

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS
GERAIS**

ESCOLA DE ENGENHARIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

PABLO DINIZ ROCHA

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE
TRATAMENTOS TERMO-QUÍMICOS
VISANDO A PRODUÇÃO DE
ADSORVENTE A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS PARA REMOÇÃO
DE FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

BELO HORIZONTE

2014

PABLO DINIZ ROCHA

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DE
TRATAMENTOS TERMO-QUÍMICOS
VISANDO A PRODUÇÃO DE
ADSORVENTE A PARTIR DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAIS PARA REMOÇÃO
DE FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Minas Gerais,
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica,
na área de Calor e Fluidos

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Silva
França.

BELO HORIZONTE

MAIO 2014

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a DEUS, a meus pais, Antônio Carlos e Rosângela, e às minhas irmãs, Janaína e Luara, que me definem a cada dia

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS por Seu amor incondicional, paciência e graça sem limites para que eu pudesse estar aqui;

Agradeço a meus pais e minhas irmãs por sempre confiarem em mim, se preocupar e me apoiar em todos os momentos;

Agradeço à minha orientadora Adriana França pelas correções, risadas, puxões de orelha e cafés em sua sala;

Agradeço à Cibele Alves por me ajudar em cada etapa do mestrado, desde o primeiro dia até sua conclusão;

Agradeço ao Jean Carlos por tantos momentos cômicos no laboratório, pelas risadas, preocupação e cuidado para com meu trabalho;

Agradeço ao Fernando Laje pelas ideias sempre geniais, inspiração para organização, risadas e, algumas vezes, contribuindo para a atmosfera venusiana no laboratório;

Agradeço à Nádia Reis e à Daniela Leão pela disponibilidade em me ajudar em etapas tão importantes do mestrado, sem as quais o mesmo não estaria completo;

Agradeço à Ana Paula Craig, à Sabrina Rabelo e à Tatiana Martins pela confiança, amizade e por deixar o laboratório tão bonito!

Agradeço à Andreia, à Onara Martins e ao Adalberto pela amizade e confiança, pelas risadas, pelas conversas agradáveis em tão pouco tempo juntos;

Agradeço ao Felipe e ao Marcus, no tempo de técnicos do laboratório, pelo apoio, pelas dicas, pela confiança e amizade;

Agradeço a cada um dos clubinhos sempre com uma palavra de DEUS nos lábios e por serem amigos mais chegados que irmãos momentos em que eu mais precisei;

Agradeço à minha célula por serem filhos de DEUS em quem pude confiar, aliviar minhas tensões, por serem amigos e por me inspirarem a buscar do SENHOR mais a cada dia;

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um adsorvente alternativo a base de sabugo de milho para remoção de fenol de solução aquosa. Esse resíduo agroindustrial dispõe de um considerável potencial para produção de adsorventes além de ser encontrado em abundância no Brasil – terceiro maior produtor mundial de milho. O sabugo foi submetido a dois tratamentos termoquímicos, baseados em Beker et al 2010. No caso do CA-1: i) secagem a 105°C por 18h; ii) ativação com ácido fosfórico (85%); iii) 2h de carbonização em forno mufla a 500°C; iv) lavagem com hidróxido de sódio até pH neutro e v) secagem a 105°C por 12h. No caso do CA-2: i) secagem a 105°C por 18h; ii) ativação com hidróxido de potássio; iii) 0,5h de carbonização em forno mufla a 400°C; iv) lavagem com solução 0,1M de ácido clorídrico até pH neutro e v) secagem a 105°C por 12h. O desempenho dos CA's produzidos foram avaliados em ensaios de adsorção em batelada, com o objetivo de remover o fenol de soluções aquosas. Visando uma ampliação da utilização do carvão a partir de uma escala laboratorial para uma escala industrial, foi realizado um ensaio de adsorção em coluna, dado que uma grande diversidade de indústrias emite compostos fenólicos em suas águas residuais. Foram realizados também procedimentos de caracterização superficial, como análise em infravermelho (IV), titulação de Boehm e ponto de carga zero, com o objetivo de buscar compreender o mecanismo pelo qual o processo de adsorção ocorre. Os resultados obtidos demonstraram que o tratamento foi efetivo na produção de um CA seletivo para remoção de fenol, para o caso do CA-1. Nos ensaios de adsorção em batelada, foi observado que a capacidade de adsorção aumentou conforme o aumento da concentração inicial do adsorbato em solução, para ambos os carvões. O CA-1 demonstrou uma capacidade máxima de adsorção superior às reportadas na literatura para CA comercial. Os modelos que mais bem descreveram o processo de adsorção de CA-1 foram o cinético de pseudo-segunda-ordem e a isoterma de Freundlich. No caso do CA-2, a isoterma de Temkin demonstrou uma melhor descrição. No ensaio de adsorção em coluna, a saturação foi alcançada mais rapidamente conforme aumento da concentração de fenol na entrada da coluna, para ambos os carvões. Percebeu-se que o maior tempo de vida útil da coluna (sem saturação) foi obtido para a maior vazão testada. O modelo que melhor descreveu o processo de adsorção foi o de Dose-Response, no caso do CA-1, e Bohart-Adams, no caso do CA-2. A caracterização pela titulação de Boehm revelou a presença considerável de grupos fenólicos na superfície do CA-1, sendo confirmada pela análise em IV, justificando uma seletividade por compostos fenólicos adquirida no processo de produção. No caso do CA-2, o teste de Boehm revelou a predominância de grupos básicos, como esperado de um agente de ativação básico. Os resultados obtidos reforçam a existência de um grande potencial na utilização de resíduos agroindustriais para a produção de adsorventes.

ABSTRACT

The present study aimed to develop an alternative adsorbent based on corncob for removal of phenol from aqueous solution. This agroindustrial residue has a considerable potential for the production of adsorbents and is found in abundance in Brazil - world's third largest producer of corn. The corn cob was subjected to two different thermochemical treatments, based on Beker et al 2010, producing AC-1 and AC-2. In case of AC-1: i) 18h of drying at 105°C, ii) activation with phosphoric acid (85%); iii) 2h of carbonization in a muffle furnace at 500°C, iv) washing with sodium hydroxide until neutral pH, and v) 12h of drying at 105 °C. In case of AC-2: i) 18h of drying at 105°C, ii) activation with potassium hydroxide, iii) 0,5h of carbonization in a muffle furnace at 400°C, iv) washing with hydrochloric acid until neutral pH, and v) 12h of drying at 105°C. The performances of both AC produced were evaluated in batch adsorption experiments, in order to remove the phenol from aqueous solutions. Aiming at an increased use of coal from a laboratory scale to an industrial scale, an adsorption in fixed bed test was performed, as a wide variety of industries emit phenolic compounds in their wastewater. Procedures for surface characterization and analysis in infrared (IR), Boehm titration and point of zero charge were also conducted in order to understand the mechanism by which the adsorption occurs. The results showed that the treatment was effective in producing a selective AC to phenol removal. In batch adsorption experiments, it was observed that, for both AC, the adsorption capacity increased as the initial concentration of adsorbate in solution increased. AC-1 demonstrated a maximum capacity exceeding those reported in the literature for the commercial activated carbon. The models that best described the AC-1 adsorption process were the kinetic pseudo-second-order and Freundlich isotherm. Temkin isotherm best described AC-2 adsorption process. In the adsorption fixed bed test, saturation was reached more rapidly as the phenol concentration in the column entrance increased, for both AC. It was noticed that the longer column lifetime (without saturation) was obtained for the highest tested flow. The model that best described AC-1 adsorption process was Dose-Response. Bohart-Adams best described AC-2 adsorption process. The characterization by Boehm titration revealed the considerable presence of phenolic groups on AC-1 surface, and basic groups on AC-2 surface, which were confirmed by IR analysis, justifying the selectivity for phenolic compounds acquired in the activated carbon production process. These results support the existence of a great potential in agroindustrial wastes to use in the adsorbents production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do fenol.

Figura 2 – Oxidação direta do benzeno, catalisada por paládio (II).

Figura 3 – Processo do cumeno.

Figura 4 – Espiga de milho.

Figura 5 – Sabugo de milho.

Figura 6 – Comparação entre as superfícies do carvão antes (esquerda) e após (direita) o processo de ativação.

Figura 7 – Processo genérico de produção de carvão ativado.

Figura 8 – Estrutura porosa de um carvão ativado.

Figura 9 – Tipos de isotermas.

