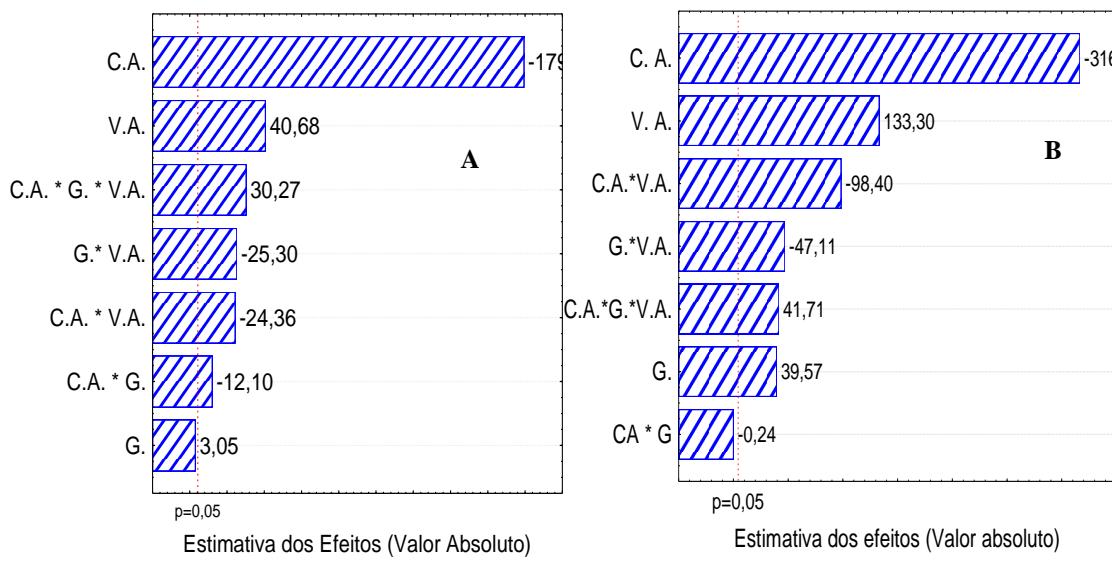


Figura 14 - Carta de Pareto dos efeitos calculados. A: C_P (erro puro de 0,003) e B: C_A (erro puro de 0,002).

Nas Figuras 15 e 16 podem ser observadas as superfícies de resposta referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos, mostrando a influência das variáveis nos níveis avaliados para o C_P e para o C_A , respectivamente.

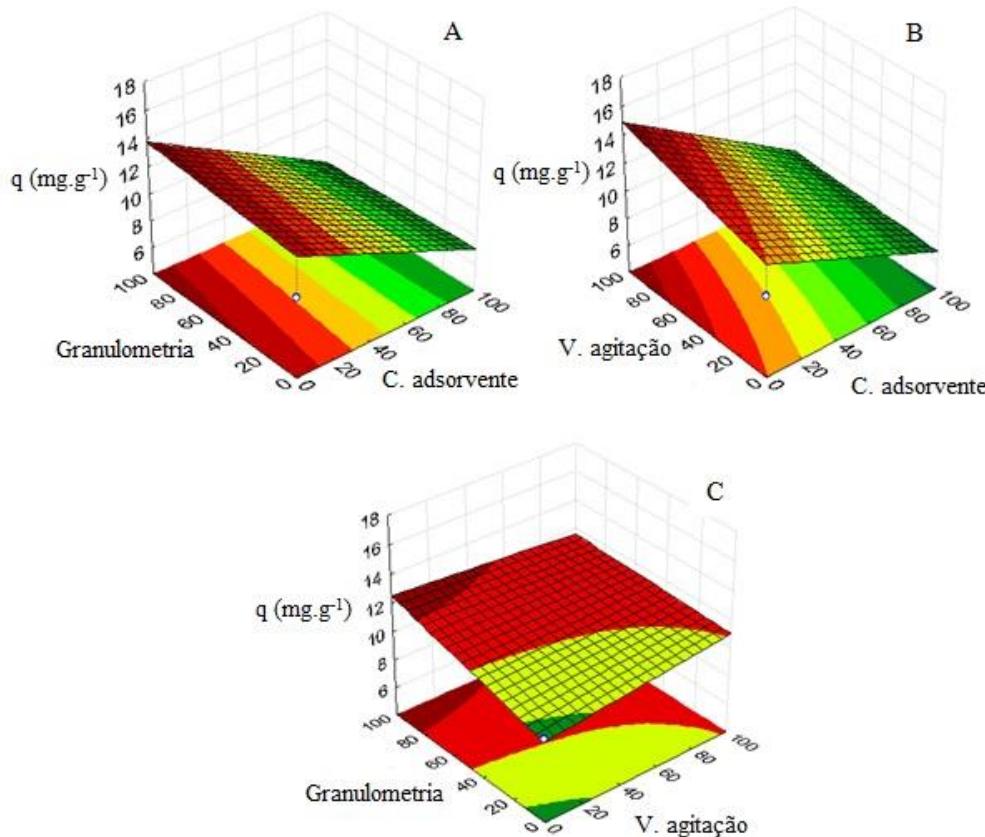


Figura 15 - Superfícies de resposta para a capacidade adsortiva, usando carvão obtido da palha do coqueiro ativado com CO₂ como adsorvente. (A) G. vs. C.A.; (B) V.A. vs. C.A. e (C) V.A. vs. G.