Figura 10 – Fluxograma de produção dos carvões CA-1 e CA-2.

Figura 11 – Tipos de isoterma de adsorção.

Figura 12 – Isotermas BET.

Figura 13 – Fenômeno de histerese.

Figura 14 – Etapas do processo de adsorção em leito fixo.

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Espectros no infravermelho do CA-1 antes (linha preta) e após adsorção do fenol (linha vermelha); Parte (a) mostra faixa 600-1700 cm^{-1} , parte (b) mostra faixa 1700-400 cm^{-1} .

Gráfico 2: Comparação entre os espectros na região do infravermelho do carvão CA-1 (linha preta) e do carvão CA-2 (linha vermelha); Parte (a) mostra faixa 600-1700 cm^{-1} , parte (b) mostra faixa 1700-400 cm^{-1} .

Gráfico 3: Curva experimental do PCZ do carvão CA-1; -▲-: pH = 3; ...●...: pH = 5,5; -■-: pH = 11.

Gráfico 4: Curva experimental do PCZ do carvão CA-2; -▲-: pH = 3; ...●...: pH = 5,5; -■-: pH = 11.

Gráfico 5: Variação da concentração adimensional de fenol em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais (mg/L) (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 100 mg/L; — - 200mg/L; ▲ – 300 mg/L; ◆ - 400 mg/L; ■ – 500 mg/L.

Gráfico 6: Variação da capacidade de adsorção de fenol em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais (mg/L) (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 100 mg/L; — - 200mg/L; ▲ – 300 mg/L; ◆ - 400 mg/L; ■ – 500 mg/L.

Gráfico 7: Difusão intrapartícula – (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 100 mg/L; x - 200mg/L; ▲ – 300 mg/L; ◆ - 400 mg/L; ■ – 500 mg/L; ... - linhas de tendência.

Gráfico 8: Curva de capacidade de adsorção x concentração no equilíbrio; (a) CA-1; (b) CA-2; ● – pontos experimentais; ◆ - modelo de Freundlich; — - modelo de Langmuir; ... - Temkin.

Gráfico 9: Efeito de concentração de entrada x tempo – (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 200 mg/L, ■ – 300 mg/L, ▲ – 400 mg/L, — - 500 mg/L.

Gráfico 10: Efeito da vazão da solução de fenol – (a) CA-1; (b). ● – 18,315 mL/min, ▲ – 25,641 mL/min, — – 32,967 mL/min.

Gráfico 11: Ajustes dos modelos de adsorção em coluna aos dados experimentais do carvão CA-1, para a concentração inicial de 400 mg/L. -·-·- – experimental, ... – Bohart-Adams; — - Dose-Response; ▲ – Yoon Nelson.

Gráfico 12: Ajustes dos modelos de adsorção em coluna aos dados experimentais do carvão CA-2, para a concentração inicial de 400 mg/L. -·-·- – experimental, ... – Bohart-Adams; — - Dose-Response; ▲ – Yoon Nelson.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características físicas do fenol.

Tabela 2 – Teores de matéria seca (MS), extrato etéreo (EE), proteína bruta (PB), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), celulose (CEL), lignina (LIG) e hemicelulose (HEM) na MS de sabugo de milho.

Tabela 3 – Composição elementar da biomassa de sabugo de milho (base seca).

Tabela 4 – Principais características dos processos de adsorção física e química.

Tabela 5 – Classificação do tamanho de poros.

Tabela 6: Quantificação aproximada de alguns grupos funcionais na superfície do carvão CA-1.

Tabela 7: Quantificação aproximada de alguns grupos funcionais na superfície do carvão CA-2.

Tabela 8: Comparação entre os números de iodo dos carvões produzidos no presente trabalho e alguns carvões da literatura.

Tabela 9: Parâmetros de cinética do carvão CA-1.

Tabela 10: Parâmetros de cinética do carvão CA-2.

Tabela 11: Parâmetros calculados para os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para o carvão CA-1.

Tabela 12: Parâmetros calculados para os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para o carvão CA-2.

Tabela 13: Comparação entre CAs da literatura e os produzidos no presente trabalho.

Tabela 14: Parâmetros calculados dos modelos de adsorção em coluna para o carvão CA-1.

Tabela 15: Parâmetros calculados dos modelos de adsorção em coluna para o carvão CA-2.

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AWWA – American Water Works Association

a' – constante empírica do modelo de Dose-Response

b – parâmetro de Langmuir

b_T – parâmetro de Temkin

BET – Brunauer-Emmet-Teller

C – carbono

C ou C_t – concentração final de adsorvente ou no tempo t

C_0 ou C_i – concentração inicial de adsorvente

CA-1 – carvão ativado com ácido fosfórico

CA-2 – carvão ativado com hidróxido de potássio

CAF – fibra de carvão ativado

CAG – carvão ativado granular

CAP – carvão ativado em pó

C_e ou C_{eq} – concentração de adsorvato no equilíbrio

CEL – celulose

D – diâmetro médio de poros, em nm

E_a – energia de ativação

ΔG_{ads} – variação de energia livre de Gibbs no processo de adsorção

ΔH – variação de entalpia

EE – extrato etéreo

ETA – estação de tratamento de água

F_c – fator de conversão (razão entre normalidade real e normal)

FDA – fibra em detergente ácido

FDN – fibra em detergente neutro

FIR – further infrared ou infravermelho distante

FT – Fourier Transformed

FTIR – Fourier Transformed Infrared ou espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

F.D.A. – U.S. Food and Drug Administration

GC – grau de conversão

H – hidrogênio

HEM - hemicelulose

IFA – Institut für Arbeitsschutz

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

k – parâmetro de Freundlich relativo à distribuição de sítios ativos

K_1 – constante de equilíbrio do modelo cinético de pseudo primeira ordem

K_2 – constante de equilíbrio do modelo cinético de pseudo segunda ordem

K_{BA} – constante da faixa de adsorção do modelo de Bohart-Adams

K_i – parâmetro de difusão intrapartícula

K_L – constante de equilíbrio de Langmuir

K_T – constante de equilíbrio de Temkin

K_{YN} – constante de transferência de massa de Yoon-Nelson (min^{-1})

LIG - lignina

m – massa de adsorvente, em g

M – concentração real de solução de hidróxido de sódio

m_a – massa da amostra

$M_{\text{carvão}}$ – massa de carvão, em g

MIR – médium infrared ou infravermelho médio

MM_{iodo} – massa molar de iodo, em g/mol

MM_{tiooss} – massa molar do tiosulfato de potássio, em g/mol

MS – massa seca, em g

n – parâmetro de Freundlich relativo à capacidade de adsorção

N – nitrogênio

N_0 – constante do modelo de Bohart-Adams

$N_{0,\text{iodo}}$ – normalidade inicial da solução de iodo

NIR – near infrared ou infravermelho próximo

$\text{Norm}_{\text{iodo}}$ – normalidade da solução de iodo

$\text{Norm}_{\text{tiooss}}$ – normalidade da solução de tiosulfato de potássio

N_{iodo} – normalidade residual da solução de iodo ao final do processo

Num_{iodo} ou I_n – número de iodo

O – oxigênio

OMS – Organização Mundial de Saúde

P – pressão

P₀ – pressão de saturação

PB – proteína bruta

PCZ – Ponto de Carga Zero

q₀ – capacidade de adsorção obtida pelo modelo de Bohart-Adams, em mg/g

Q_B – quantidade de grupos básicos

Q_C – quantidade de grupos carboxílicos

Q_L – quantidade de grupos lactônicos

Q_F – quantidade de grupos fenólicos

q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg/g

q_F – capacidade de adsorção obtida pelo modelo de Dose-Response, em mg/g

q_m ou Q_{max} – capacidade máxima de adsorção de Langmuir, em mg/g

q_t – capacidade de adsorção no tempo t, em mg/g

q_{t,calc} – capacidade de adsorção calculada no tempo t, em mg/g

q_{t,exp} – capacidade de adsorção experimental no tempo t, em mg/g

R – constante universal dos gases

R_L – parâmetro de equilíbrio de Langmuir

RMS – Root Mean Square

S – enxofre

t – tempo, em s

T – temperatura, em Kelvin (K)

t₅₀ – tempo necessário para a concentração na saída da coluna alcançar 50% da concentração de entrada da mesma

TGA - termogravimetria

U₀ – velocidade superficial do modelo de Bohart-Adams, em cm/min, ou vazão volumétrica do modelo de Dose-Response, em L/min

V – volume da batelada, em mL

V₀ – volume de solução utilizado inicialmente

$V_{0,\text{iodo}}$ – volume inicial da solução de iodo

V_{al} – volume da alíquota retirada do filtrado

V_{am} – volume gasto na titulação da amostra

V_{b} – volume gasto na titulação do branco

$V_{\text{r,iodo}}$ – volume do resíduo retirado para titulação

$V_{\text{titul,tioSS}}$ – volume titulado de solução de tiosulfato de potássio

$V_{\text{total,iodo}}$ – volume total da solução final de iodo

W – umidade

XPS – espectroscopia de raio X

z – altura do leito adsorvente, em cm

%T – transmitância

ν – número de onda

ν_{as} – estiramentos assimétricos

ν_{s} – estiramentos simétricos

SUMÁRIO

Capítulo 1: INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2: OBJETIVOS.....	4
2.1. GERAL	4
2.2. ESPECÍFICOS	4
Capítulo 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. FENOL	5
3.2. MILHO	11
3.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO	15
3.3.1. Adsorção física	18
3.3.2. Adsorção química	19
3.4. CARVÃO ATIVADO	20
3.4.1. Produção do carvão ativado	23
3.4.2. Ativação física	26
3.4.3. Ativação química	27
3.4.4. Ativação química com H ₃ PO ₄	29
3.4.5. Propriedades físico-químicas dos carvões ativados	31
3.4.5.1. Estrutura porosa	32
3.4.5.2. Química da superfície	37

Capítulo 4: CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	42
4.1. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	42
4.2. MÉTODO DE BOEHM	44
4.2.1. Materiais e métodos	45
4.2.1.1. Determinação dos grupos básicos	45
4.2.1.2. Determinação dos grupos ácidos	46
4.2.2. Análise dos resultados	47
4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	48
4.3.1. Espectroscopia no infravermelho médio	49
4.3.2. Materiais e métodos	51
4.3.3. Análise dos resultados	51
4.4. NÚMERO DE IODO	56
4.4.1. Materiais e métodos	57
4.4.2. Análise dos resultados	59
4.5. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	60
4.5.1. Materiais e métodos	61
4.5.2. Análise dos resultados	62
Capítulo 5: CINÉTICA DE ADSORÇÃO	65
5.1. MODELOS CINÉTICOS	65
5.1.1. Pseudo primeira ordem	66

5.1.2. Pseudo segunda ordem	66
5.1.3. Difusão intrapartícula	68
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	69
5.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS	69
Capítulo 6: EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	78
6.1. MODELOS DE EQUILÍBRIO	78
6.1.1. Isotherma de Langmuir	83
6.1.2. Isotherma de Freundlich	84
6.1.3. Isotherma de Temkin	85
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	86
6.3. ANÁLISE DE RESULTADOS	86
Capítulo 7: ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	90
7.1. PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	90
7.2. CURVAS DE RUPTURA	92
7.2.1. Bohart-Adams	92
7.2.2. Dose-Response	93
7.2.3. Yoon-Nelson	93
7.3. MATERIAIS E MÉTODOS	94
7.4. ANÁLISE DOS RESULTADOS	95

Capítulo 8: CONCLUSÕES 104

Capítulo 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 107

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

A industrialização e o desenvolvimento da agricultura juntamente com o crescimento populacional foram responsáveis pela redução da quantidade de fontes de água potável. Um vasto número de indústrias, como de petróleo, carvão, gases, farmacêuticas, de celulose e químicas, geram compostos fenólicos altamente tóxicos e potencialmente cancerígenos (Oskaya, 2006; Rengaraj et al, 2002). Efluentes lançados que contêm tais compostos são considerados como prioridade em termos de problemas ambientais uma vez que também causam odor e gosto característicos, mesmo em baixas concentrações (Beker, 2010). O fenol, por exemplo, além de altamente tóxico, não é degradado biologicamente com facilidade. Dessa forma, foram estabelecidos limites rígidos para os níveis aceitáveis no meio ambiente. Por exemplo, a Organização Mundial de Saúde (OMS) permite uma concentração de 0,001 mg/L na água potável. Existem diversos métodos de tratamento de compostos fenólicos, tais como adsorção, oxidação química, biodegradação aeróbica e anaeróbica, utilização de resinas de troca iônica, entre outros (Kumar et al, 2011).

A adsorção por carvão ativado é considerada uma das melhores tecnologias de controle ambiental disponíveis, sendo uma das mais utilizadas para a remoção de poluentes de águas residuais. Embora exista uma variedade de adsorventes em uso, os carvões ativados (CAs) são os mais utilizados para a remoção de poluentes tais como metais pesados e compostos orgânicos, de modo que provavelmente constituem o campo mais importante da ciência do carvão (Peruzzo, 2003). Os CAs são sólidos predominantemente amorfos com uma área superficial interna e volume de poros consideravelmente elevados (Masel, 1996).

Por outro lado, os CAs são produtos de alto custo, sendo necessário efetuar a regeneração dos mesmos para posterior utilização (Canizares, 2006; Bercic et al, 1996; Kilduf & King, 1997). Além disso, a capacidade de adsorção geralmente diminui a cada ciclo de regeneração. Tais aspectos vêm incentivando a produção de adsorventes alternativos de baixo custo, que apresentam capacidade adequada de adsorção sem a necessidade de regeneração (Olibeira & França, 2012; Borba, 2006). Os adsorventes alternativos são geralmente produzidos a partir de resíduos agroindustriais, materiais lignocelulósicos que estão disponíveis em grandes quantidades e são renováveis, por exemplo cascas de arroz ou de coco, bagaço de cana, sabugo de milho, resíduos de palma, entre tantos outros (Peruzzo, 2003). A produção de CAs a partir desses resíduos é geralmente efetuada por tratamentos térmicos e/ou químicos. Tais tratamentos têm o intuito de remover compostos voláteis e produtos pirolíticos de baixa massa molecular e de aumentar a porosidade do material. Além do aumento da porosidade e conseqüente aumento da capacidade de adsorção do material, os tratamentos térmicos e químicos modificam os grupos químicos que estão presentes na superfície dos CAs, o que afeta significativamente a sua seletividade (Borba, 2006).

No presente trabalho, foi produzido um CA a partir de sabugo de milho. Este é um resíduo com potencial para produção de adsorventes (Alvez et al, 2013; Oliveira et al, 2008b) e encontra-se em abundância no Brasil, uma vez que este é o terceiro maior produtor de milho do mundo, atrás apenas dos EUA e da China (Nunes et al, 2011). Existe um contínuo desenvolvimento de tecnologia e crescimento de produtividade: como exemplo, produtores que na década de 90 produziam 130 sacas/ha, em dez anos passaram a produzir cerca de 200

sacas/ha, caracterizando um crescimento “vertical”. Além disso, bolsões de tecnologia de milho, que eram localizados em São Paulo, em vinte anos passaram a ocupar diversas regiões pelo Brasil, caracterizando um crescimento “horizontal” (Oliveira & França, 2008).

O sabugo de milho foi submetido a dois tratamentos termoquímicos, dando origem a dois carvões ativados distintos. No primeiro tratamento, o sabugo foi submetido a ativação química com ácido fosfórico, seguida de carbonização a 500 °C. No segundo tratamento, o sabugo de milho foi submetido à ativação química com hidróxido de potássio, seguida de carbonização a 400°C. Tais procedimentos foram baseados na metodologia de Beker et al 2010, uma vez que foram obtidos resultados promissores. Dado que o processo de purificação de efluentes residuais pode ocorrer tanto de maneira descontínua, reatores em batelada, quanto contínua, coluna de leito fixo, o presente trabalho avaliou o desempenho dos adsorventes em ambas as configurações.

Capítulo 2: OBJETIVOS

2.1. GERAL

O objetivo geral é avaliar a adsorção de fenol em soluções de concentração inicial conhecida, previamente preparadas, nos carvões ativados produzidos em laboratório a partir de sabugo de milho, por meio de isothermas de adsorção, em processos em batelada, e de curvas de ruptura, em processos contínuos em coluna.

2.2. ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Caracterizar os carvões ativados quanto ao número de iodo e aos grupos funcionais na superfície.
- Avaliar o comportamento e a eficiência de adsorção em batelada dos carvões produzidos pelo método isotérmico de Langmuir, Freundlich e Temkin.
- Avaliar o comportamento e a eficiência de adsorção em coluna dos carvões produzidos pelo método de ruptura de Dose-Response, Bohart-Adams, Yoon-Nelson.
- Inferir a respeito do mecanismo pelo qual o fenômeno de adsorção ocorre em ambas as situações (batelada e coluna).