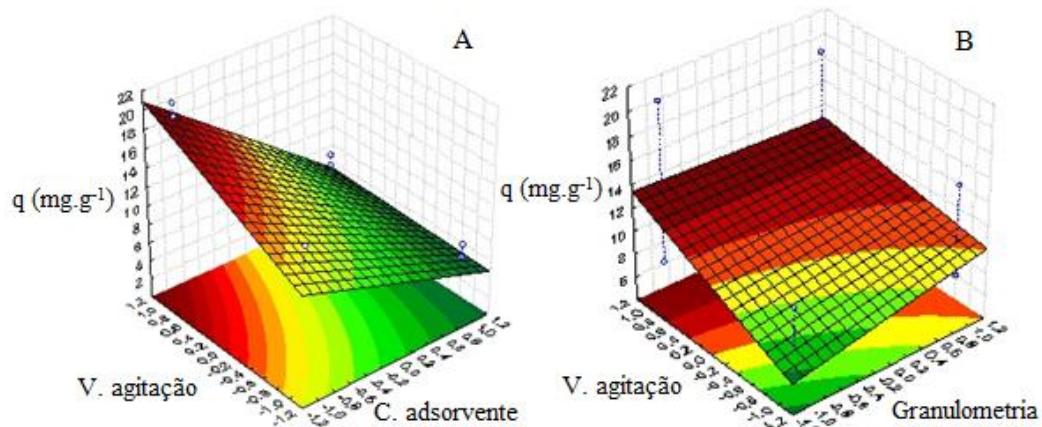


Figura 16 - Superfícies de resposta para a capacidade adsortiva, usando carvão obtido da casca de amendoim ativado com CO₂ como adsorvente. (A) V.A. vs. C.A.; (B) V.A. vs. G.

A partir das interações, pode-se observar que a maior quantidade de fenol adsorvida por massa de adsorvente foi obtida para o nível 4 g.L⁻¹, velocidade de agitação de 300 rpm e granulometria de <0,090 mm tanto para C_P quanto para C_A.

Com os dados experimentais e utilizando o *Statistica 6.0*, foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsorptiva *q* do carvão da palha de coqueiro ativado com CO₂ (C_P) e para o carvão da casca de amendoim ativado com CO₂ (C_A) para remoção do fenol, dentro do intervalo de estudo (Equação 16 e 17).

$$q \text{ (mg.g}^{-1}) = 10,30 - 33,33C.A. + 0,06G. + 0,75V.A. - 0,22C.A.*G. - 0,45C.A.*V.A. - 0,47G.*V.A. + 0,565C.A.*V.A.*G \quad (16)$$

$$q \text{ (mg.g}^{-1}) = 10,70 - 4,72C.A. + 0,59G. + 1,99V.A. - 0,70G.*V.A. - 0,47C.A.*V.A. - 0,62C.A.*V.A.*G \quad (17)$$

4.2.4 Estudos cinético e de equilíbrio

Pode ser observada, nas Figuras 17 e 18, a curva de evolução cinética da adsorção do fenol e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e pseudo ordem *n* para o C_P e para o C_A, respectivamente.

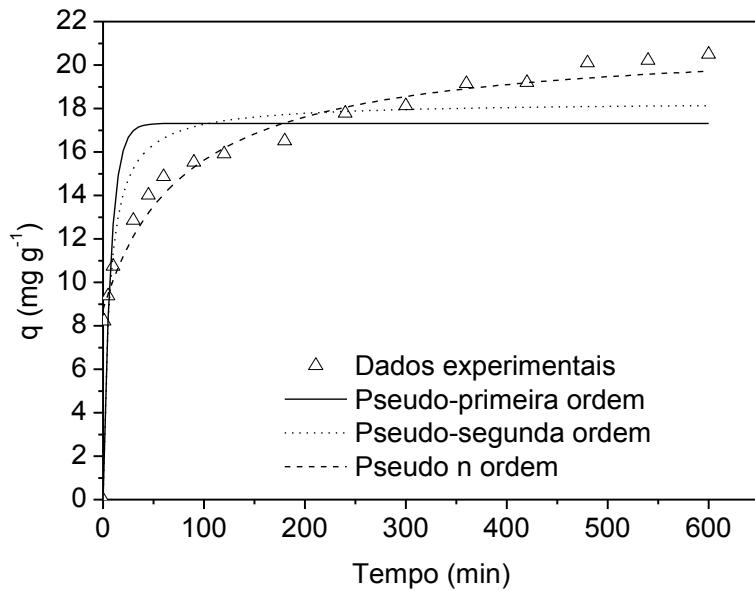


Figura 17 – Evolução cinética da adsorção do fenol para o C_P e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.
 $pH = 6,0$, C_0 de 100 mg.L^{-1} , C_{ads} de 4 g L^{-1} , $G < 0,090\text{ mm}$ e 300 rpm .