Capítulo 3: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. FENOL

Fenol é uma função orgânica caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. Apesar de possuir um grupo -OH característico de um álcool, o fenol é mais ácido que este, pois possui uma estrutura de ressonância que estabiliza a base conjugada (Secretaria da Educação do Governo Estadual do Paraná, 2014). É obtido principalmente através da extração de óleos a partir do alcatrão de hulha.

O nome fenol também é usual do fenol mais simples, que consiste em uma hidroxila ligada ao anel benzênico. Outros nomes para a mesma substância incluem: benzenol; ácido carbólico; ácido fénico (ou ácido fênico, no Brasil); ácido fenílico; hidroxibenzeno; monohidroxibenzeno. Geralmente os fenóis são sólidos, cristalinos, tóxicos, cáusticos e pouco solúveis em água (CAS RN 108-95-2, 2014). Sua fórmula molecular é C_6H_5OH e sua estrutura molecular está apresentada na figura 1.

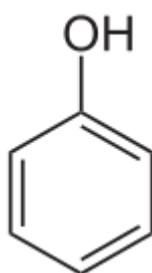


Figura 1: Estrutura molecular do fenol.

A tabela 1 mostra algumas características físicas do fenol, como densidade, pontos de fusão e ebulição entre outras, obtidas no IFA (Institut für Arbeitsschutz), além da nomenclatura reconhecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Tabela 1: Características físicas do fenol.

Fenol		Propriedades			
Nome IUPAC	Hidroxibenzeno	Fórmula molecular	C_6H_5OH	Ponto de ebulição	182 °C
Outros nomes	Ácido carbólico	Massa molar	94.11 $g \cdot mol^{-1}$	Solubilidade em água	84 $g \cdot l^{-1}$ a 20 °C)
	Benzenol	Aparência	Sólido cristalino branco	Pressão de vapor	0,2 hPa (20 °C)
	Ácido fenílico	Densidade	1,07 $g \cdot cm^{-3}$	Ponto de fusão	41 °C

Fonte: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/fenol.pdf>, 2014.

Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão e ponto de ebulição elevado, devido à ligação das moléculas, umas às outras, por ligações de hidrogênio. São, em geral, pouco solúveis ou insolúveis em água, de cheiro forte e característico. São tóxicos e têm ação cáustica sobre a pele (http://www.atanor.com.ar/por/negocios_domesticos/quimicos/productos/fenol.php, 2014). A menos que exista na molécula algum grupo susceptível de produzir cor, os fenóis são incolores. Se oxidam facilmente, como as aminas, e muitos fenóis apresentam cor devido à presença de produtos de oxidação corados.

O fenol (hidroxibenzeno) tem uma limitada solubilidade em água (8.4 g/100 ml). É levemente ácido: em condições ambientes, a molécula não tende a perder o íon H^+ do grupo hidroxila, o que resultaria no altamente solúvel ânion fenolato $C_6H_5O^-$, também chamado ânion fenóxido (CAS RN 108-95-2, 2014; McMurry, 2012). Comparado a álcoois alifáticos, o fenol mostra uma acidez muito mais alta: ele reage com hidróxido de sódio aquoso perdendo H^+ , onde muitas cadeias longas de álcoois alifáticos não o fazem.

Entretanto, muitos ácidos carboxílicos apresentam maior acidez que o fenol. Já com relação aos álcoois, o fenol tende a apresentar maior acidez em virtude da ressonância de estabilização do ânion fenóxido pelo anel aromático. Deste modo, a carga negativa no oxigênio é dividida pelos átomos em posição orto e para (Solomons & Fryhle, 2002). Em outra explicação, a maior acidez é o resultado de sobreposição natural entre os pares solitários do oxigênio e o sistema aromático (<http://www.chemguide.co.uk/organicprops/phenol/acidity.html>, 2014). Numa terceira, o efeito dominante é a indução dos carbonos hibridizados sp^2 ; a retirada comparativamente mais poderosa da densidade de elétrons é provida pelo sistema sp^2 comparado a um sistema sp^3 permite a grande estabilização do oxiânion. Para chegar-se a esta conclusão, pode-se examinar a pK_a do enol da acetona, a qual é 10,9 em comparação com o fenol com uma pK_a de 10,0 (www.courses.fas.harvard.edu/colgsas/1063, 2014).

O fenol pode ser produzido da oxidação parcial do benzeno, pelo processo do cumeno ou pelo processo Raschig-Hooker. Ele pode também ser encontrado como um produto da oxidação do carvão mineral. Um exemplo de oxidação do benzeno é mostrado no trabalho de Cruz (1995), na figura 2.

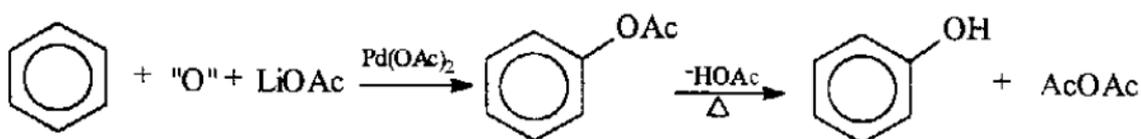


Figura 2: Oxidação direta do benzeno, catalisada por paládio (II).

O fenol é obtido por uma reação entre o anel benzênico, acetato de lítio e oxigênio molecular, sendo catalisado por acetato de paládio.

O processo do cumeno é processo industrial para obter-se fenol e acetona a partir de benzeno e propileno. O termo vem de cumeno (isopropilbenzeno), o composto intermediário durante o processo.

Este processo converte dois materiais relativamente baratos, o benzeno e o propileno, em dois itens mais valiosos, o fenol e a acetona. Outros reagentes requeridos são o oxigênio do ar e pequenas quantidades de um iniciador radical. A maior parte da produção mundial de fenol e acetona é agora baseada neste método (Cruz, 1995). O processo químico global é mostrado na figura 3.

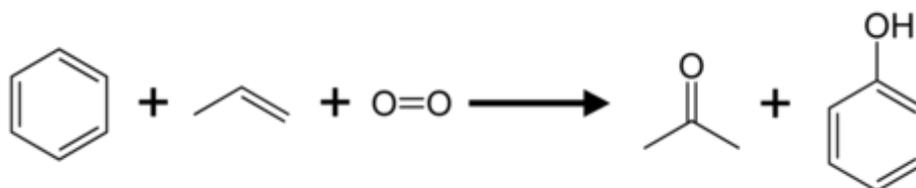
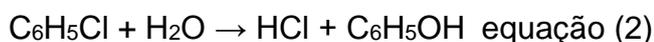


Figura 3: Processo do cumeno.

O processo Raschig-Hooker (<http://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical-Technology/7743.html>, 2014), um processo industrial para produzir fenol. Ele é feito pela hidrólise de cloro benzeno. Ele é realizado por uma reação em fase gasosa entre vapor de benzeno, cloreto de hidrogênio e oxigênio (do ar) a 230°C, mostrado pela equação 1:



O catalisador é cloreto de cobre (II). O clorobenzeno é principalmente usado para a fabricação de fenol, posteriormente, pela reação mostrada na equação 2:



Esta reação ocorre a 430°C com um catalisador de silício (<http://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical-Technology/7743.html>, 2014).

O fenol possui diversas aplicações, algumas são listadas a seguir:

- Fabricação de resinas fenólicas na indústria plástica;
- Fabricação de herbicidas, inseticidas e fungicidas;
- Fabricação de colorantes na indústria química;
- Conservador e ingrediente de adesivos, gelatinas e gomas sintéticas (goma látex, butadieno);
- Solvente seletivo para refinação de óleos lubrificantes;
- Desinfetante geral, biocida. É utilizado em cosmética, odontologia e na indústria vitivinícola;
- Constituinte de pinturas germicidas e agentes de impregnação de madeiras;
- Reativo de sínteses orgânicas: ácido salicílico, fenolftaleína, ácido pícrico, anidridos orgânicos, benzeno, cloro-fenol, cicloexanol e diversas drogas farmacológicas;
- Intervém na obtenção de suspensão coloidal de celulose;
- Agente dispersador de proteínas;
- Matéria-prima para a obtenção de taninos sintéticos;
- Utilizado como reativo na elaboração de explosivos e material pirotécnico;
- Ingrediente de diversos tipos de tintas: litográficas, mimeográficas, de impressão;

- Na indústria metalúrgica, como agente de remoção do estanho e ingrediente de soluções para estanhado e limpeza de ferro e aço;
- Agente de flotação em mineração;
- Utilizado na elaboração de reveladores para a indústria fotográfica;
- Na indústria têxtil, para os processos de: tintura, remoção de goma e impermeabilização de seda, mercerizado e impressão de tecidos (http://www.atanor.com.ar/por/negocios_domesticos/quimicos/productos/fenol.php, 2014).

As principais fontes de exposição ao fenol são produção e utilização de fenol e seus produtos, queima de madeira, fumaça de cigarro, degradação de benzeno sob influência da luz e dejetos animais. O fenol é altamente irritante para pele, olhos e mucosas após inalação de curto prazo ou contato dérmico. Ele é considerado muito tóxico ao ser humano na exposição oral, com uma dose letal estimada em cerca de 70 mg/kg para adultos. Os sinais e sintomas da exposição aguda a doses letais incluem respiração irregular, fraqueza muscular, perda da coordenação, convulsões e coma.

A exposição prolongada ao composto pode produzir efeitos hepáticos, emagrecimento progressivo, diarreia, vertigem, salivação, coloração escura da urina e irritação gástrica. Existem poucos estudos sobre os efeitos da exposição humana ao fenol por via inalatória. Os dados existentes indicam que a exposição pode afetar vários sistemas causando efeitos neurológicos, musculares, renais e hepáticos (http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios_fit/fenol.pdf, 2014).

3.2. MILHO

O milho, mostrado na figura 4, é um conhecido cereal, cultivado em grande parte do mundo. Ele é extensivamente utilizado como alimento humano ou ração animal, devido às suas qualidades nutricionais. Todas as evidências científicas levam a crer que seja uma planta de origem mexicana, já que a sua domesticação começou de 7.500 a 12.000 anos atrás na área central da América Central. É um dos alimentos mais nutritivos que existem, contendo quase todos os aminoácidos conhecidos, com exceção da lisina e do triptofano (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2005).



Figura 4: Espiga de milho.

Puro ou como ingrediente de outros produtos, o milho é uma importante fonte energética para o homem. Ao contrário do trigo e do arroz, que são refinados durante seus processos de industrialização, o milho conserva sua casca, que é rica em fibras, fundamental para a eliminação das toxinas do organismo humano. Além das fibras, o grão de milho é constituído de carboidratos, proteínas e vitaminas do complexo B. Possui bom potencial calórico, sendo constituído de grandes quantidades de açúcares e gorduras. O milho contém vários sais minerais como ferro, fósforo, potássio e zinco. No

entanto, é rico em ácido fítico, que dificulta a absorção destes mesmos (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2005).

O milho tem um alto potencial produtivo e é bastante responsivo à tecnologia. Seu cultivo geralmente é mecanizado, se beneficiando muito de técnicas modernas de plantio e colheita. A produção mundial foi 857,12 milhões de toneladas na safra de 2012/2013, com 273,83 milhões de toneladas produzidas somente nos Estados Unidos, o qual é o maior produtor mundial (http://www.agrolink.com.br/noticias/milho--usda-preve-producao-mundial-de-965-94-milhoes-de-t-em-2013-14_170214.html, 2013). O milho é cultivado em diversas regiões do mundo.

Atualmente, no Brasil somente cerca de 5% da produção se destina ao consumo humano e, mesmo assim, de maneira indireta na composição de outros produtos. Isto se deve principalmente à falta de informação sobre o milho e à ausência de uma maior divulgação de suas qualidades nutricionais, bem como aos hábitos alimentares da população brasileira, que privilegia outros grãos (<http://www.steinagronegocios.com.br/index.php/nossos-produtos/milho>, 2014).

O uso primário do milho nos Estados Unidos e no Canadá é na alimentação para animais. O Brasil tem situação parecida: 65% do milho é utilizado na alimentação animal e 11% é consumido pela indústria, para diversos fins. Seu uso industrial não se restringe à indústria alimentícia. É largamente utilizado na produção de elementos colantes (para diversos fins) e na produção de óleos.

Recentemente, Europa e Estados Unidos têm incentivado seu uso para produção de etanol, o qual é utilizado como aditivo na gasolina, para aumentar

a octanagem. O uso do milho para produção de biocombustíveis tem encarecido seu uso para alimentação.

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de milho, totalizando 53,2 milhões de toneladas na safra 2009/2010, 53,5 milhões de toneladas na temporada 2010/11 e em 2011/12 de 55 milhões de toneladas (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2005; <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>, 2014). O milho é plantado principalmente nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul.

O estudo das projeções de produção do cereal, realizado pela Assessoria de Gestão Estratégica do Mapa, indica aumento de 19,11 milhões de toneladas entre a safra de 2008/2009 e 2019/2020. Em 2019/2020, a produção deverá ficar em 70,12 milhões de toneladas e o consumo em 56,20 milhões de toneladas. Esses resultados indicam que o Brasil deverá fazer ajustes no seu quadro de suprimentos para garantir o abastecimento do mercado interno e obter excedente para exportação, estimado em 12,6 milhões de toneladas em 2019/2020, número que poderá chegar a 19,2 milhões de toneladas (<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>, 2014). O Brasil está entre os países que terão aumento significativo das exportações de milho, ao lado da Argentina. O crescimento será obtido por meio de ganhos de produtividade. Enquanto a produção de milho está projetada para crescer 2,67% ao ano nos próximos anos, a área plantada deverá aumentar 0,73% (<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>, 2014).

Atualmente existe a crescente preocupação com o descarte dos resíduos lignocelulósicos, que podem levar a problemas ambientais pela presença de substâncias de alto valor orgânico, potenciais fontes de nutrientes para

microrganismos, como também a perdas de biomassa e energia (Abud & Narain, 2009). Para o caso da cultura do milho, algumas partes da planta não possuem um uso direto. O sabugo (figura 5), que é a parte central da espiga na qual os grãos estão presos, é gerado após ser debulhado o milho. Para cada 100 kg de espigas de milho, aproximadamente 18 kg (70% base úmida), são formados pelo sabugo (Aguiar, 2010).



Figura 5: Sabugo de milho.

Estruturalmente, o sabugo é formado por quatro partes distintas: palha fina, palha grossa, anel lenhoso e medula. A palha fina constitui aproximadamente 4,1% do sabugo de milho em peso; a palha grossa 33,7%; o anel lenhoso 60,3% e a medula, 1,9%. Devido às características de dureza e resistência à abrasão, os componentes do sabugo serviram de base ao início de suas aplicações na indústria (Bagby & Windstrom, 1984). O pH da superfície granular do sabugo é 7,4, e no seu interior 4,9. Estes valores contribuem para que o sabugo funcione como suporte inerte para vários materiais (Foley & Hooven, 1981).

O sabugo de milho é um material lignocelulósico e por isso rico em fibras (celulose, hemicelulose e lignina). Sua composição química pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2: Teores de matéria seca (MS), extrato etéreo (EE), proteína bruta (PB), fibra em detergente ácido (FDA), fibra em detergente neutro (FDN), celulose (CEL), lignina (LIG) e hemicelulose (HEM) na MS de sabugo de milho.

MS%	EE%	PB%	FDA%	FDN%	CEL%	LIG%	HEM%
91,73	0,53	2,4	46,44	92,2	28,99	16,04	45,76

Fonte: Neiva et al., 2007.

A composição elementar retrata a constituição do material, em porcentagem de massa dos elementos: carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), além dos constituintes de umidade (H₂O) e material residual (Cinzas). A tabela 3 mostra valores dessa composição para o sabugo de milho.

Tabela 3: Composição elementar da biomassa de sabugo de milho (base seca).

H ₂ O%	C%	H%	O%	N%	S%	Cinzas%
8,27	46,6	5,9	45,5	0,47	0,01	1,4

Fonte: Cortez et al., 2008.

Assim como o sabugo, a palha também se torna um resíduo excedente e sem utilização definida, que na maioria das vezes é deixado no campo após a colheita. O destino principal destes resíduos é a ração animal (Ziglio et al, 2007). Devido à enorme quantidade de resíduo de sabugo de milho gerada no Brasil, as aplicações ainda são insuficientes para atender a necessidade da demanda. Por isso, outro emprego promissor seria o desenvolvimento de adsorventes a partir deste material. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo propor a utilização desse resíduo na produção de carvão ativado para adsorção de fenol.