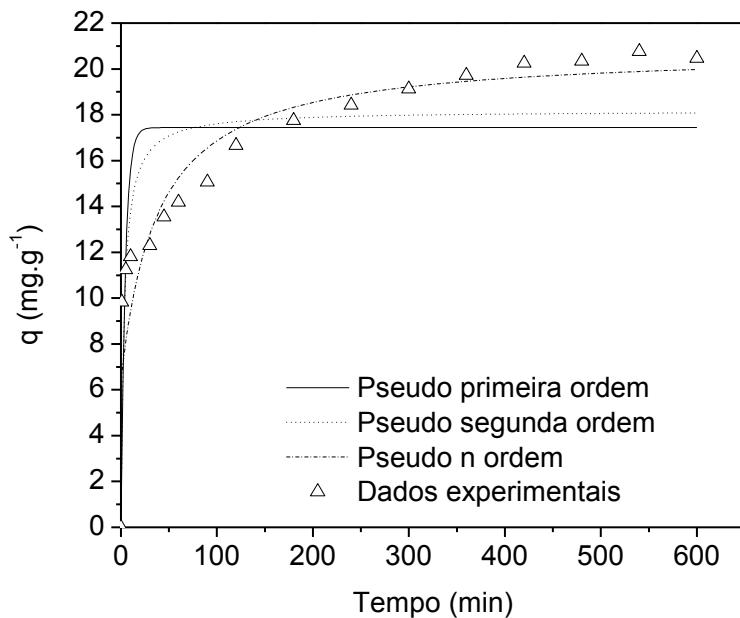


Figura 18 – Evolução cinética da adsorção do fenol para o C_A . e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos. $pH = 6,0$, C_0 de 100 mg.L^{-1} , C_{ads} de 4 g L^{-1} , $G < 0,090\text{ mm}$ e 300 rpm .

Para ambos os carvões, a evolução cinética inicial foi acentuada, com a maior remoção em até 120 minutos. A etapa seguinte foi lenta com equilíbrio em torno de 480 minutos.

Conforme observado nas Figuras 17 e 18, a acentuação da curvatura é maior nos modelos de pseudo ordem n , sugerindo uma maior taxa de adsorção. Segundo Tseng *et al.*, (2014) este comportamento cinético é melhor explicado por curvas de pseudo ordem n do que as de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Para valores de n maiores que 2 é sugerido que a taxa de adsorção aumenta proporcionalmente com o valor de n .

Os parâmetros dos modelos cinéticos calculados, tanto para o C_p quanto para o C_A estão disponíveis na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros dos modelos cinéticos calculados para C_p e C_A .

Modelos	Parâmetros	Valores (C_p)	Valores (C_A)
Pseudo-primeira ordem	$q_{calc.} (\text{mg.g}^{-1})$	$17,31 \pm 0,78$	$17,44 \pm 0,87$
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$0,13 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,09$
	$S_R^2 (\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-2})$	115,33	152,50
	R^2	0,735	0,647
Pseudo-segunda ordem	$q_{calc.} (\text{mg.g}^{-1})$	$18,32 \pm 0,72$	$18,17 \pm 0,81$
	$k_2 (\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$0,009 \pm 0,003$	$0,017 \pm 0,008$
	$S_R^2 (\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-2})$	69,81	102,41
	R^2	0,840	0,763
Pseudo ordem n	$q_{calc} (\text{mg.g}^{-1})$	$19,6 \pm 0,8$	$20,83 \pm 1,26$
	$kn (\text{g}^{n-1} \cdot \text{mg}^{1-n} \cdot \text{min}^{-1})$	$7,2 \cdot 10^{-4} \pm 5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-4} \pm 2,04 \cdot 10^{-4}$
	n	$2,3 \pm 0,1$	$2,45 \pm 0,14$
	$S_R^2 (\text{mg}^2 \cdot \text{g}^{-2})$	48,05	72,63
Teste F	R^2	0,882	0,820
	$F_{cal (1/3)}$	2,40	2,10
	$F_{cal (2/3)}$	1,43	1,41
	F_{tab}	2,35	2,35

Para ambos os carvões, o valor de n foi superior a 2, indicando que a maior taxa de adsorção ocorreu no inicio do processo, conforme Tseng *et al.* (2014).

A partir dos resultados do *teste F* ($F_{cal} < F_{tab}$), considerando-se um nível de confiança de 95% (Tabela 5), o modelo pseudo ordem n foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para o C_p em relação ao modelo de primeira ordem, não havendo diferença significativa em relação ao modelo pseudo-segunda ordem. Para o C_A não existe diferença significativa entre os modelos avaliados.

O modelo de difusão intrapartícula de Morris (q_t vs. $t^{1/2}$) está apresentado na Figura 19 para o C_p e na Figura 20 para o C_A .