3.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície em que moléculas de um componente presente em uma fase fluida (líquida ou gasosa) se aderem à

superfície de um sólido. O material sólido é chamado adsorvente e o material da fase fluida, o qual é adsorvido, é chamado de adsorvato (Borba, 2006).

Segundo Crittenden (2005), a adsorção de moléculas pode ser representada pela equação 3:



em que “A” corresponde ao adsorvato, “B” representa o adsorvente e “A.B” corresponde ao composto adsorvido.

A força motriz para a migração destes componentes de uma fase para outra consiste na diferença de concentrações entre o fluido e a superfície do adsorvente. Em geral, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo no qual a fase fluida escoia continuamente até que não haja mais adsorção. Uma vez que o adsorvato está concentrado na superfície do adsorvente, a eficiência da adsorção é diretamente proporcional à área superficial. Desse modo, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (Borba, 2006).

De acordo com AWWA (1999), os adsorvatos são aderidos à superfície adsorvente por meio de forças químicas, como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e de van der Waals. Essas forças são determinadas pela energia de adsorção, na qual uma molécula específica será adsorvida em relação a outras do sistema (Suzuki, 1990). Por isso, a adsorção é um fenômeno que depende da área superficial e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas e a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvido (Alves, 2005).

Fazendo-se uma analogia entre o processo de adsorção e uma reação química, se a reação for reversível, como no caso de muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam a se acumular na superfície até o ponto em que a taxa de reação direta (adsorção) se iguala à taxa de reação inversa (dessorção). Em tal condição, considera-se que o equilíbrio foi alcançado, não ocorrendo mais acúmulo adicional de moléculas na superfície.

Se a adsorção de um fluido sobre uma superfície for um fenômeno espontâneo, do ponto de vista termodinâmico, significa que ocorre uma redução na energia livre de Gibbs, ou seja, $\Delta G_{ads} < 0$. Acreditava-se que para um processo ser espontâneo, era necessária uma variação negativa da entalpia ($\Delta H < 0$), dessa forma a adsorção seria um processo exotérmico (Aksu et al, 2008). Por outro lado, em alguns casos, a adsorção tem sido reportada como endotérmica, apesar da espontaneidade do processo. Como exemplo, a adsorção de oxigênio em prata, a adsorção de hidrogênio em vidro e a adsorção de hidrogênio em ferro são processos endotérmicos. Tal característica tem sido atribuída ao aumento na entropia do adsorvato em virtude de as moléculas se dissociarem durante o processo de adsorção ou do aumento na entropia do adsorvente (Bansal & Goyal, 2005).

O tempo que a molécula do adsorvato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura. Em outras palavras, consiste numa relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Homem, 2001).

O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar uma remoção do

soluto adsorvido no sólido sem maiores dificuldades (Foust et al, 1982). Tais aspectos no processo de adsorção definem o fenômeno como químico ou físico.

3.3.1. Adsorção física

A adsorção física, também chamada de fisissorção, é não-específica, rápida, reversível e, em geral, exotérmica. O calor liberado durante o processo de adsorção pode variar entre 4 e 40 kJ/mol. Nesse caso, o adsorvato permanece ligado à superfície somente por forças de van der Waals e eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e de polarização, envolvendo dipolos induzidos). As contribuições das forças de van der Waals estão sempre presentes enquanto que somente no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem estrutura iônica, as contribuições eletrostáticas são significativas (Romao et al, 2003). A adsorção física corresponde ao mecanismo mais comum de remoção de adsorvatos no tratamento de água (Crittenden, 2005).

A adsorção física ocorre pela ação de forças classificadas como (Brandão, 2006):

- Forças de atração
- Forças de repulsão
- Forças de indução entre um dipolo permanente e um induzido
- Forças eletrostáticas entre partículas carregadas e dipolos permanentes ou multipolos superiores.

Mesmo sendo fracas, essas interações possuem um longo alcance, de maneira que a energia liberada quando uma partícula é adsorvida dessa forma é da mesma magnitude da entalpia de condensação. Nesse caso, é possível que a energia liberada seja adsorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada

por efeito térmico. Com isso, essa energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície por meio de um processo também conhecido como acomodação. A entalpia de fisissorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra com capacidade calorífica conhecida (Brandão, 2006).

A adsorção física é um processo reversível, em que a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado (Suzuki, 1990; Treybal, 1968). A quantidade adsorvida é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, o aumento desta contribui para a redução da quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (Foust et al, 1982), a serem abordadas no item 3.4.1.

3.3.2. Adsorção química

A adsorção química, ou quimissorção, corresponde a um processo específico em que existe uma troca efetiva de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Em outras palavras, ocorre uma ligação química, a qual, em geral é irreversível. Para haver dessorção, seria necessário haver uma alteração química no adsorvato (Treybal, 1968). A quimissorção é um processo exotérmico, com um calor de adsorção superior a 200 kJ/mol (Crittenden, 2005).

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada) (Romao et al, 2003). A Tabela 4 resume as principais características de cada processo (Coutinho et al, 2001).

Tabela 4: Principais características dos processos de adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção entre 0,5 e 5 kcal/mol	Calor de adsorção entre 10 e 100 kcal/mol
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Superfície adsorvente altamente modificada

Fonte: COUTINHO et al 2001.

Uma das características mais importantes de um adsorvente consiste na quantidade de adsorvato que ele pode acumular (AWWA, 1999). Três tipos de adsorventes comercialmente disponíveis merecem consideração no tratamento de efluentes: zeólitas, polímeros sintéticos e carvão ativado. Este último é o mais comum, uma vez que apresenta um custo muito menor em relação às outras alternativas.

3.4. CARVÃO ATIVADO

Um bom adsorvente é aquele que apresenta elevada capacidade de adsorção, alta seletividade e alta taxa de adsorção e de dessorção (sendo este último, conforme interesse de aplicação), longa vida útil, estabilidade sob condições operacionais, assim como uma boa cinética (Suzuki, 1990; Do, 1998; Guo & Lua, 2000).

De modo geral, os adsorventes são convenientemente classificados em três grupos: carvão ativado, materiais inorgânicos e polímeros sintéticos (Letterman, 1999).

Além disso, conforme o método de elaboração, utilização dos adsorventes e aplicação, é possível classificá-los em cinco categorias distintas: (i) carvões ativados; (ii) biosorventes (estritamente relacionados com a sua aplicação no que se refere ao "processo de biossorção"), (iii) carvão de osso (material granular obtido pela carbonização de ossos animais); (iv) adsorventes a base de quitina e quitosanas; e (v) resinas de troca iônica (Oliveira & França, 2008).

Dentre as classes de adsorventes citadas, o carvão ativado foi escolhido como objeto de estudo neste trabalho.

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos. Eles apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, obtidos através dos processos de combustão e ativação, empregados para fins de adsorção (figura 6) (Oliveira & França, 2011).

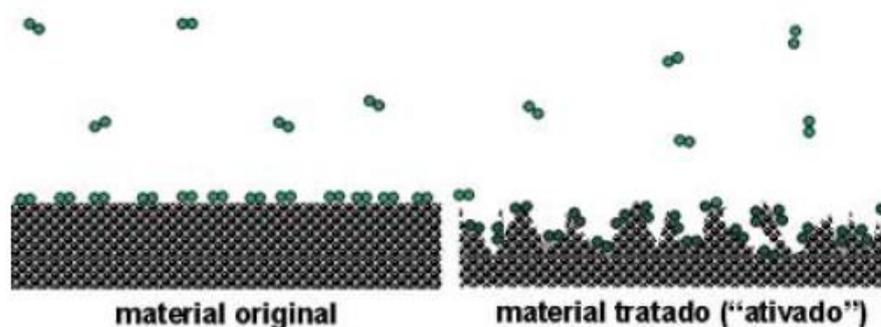


Figura 6: Comparação entre as superfícies do carvão antes (esquerda) e após (direita) o processo de ativação.

Os carvões ativados podem ser fabricados na forma granular, em pó ou na forma de fibras, tendo como base diversos materiais precursores. O carvão ativado granular (CAG) é considerado o melhor adsorvente para a eliminação de

compostos, tais como: compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, detergentes, herbicidas e matéria orgânica natural, da qual origina-se a cor, odor e sabor de muitas das águas naturais.