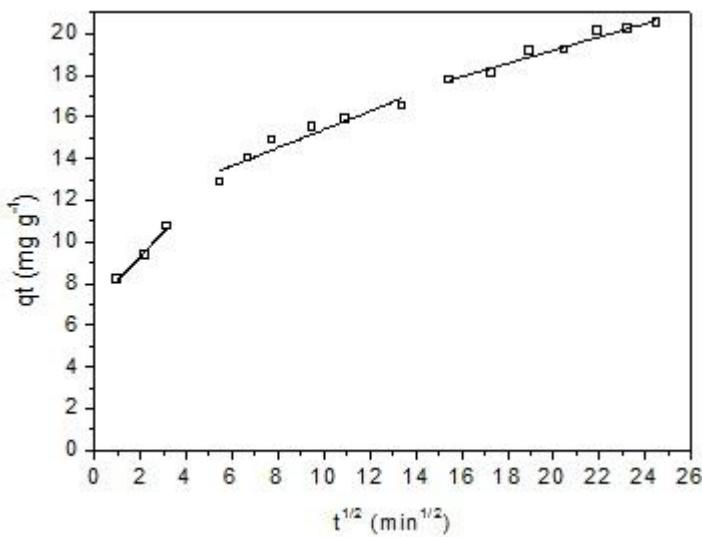


Figura 19 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para C_p .

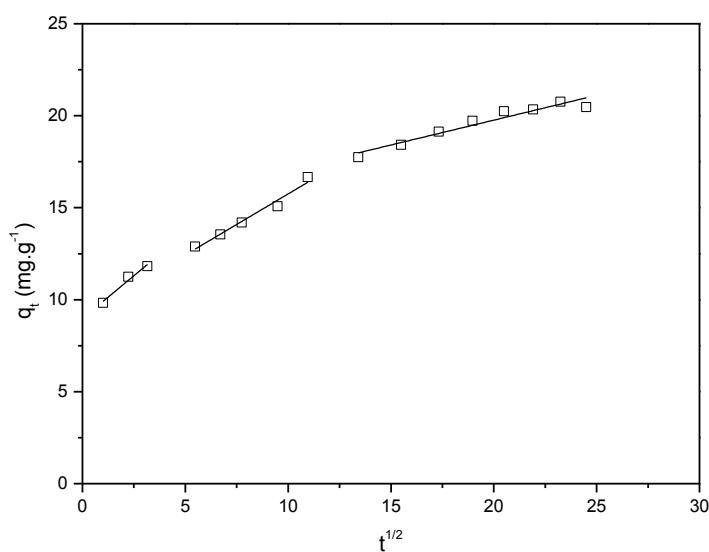


Figura 20 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para C_A .

Devido à multilinearidade dos dados e os gráficos não passarem pela origem, nas Figuras 19 e 20, duas ou mais etapas controlam o processo. A primeira faixa linear do gráfico sugere que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no inicio do processo. Já a segunda faixa linear mostra um processo de adsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula, conforme Abdelwahad e Amin (2014) e Weber *et al.*, 1963 *apud* Fierro *et al.*, 2008. Logo, deve-se avaliar cada região linear separadamente (Tabela 6).

Tabela 6 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris.

Parâmetros C_P	k_{dif} mg.(g.min ^{0.5}) ⁻¹	C (mg g ⁻¹)	R^2
Região 1	$1,154 \pm 0,150$	$6,988 \pm 0,348$	0,966
Região 2	$0,438 \pm 0,069$	$11,025 \pm 0,645$	0,887
Região 3	$0,319 \pm 0,028$	$12,816 \pm 0,578$	0,955
Parâmetros C_A	k_{dif} mg.(g.min ^{0.5}) ⁻¹	C (mg g ⁻¹)	R^2
Região 1	$0,929 \pm 0,145$	$8,979 \pm 0,336$	0,952
Região 2	$0,663 \pm 0,062$	$9,115 \pm 0,514$	0,966
Região 3	$0,270 \pm 0,029$	$14,361 \pm 0,583$	0,923

Pode-se observar na Tabela 6, que para ambos os carvões, a constante de difusão intrapartícula vai diminuindo com o decorrer do tempo; isto indica uma diminuição da difusão intrapartícula à medida que o fenol é adsorvido pelo carvão, devido à baixa concentração de fenol na solução, conforme Arthy e Saravanakumar (2013).

As isotermas de adsorção e os ajustes não lineares dos modelos de Langmuir-Freundlich e Fritz-Schlunder estão apresentadas nas Figuras 21 e 22 para C_P e C_A .

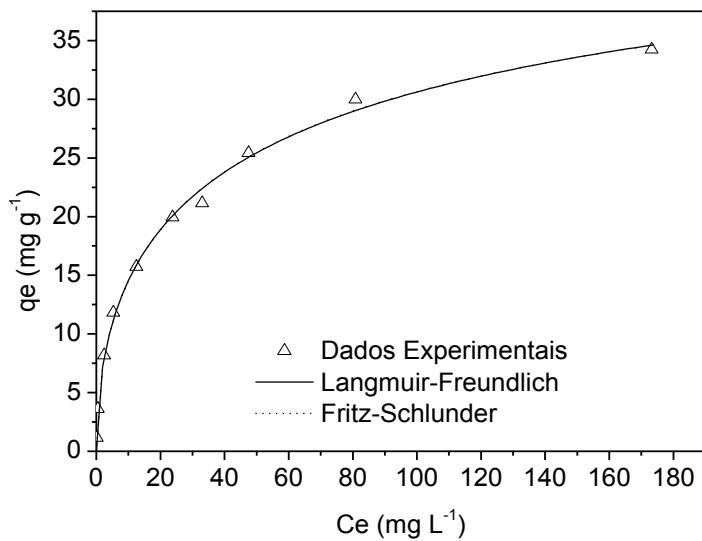


Figura 21 - Isoterma de adsorção em sistema de banho finito, com os ajustes não lineares dos modelos para C_P .

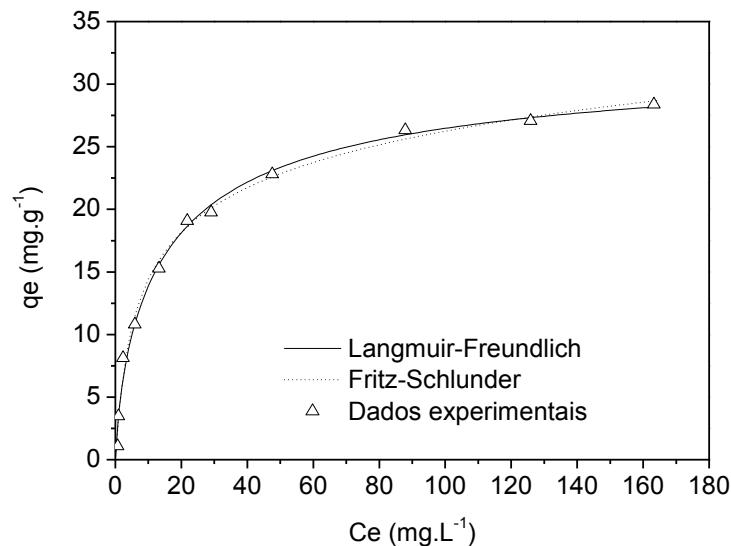


Figura 22 - Isoterma de adsorção em sistema de banho finito, com os ajustes não lineares dos modelos para C_A .

Na Tabela 7, os parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção calculados para C_P e C_A podem ser observados.

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio para C_P e C_A.

Modelos	Parâmetros	C_P	C_A
Langmuir-Freundlich	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	55,8 ± 6,9	32,9 ± 2,1
	B (L.g ⁻¹)	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01
	n	1,86 ± 0,16	1,33 ± 0,13
	S _R ² (mg ² .g ⁻²)	3,677	6,85
	R ²	0,996	0,991
	K _{FS} ((mg.g ⁻¹)(mg.dm ⁻³) ^{b1})	5,6 ± 0,9	4,626 ± 0,986
Fritz-Schlunder	a ((mg.dm ⁻³) ^{-b2})	0,077 ± 0,001	0,340 ± 0,147
	b ₁	0,52 ± 0,14	1,088 ± 0,303
	b ₂	1,56 ± 0,19	0,937 ± 0,256
	S _R ² (mg ² .g ⁻²)	3,673	5,79
	R ²	0,995	0,991
	F _{cal}	1,00	1,18
	F _{tab}	3,18	3,18

A partir dos resultados encontrados por meio do teste F, (F_{cal} (Tabela 6) < F_{tab}(3,18)), para um nível de 95% de confiança não existe diferença significativa entre os dois modelos avaliados.

Observa-se na Tabela 7, que na isoterma de Langmuir-Freundlich, o valor de n é maior que 1 para os dois carvões, isto indica uma adsorção favorável do soluto no carvão conforme Singh *et al.* (2008).

Pode-se observar na Tabela 8, a capacidade adsorptiva dos dois carvões ativados e de outras pesquisas disponíveis na literatura com diferentes materiais precursores utilizados na preparação de carvão ativado.

Tabela 8 - Capacidade adsorptiva de fenol por carvões ativados disponíveis na literatura.

Adsorvente	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	C_o (mg.L ⁻¹)	Tempo de Equilíbrio (h)	Referência
Carvão da fibra de piaçava ativado com CO ₂ .	137,95	*	24	Avelar <i>et al.</i> , 2010
Carvão do caroço de abacate ativado com CO ₂ .	90	100 - 600	1	Rodrigues <i>et al.</i> , 2011
Carvão ativado comercial	32	50 - 500	8	Stavropoulos <i>et al.</i> , 2008
Carvão da palha do coqueiro ativado com CO ₂ .	55,8 ± 6,9	5 - 300	8	Esta pesquisa
Carvão da casca de amendoim ativado com CO ₂ .	32,9 ± 2,1	5 - 300	8	Esta pesquisa

*Faixa de concentração inicial não informado, entretanto a concentração no equilíbrio variou até 800 mg.L⁻¹.