O carvão ativado em pó (CAP) é usado com os mesmos propósitos que o CAG. Entretanto, eles se diferem no tamanho, (aproximadamente 44 μm do CAP e a 0,6-4 mm do CAG) que permite maiores velocidades de adsorção. Em geral, os carvões ativados em pó são utilizados como aditivos em batelada, na separação e concentração de produtos em diversas áreas como produtos farmacêuticos, alimentos, químicos, energia nuclear, petróleo e indústrias automotivas.

As fibras de carvão ativado (CAF) são materiais caros para serem utilizados em tratamentos de águas residuais. Por outro lado, existe a vantagem de eles serem facilmente moldáveis na forma do sistema de adsorção e de produzirem uma hidrodinâmica de baixa resistência ao fluxo (Castilla, 2004; Bansal & Goyal, 2005).

Devido à sua elevada capacidade de adsorção, carvões ativados são bastante versáteis, além de serem os adsorventes mais comuns atualmente a serem utilizados na indústria química e de outros setores em todo o mundo, considerando os diversos adsorvatos existentes no campo industrial (íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos, e outros) (Reinoso & Sabio, 1998; Moreno et al, 2005; Bansal & Goyal, 2005).

Apesar da existência de diversas aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens, por exemplo o alto custo, em função das perdas durante o processo de regeneração do adsorvente. Outras desvantagens são: ineficácia de certos tipos de sorvatos, pouca ou nenhuma seletividade e alto

custo, em virtude, principalmente, da regeneração não linear dos carbonos saturados, a qual, de maneira geral, proporciona a perda da capacidade de adsorção. Tais aspectos são as principais razões para conduzir pesquisas sobre a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores, por exemplo resíduos agrícolas, ricos em compostos lignocelulósicos e de custo reduzido (Savova et al, 2001; Dallago et al, 2005).

Na maioria dos casos, os carvões ativados são preparados por carbonização de materiais carbonosos, ou através do tratamento com gases oxidantes de precursores carbonizados, ou misturados com produtos químicos desidratantes, em condições adequadas para desenvolver a porosidade (Rodrigues, 2007).

O grau de carbonização e ativação é caracterizado pelo “Grau de Conversão” (GC), dado em termos de porcentagem pela equação 3.

$$GC = \frac{m_o - m}{m_o} \cdot 100 \quad \text{equação (3)}$$

em que m_o e m são as massas inicial e final, respectivamente.

3.4.1. Produção do carvão ativado

Os materiais que possuem um alto teor de carbono são as matérias-primas mais comuns na produção do carvão ativado. Como exemplo: resíduos de petróleo, carvão de origem mineral, animal, caroços de pêssego, de amêndoa, de azeitona, madeiras ou cascas de frutos de diversos vegetais, ossos de animais, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os precursores do carvão ativado são materiais que se enriquecem durante o tratamento térmico, não havendo fusão ou abrandamento que impeça a formação dos

microporos. É necessário ativar os materiais precursores que possuem porosidade original baixa (Caludino, 2003).

O processo geral para produção de carvão ativado é baseado na carbonização e ativação do material carbonáceo precursor. A ativação pode ser tanto física quanto química (Martínez et al, 2006). Na figura 7 é mostrado o diagrama contendo as etapas do processo de ativação do carvão.

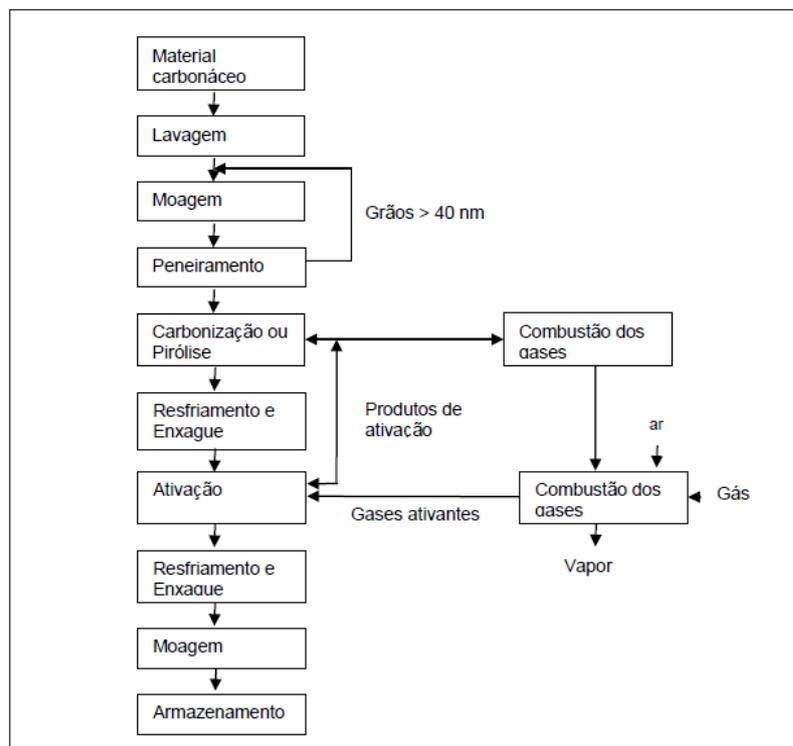


Figura 7: Processo genérico de produção de carvão ativado.

A carbonização ou pirólise pode ser descrita como uma decomposição térmica de componentes orgânicos para produção de carvão, gás e óleo. Essa produção pode ser otimizada através do controle de algumas variáveis, como temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, dentre outras (Domínguez et al, 2006).

Durante esse processo, o material precursor sofre um tratamento térmico em atmosfera inerte a temperatura superior a 473 K (200 °C), geralmente em

torno de 600°C. Tal etapa consiste em uma preparação do material, na qual são removidos componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂, CH₄). Dessa forma, é produzida uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária, a qual favorece a ativação posterior. Então, os átomos de carbono residual são agrupados em pilhas de chapas aromáticas lisas conhecidas como cristalitos grafíticos elementares (Reinoso & Sabio, 1998).

A disposição desses cristalitos é irregular, havendo espaços livres entre eles, e aparentemente como resultado da deposição e decomposição de alcatrões, esses espaços são preenchidos ou bloqueados com carbono desorganizado. Dessa forma, poros muito finos e fechados são criados nessa etapa (Wigmans, 1989).

Os parâmetros importantes que determinam o rendimento e a qualidade do produto carbonizado são: a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e a natureza da matéria-prima (Soares, 2001).

Os principais aspectos de um carvão ativado, que contribuem para seu desempenho de adsorção são: estrutura microscópica, caracterizada pela distribuição de tamanho dos poros e sua área superficial, e a composição química da superfície interna. Com isso, o processo de ativação, que controla essas características, é a questão-chave na definição do desempenho de adsorção de um carvão ativado para uma aplicação específica (Oliveira & França, 2011).

Além disso, o processo de ativação também é responsável pela estrutura química da superfície interna em carvões ativados. Uma vez variadas as condições de ativação, são modificadas não somente a porosidade final, mas

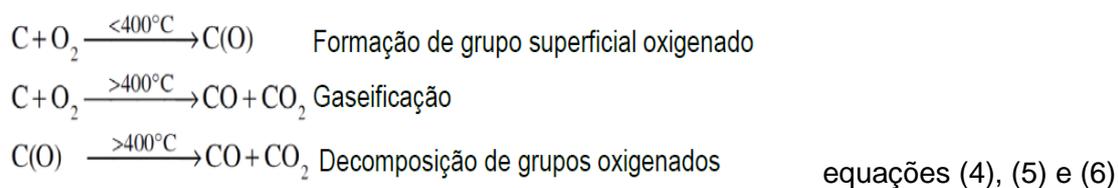
também a composição química do carbono. A ativação pode ser física ou química (Oliveira & França, 2011).

3.4.2. Ativação física

O processo de ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H₂O e CO₂ ou mistura de ambos) a uma temperatura em torno de 800 °C, uma vez que ambos os gases se comportam como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073 K a 1273 K.

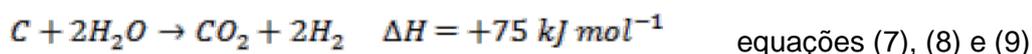
Durante a ativação, os gases do processo de ativação reagem primeiro com os carbonos desorganizados (os mais insaturados) contidos no material, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes e eliminando-os como CO. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos, onde o volume dos poros aumenta quanto maior o tempo de ativação. Tais reações podem ocorrer tanto com o gás carbônico, tanto com o oxigênio atmosférico e a molécula de água (Reinoso, 2005).