A capacidade adsorptiva máxima (q_{max}) para C_P é superior à encontrada por Stavropoulos *et al.* (2008), que utilizaram o carvão ativado comercial para remoção de fenol. Entretanto, as capacidades adsorptivas máximas de C_P e de C_A foram inferiores à encontrada por Rodrigues *et al.*, (2011), que utilizaram o carvão ativado do caroço de abacate, no entanto utilizaram concentração variando de 100 a 600 mg.L⁻¹; e inferiores à de Avelar *et al.* (2010), que utilizaram o carvão da fibra de piaçava, com concentração no equilíbrio atingindo valores de 800 mg.L⁻¹.

5 CONCLUSÕES

A capacidade adsorptiva dos carvões da palha do coqueiro e da casca do amendoim ativados com CO₂ foi avaliada para remoção do fenol em soluções aquosas.

Os carvões ativados estudados apresentaram uma boa capacidade de adsorção quando comparados à literatura. Entretanto, o carvão da palha de coqueiro apresentou maior capacidade adsorptiva. Esta boa capacidade de adsorção é decorrente principalmente da carga superficial positiva observada nos dois carvões por meio do estudo do ponto de carga zero.

No estudo da caracterização textural foi possível observar um aumento na área superficial, no volume e no diâmetro dos poros dos dois carvões, quando ativados. Através do difratograma de raios-X foi possível identificar uma estrutura predominantemente amorfa com reduzida estrutura cristalina em ambos os carvões.

Na análise termogravimétrica foi possível observar três perdas de massa significativas. As perdas provavelmente foram referentes à eliminação da umidade, seguida da eliminação de compostos voláteis e a terceira referente à possível degradação de materiais como a lignina. Na análise do espectro no infravermelho foi possível observar picos provavelmente referentes a alongamentos vibracionais OH, como também ao alongamento CH pertencente ao grupo alquila, além de bandas características de materiais lignocelulósicos.

A maior quantidade de fenol adsorvida por massa de adsorvente foi 4 g.L⁻¹, na granulometria menor que 0,090 mm e com a velocidade de agitação de 300 rpm.

No estudo cinético observou-se para ambos os carvões que a maior quantidade de fenol foi removida em até 120 minutos, que pode ser considerada uma adsorção rápida. Em seguida, o processo foi mais lento, até entrar em equilíbrio por volta de 480 minutos. O modelo cinético que melhor ajustou-se aos dados foi o de pseudo ordem *n*. Com auxílio do modelo de Werber-Morris, foi observado que mais de uma etapa controla o processo de adsorção, incluindo difusão intrapartícula.

No estudo do equilíbrio de adsorção foram utilizados os modelos de Langmuir-Freundlich e de Fritz-Schlunder, sendo o segundo modelo o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. A capacidade adsorptiva máxima para o C_P foi de 55,8 ± 6,9 mg.g⁻¹ e de 32,9 ± 2,1 mg.g⁻¹ para o C_A.

Os resultados demonstram a viabilidade técnica dos carvões da palha de coqueiro e da casca de amendoim, ativados fisicamente com CO₂, como adsorvente para remoção de fenol em soluções aquosas. É importante ressaltar que os carvões foram preparados a partir de resíduos agroindustriais, que possuem alta disponibilidade e são oriundos de recursos renováveis, compatibilizando as questões técnicas e ambientais.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudo de dessorção do fenol para os carvões da palha do coqueiro e da casca do amendoim;
- Avaliar o carvão da palha do coqueiro ativado com vapor d'água e o carvão da casca de amendoim ativado com vapor d'água;
- Avaliar a influência da temperatura nos processos e;
- Realizar estudos em leito fixo;
- Estudar a possível destinação para o adsorvente após o uso.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GHANI, N. T.; EL-CHAGHABY, G. A.; HELAL, F. S. Individual and competitive adsorption of phenol and nickel onto multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Advanced Research**, doi:10.1016/j.jare.2014.06.001, 2014.
- ABDELWAHAB, O. AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by Luffa cylindrica fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 4, p. 215-223, 2014.
- ANISUZZAMAN, S. M.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; TAN, Y. Z. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. **Journal of King Saud University – Engineering Sciences**, doi:10.1016/j.jksues.2014.01.001, 2014.
- ARTHY M.; SARAVANAKUMAR M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 189–200, 2013.
- ATIEH, M. A. Removal of Phenol from Water Different Types of Carbon – A Comparative Analysis. **APCBEE Procedia**, v. 10, p. 136 – 141, 2014.
- AVELAR, F. F.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4639-4645, 2010.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Ed. Unicamp. Campinas-SP, p. 480, 2007.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Métodos de Adsorção - Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais**. Ed. UEM, v.2, 2004.
- BARTH, J. A. C.; GRATHWOHL, P.; JONES, K. C. AquaTerra: pollutant behavior in the soil, sediment, ground, and surface water system. **Journal Environ Pollut**, v. 148, n. 3, p. 693-694, 2007.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.
- BOHLI, T.; OUEDERNI, A.; FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. **C. R. Chimie**, v. 18, p. 88–99, 2015.
- BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; EPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 135-142, 2012.
- BORGES, M. S. **Tratamento de Água e Efluentes Industriais**. CURSO TÉCNICO DE PETRÓLEO. Universidade Federal do Paraná, 2003.

- BRANDÃO, Y.; TEODOSIO, J.; DIAS, F.; EUSTÁQUIO, W.; BENACHOUR, M. Treatment of phenolic effluents by a thermochemical oxidation process (DiCTT) and modelling by artificial neural networks. **Fuel**, v. 110, p. 185–195, 2013.
- BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357/2005**.
- BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430/2011**.
- BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **J. Hazard. Mater.**, v. 160, p. 265–288, 2008.
- CAGNON, B.; PY, X.; GUILLOT, A.; STOECKLI, F.; CHAMBAT, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. **Bioresource Technol**, v. 100, p. 292–298, 2009.
- CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.
- CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de Efluentes Industriais**. 2^a Ed. São Paulo. Engenho Editora Técnica Ltda, p 500, 2012.
- CECHINEL, M. A. P. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- CHEUNG, W. H., SZETO, Y. S., MCKAY, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. **Bioresour Technol**, v 98, p. 2897–2904, 2007.
- CLARK, H. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação de Mestrado. Belo Horizonte, 2010.
- COUTO, G. M. **Utilização da serragem de *eucalyptus* sp. na preparação de carvões ativados**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Lavras/MG, 2009.
- COUTO, G. M.; DESSIMONI, A. L. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. Use of sawdust eucalyptus SP. In the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.
- CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos. **Revista Virtual de Química**, v. 6 (4), p. 844-865, 2014.
- CURTEANU, S.; PIULEAC, C. G.; GODINI, K.; AZARYAN, G. Modeling of electrolysis process in wastewater treatment using different types of neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v 172, p. 267–276, 2011.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2. ed. New York: Cambridge University, p. 580, 1997.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S., Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p.737-747, 2008.

EL-NAAS, M.H.; AL-ZUHAIR S.; ALHAIJA M.A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p. 997–1005, 2010.

FIERRO, V. TORNE'-FERNÁNDEZ, V. MONTANÉ, D. CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Science Direct. Microporous and Mesoporous Materials*, v. 111, p. 276–284, 2008.

GOKCE, Y.; AKTAS, Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 352–359, 2014.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S; KUSVURAN, E. Study of Cu (II) biosorption by dried activated sludge: effect of physic-chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, p. 193-200, 2005.

HAN, J.; DU, Z.; ZOU, W.; LI, H.; ZHANG, C. In-situ improved phenol adsorption at ions-enrichment interface of porous adsorbent for simultaneous removal of copper ions and phenol. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 571-578, 2015.

HANK, D.; AZI, Z.; AIT HOCINE, S.; CHAALAL, O.; HELLAL, A. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2256–2263, 2014.

HASHIMOTO, K.; MATSUDA, M.; INOUE, D.; IKE, M. Bacterial community dynamics in a full-scale municipal wastewater treatment plant employing conventional activated sludge process. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v 118, p. 64-71, 2014.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, p. 115–124, 1998.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre Validações de Métodos de Ensaios Químicos**. Rio de Janeiro/Brasil, 2011.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physisorption data for gás/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JINCAI, R.; JIONGTIAN, L.; CHUNJUAN, Z.; DENGYUE, W.; XIAOBING, L. Experimental investigation and modeling of flotation column for treatment of oily wastewater. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 23, p. 665–668, 2013.

JUANG, R-Y.; HUANG. W-C; HSU, Y-H. Treatment of phenol in synthetic saline wastewater by solvent extraction and two-phase membrane biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**, v 164, p. 46–52, 2009.

- KARIM, A. B.; MOUNIR, B.; HACHKAR, M.; BAKASSE, M.; YAACOUBI A. Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 304–309, 2009.
- KASSAB, G.; HALALSHEH, M.; Klapwijk, A.; FAYYAD, M.; VAN LIER, J. B. Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater – A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 3299–3310, 2010.
- KOYUNCU, H.; KUL, A. R. An investigation of Cu(II) adsorption by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1722–1730, 2014.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LAROUS. S.; MENIAI A-H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. **Energy Procedia**, v. 18, p. 905 – 914, 2012.
- MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.
- MARSH, H.; RODRÍGUES-REINOSO, F. Activated Carbon. **Elsevier**, p. 536, 2006.
- MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. de L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource technology**, v. 98, p. 1095-1100, 2007.
- MIAO, Q.; TANG, Y.; XU, J.; LIU, X.; XIAO, L.; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 458–465, 2013.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR,D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, **J. Colloid Interface Sci.**, v. 343, p. 463-473, 2010.
- MOHAMMADNEJAD, S.; BIDHENDI, G. R. N.; MEHRDADI N. Water pinch analysis in oil refinery using regeneration reuse and recycling consideration. **Desalination**, v. 265, p. 255–265, 2011.
- MOHD DIN, A. T.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut Shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1522–1529, 2009.
- MOLINA-SABIO, M. N.; GONZALES, M. T.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon **Carbon** v.34, n.4, p.457–462, 1996.
- MONTGOMERY, D. C., **Introdução ao controle estatístico da qualidade**, 4 ed., LTC, Rio de Janeiro, p. 513, 2012.

MUTHANNA, J. A.; SAMAR, K. T. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v 84, p. 39–45, 2012.

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

PARK, K. H.; BALATHANIGAIMANI, M.S.; SHIM, W. G.; LEE, J. W.; MOON, H. Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, p 1–8, 2010.

PECHYEN, C.; ATONG, D.; AHT-ONG, D.; SRICHAROENCHAIKUL, V. Investigation of pyrolyzed chars from physic nut wast for the preparation of activated carbon. **Journal of solid mechanics and materials engineering**, v. 1, p. 498-507, 2007.

QIU, X.; LI, N.; MA, X.; YANG, S.; XU, Q.; LI, H.; LU, J. Facile preparation of acrylic ester-based crosslinked resin and its adsorption of phenol at high concentration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 745–751, 2014.

RAMBABU, N.; RAO, B.V. S. K.; SURISETTY, V. R.; DAS, U. ; DALAI, A. K. Production, characterization, and evaluation of activated carbonsfrom de-oiled canola meal for environmental applications. **Industrial Crops and Products**, doi:10.1016/j.indcrop.2014.09.046, 2014.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation**. University of Illinois, Chicago. 2004.

REINOSO, F.; LAHAYE, J.; EHRBURGER, P. **Fundamental issues in control of carbon gasification reactivity**, Netherlands Kluwer Academic, p. 533–71, 1991.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 2006.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVARES-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p.49-57, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, p. 433, 1984.

SALARIRAD, M. M.; BEHNAMFARD, A. Modeling of equilibrium data for free cyanide adsorption onto activated carbon by linear and non-linear regression methods. 2011 **International Conference on Environment and Industrial Innovation**. IPCBEE vol.12 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore.

SANTAELLA, S. T.; SILVA JUNIOR, F. C. G.; COSTA, K. O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B.; LEITÃO, R. C. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Eng Sanit Ambient**, v.14, n.1, p. 139-148, 2009.

SANTO, C. M. E. **A indústria de refinação de petróleo características e tratamento das águas residuais.** Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2010.

SCHETINO JÚNIOR, M. A.; FREITASK, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química nova**, São Paulo, v. 30, p. 1663-1668, 2007.

SHER, F.; MALIK, A.; LIU, H. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 684–689, 2013.

SINGH K. P.; MALIK A.; SINHA S.; OJHA P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 626–641, 2008.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução da 8^a ed. Norte-Americana, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 2009.

SOTO M.L.; MOURE A.; DOMINGUEZ H.; PARAJÓ J.C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption- A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1–27, 2011.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion. **Reactive and Functional Polymers**, v. 61 , p. 347-352 , 2004.

SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects** v. 272, p.89 – 104, 2005.

STAVROPOULOS, G. G.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 414–421, 2008.

TONGPOOTHORN, W.; SRIUTTHA, M.; HOMCHAN, P.; CHANTHAI, S.; RUANGVIRIYACHAI, C. Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. **Chemical engineering research and design**, v. 89, p. 335–340, 2011.

TSENG, R-L; WU, P-H; WUC, F-C; JUANG, R-S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 153–161, 2014.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics

of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarpo. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignyaspesiosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 1, p. 21-20, 2011.

VOLESKY, B. **Evaluation of biosorption performance. Biosorption**, 1999. chap 6. Disponível em: <[Http://www.mcgill.ca/biosorption/publications/book/book/htm](http://www.mcgill.ca/biosorption/publications/book/book/htm)> Acesso em: 04 out. 2013.

WALTON, K.L.; GHOSH, T.K.; VISWANATH, D.D.; LOYALKA, S.K.; TOMPSON, R.V. Adsorption of iodine on graphite in High Temperature Gas-Cooled Reactor systems: A review. **Progress in Nuclear Energy**, v. 73, p. 21-50, 2014.

WANYONYI. W. C.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solutions Using Roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Studies. **Energy Procedia**, v. 50, p. 862 – 869, 2014.

WATANABE, Y.; KIMURA, K. 4.02 – Membrane Filtration in Water and Wastewater Treatment. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences Treatise on Water Science, v. 4, p. 23–61, 2011.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.

XIE, D.; LI, C.; TANG, R.; LV, Z.; REN, Y.; WEI, C.; FENG, C. Ion-exchange membrane bioelectrochemical reactor for removal of nitrate in the biological effluent from a coking wastewater treatment plant, **Electrochemistry Communications**, v. 46, p. 99–102, 2014.

YAGMUR, E.; OZMAK, M.; AKTAS, Z. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. **Fuel**, v. 87, p. 3278–3285, 2008.

YOUSSEF, N. H.; DUNCAN, K. E.; NAGLE, D. P.; SAVAGE, K. N.; KNAPP, R. M. Comparison of methods to detect biosurfactant production by diverse microorganisms. **J. Microbiol. Methods**, v. 56, p 339-347, 2004.

ZHONG, Z-Y.; YANGA, Q.; LI, X-M.; LUOA, K.; LIUA, Y.; ZENG, G-M. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. **Industrial Crops and Products**, v. 37, p.178– 185, 2012.