Em temperaturas abaixo de 400 °C, as reações do carvão com o oxigênio do ar atmosférico resultam na quimissorção do O₂ e na formação de carbono superficial oxigenado. Para temperaturas acima de 400 °C, ocorre a decomposição dos componentes da superfície e a gaseificação do carvão, como é observado nas equações 4, 5 e 6 (Bansal & Goyal, 2005):



Essas reações são altamente exotérmicas, com um controle mais difícil e, em geral, ocorrem na superfície externa com pouca ou nenhuma formação de microporos. Com isso, não é comum o oxigênio ser utilizado como agente ativante.

O CO₂ é preferencialmente utilizado como gás ativante nos processos de ativação física. Isso ocorre em virtude do manuseio mais prático do mesmo e da ampla disponibilidade em diferentes graus de pureza. No entanto, a ativação com vapor de água apresenta a vantagem de apresentar um custo menor do que a ativação com dióxido de carbono. Uma outra vantagem no emprego desses dois agentes de ativação consiste na maior facilidade de controle durante o processo (Marsh & Reinoso, 2006; Ioannidou & Zabaniotou, 2007). Essas reações são descritas pelas equações 7, 8 e 9:



De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases (Wigmans, 1989).

Nesse tipo de ativação, o rendimento do carvão, a partir dos materiais precursores, é na maioria dos casos, inferior a 50 % e em alguns casos menor que 10 % (Suzuki, 1990; Claudino, 2003).

3.4.3. Ativação química

Na ativação química dos carvões, os materiais lignocelulósicos são impregnados por um agente ativante e, em seguida, passam por um tratamento

térmico. A carbonização e a ativação são realizadas simultaneamente e, de maneira geral, a temperaturas mais baixas do que na ativação física, porém a partir de 673 K (400 °C) (Gurses et al, 2006; Ioannidou & Zabaniotou, 2007).

Algumas vantagens da ativação química com relação à ativação física podem ser descritas como: (i) baixas temperaturas para pirólise, (ii) tem maior rendimento do que a ativação física, (iii) permite obter maior área superficial, (iv) possibilita o controle e manutenção de uma melhor distribuição das dimensões dos poros e (v) incorporação de grupos funcionais. A literatura também menciona algumas desvantagens da ativação química como o envolvimento de produtos altamente corrosivos e a necessidade de um passo extra de lavagem do produto final (Lillo et al, 2003).

Tanto a natureza do agente químico precursor utilizado quanto o seu grau de impregnação influenciam a estrutura superficial dos carvões ativados. Além desses fatores, os gases atmosféricos presentes também irão contribuir para maiores modificações (Oliveira & França, 2011).

Os agentes de desidratação inorgânicos correspondem aos agentes químicos mais utilizados na ativação de materiais lignocelulósicos. Como exemplo, são utilizados os ácidos (por exemplo, H_3PO_4 e H_2SO_4), cloretos de metais (por exemplo, $ZnCl_2$, $FeCl_3$ e $CaCl_2$) e hidróxidos de metais (por exemplo, KOH e $NaOH$), sendo o H_3PO_4 , o $ZnCl_2$ e o KOH os mais comumente utilizados (Oliveira & França, 2011). Todos esses agentes citados possuem uma capacidade desidratante que influencia na decomposição por pirólise. Ela inibe a formação de betuminosos no interior dos poros (Manocha, 2003). A ativação química gera carvões com poros maiores, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção na fase líquida (Soares, 2001).

3.4.4. Ativação química com H_3PO_4

Estima-se que 90% da produção mundial de ácido fosfórico é destinada à fabricação de fertilizantes e os 10% restantes para a produção de fosfatos alimentares, para tratamento de superfícies, tratamento de águas, e outros fins (Kilduff & King, 1997). Tal ácido é o segundo de maior importância comercial em todo o mundo.

Autorizado pela FDA (U.S. Food and Drug Administration) como aditivo alimentício e amplamente empregado, o ácido fosfórico corresponde ao agente mais recomendado no processo de ativação de carvões com aplicação em alimentos. Com o objetivo de minimizar os custos e os impactos ambientais, diversos estudos têm examinado a produção de carvões a partir de resíduos agrícolas lignocelulósicos ativados quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4) (Sabio & Reinoso, 1995a; Guo & Rockstraw, 2007), além de investigar os efeitos dos parâmetros do processamento térmico na porosidade do produto final (Sabio & Reinoso, 1995a; Girgis et al, 2007).

Vários mecanismos foram propostos para a ação do H_3PO_4 na estrutura do material carbonáceo, incluindo desidratação e condensação, hidrólise, catálise ácida para promover a ruptura de uma ligação e a formação de ligações de fosfato (por exemplo, fosfato e ésteres polifosfato) que promovem o “cross-linking” entre ácido fosfórico e os biopolímeros lignocelulósicos (principalmente celulose e hemicelulose) (Zuo et al, 2009a).

Jagtøyen e Derbyshire (1998) propõem que o fosfato de ligações cruzadas pode tornar-se mais volumoso em temperaturas mais altas devido à polimerização favorecida do ácido fosfórico. Esses resultados foram sustentados pelo fato de que o volume de mesoporos aumentava proporcionalmente com o

aumento na taxa de impregnação de H_3PO_4 (Sabio & Reinoso, 1995a; Jagtoyen & Derbyshire, 1998).

Após a ativação com o ácido fosfórico, uma prática comum é lavar o carvão com água para eliminar os resíduos do ácido e também para uma possível recuperação desse agente. A presença da água remove o ácido fosfórico com a formação de fosfato, juntamente com o produto proveniente da conversão em $P_2O_5 \times H_2O$ mediante carbonização a temperatura elevada, deixando um espaço vazio que compreende um microporo com um volume correspondente ao do ácido removido (Sabio & Reinoso, 1995a; Jagtoyen & Derbyshire, 1998). Assim, é possível afirmar que, além de sua ação química, o ácido fosfórico também atua na formação de microporos.

A atmosfera usada para ativação com ácido fosfórico de materiais lignocelulósicos, incluem nitrogênio, vapor, ar atmosférico, dióxido de carbono e gases pirolíticos provenientes dos materiais lignocelulósicos. Dessa forma, ocorre um pronunciado efeito também nas propriedades físico-químicas do carvão ativado (Oliveira & França, 2011).

Molina-Sabio e Rodriguez-Reinoso (1995a) investigaram a influência do fluxo de nitrogênio e gás atmosférico durante o processo de carbonização de carvões de caroços de pêssigo ativados com H_3PO_4 . Os carvões produzidos sob fluxo de nitrogênio apresentaram rendimento superior aos elaborados sob o ar atmosférico.

No entanto, Girgis *et al.* (2007), ao estudarem a influência de gases no processo de carbonização a 500 °C por 2 h da casca de caroço de pêssigo tratada com ácido fosfórico, observaram melhor desempenho do material carbonizado sem a presença de N_2 . Segundo os autores, o fluxo de nitrogênio

resultou na perda de microporos e ligeiro aumento de mesoporos, enquanto a ausência de fluxo de gases durante a pirólise resultou em textura mais estável de mesoporos, reforço na textura de microporos e aumento da presença de grupos funcionais oxigenados na superfície. Isso pode ter ocorrido porque o oxigênio do ambiente pode reagir com o carvão ativado em temperaturas igual ou inferior a empregada, resultando na sua quimissorção e assim na formação de grupos oxigenados em sua superfície, enquanto que uma temperatura mais alta resulta na decomposição dos componentes da superfície e na gaseificação do carvão (Bansal & Goyal, 2005).

O emprego desse agente ativante, além de permitir a eliminação de compostos de lixiviação por simples lavagens com água (Puziy et al, 2005), requer temperaturas mais brandas de ativação (em torno de 400 a 500°C), o que gera um maior rendimento do produto final. Além disso, os carvões ativados pelo H_3PO_4 apresentam capacidade de permuta catiônica química e termicamente estáveis (Puziy et al, 2002).

3.4.5. Propriedades físico-químicas dos carvões ativados

As propriedades adsorptivas e químicas determinam a estrutura e a composição do carvão ativado. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, em que as moléculas de gás e soluto se movem a partir do fluido até o interior da partícula, e se unem na superfície do carvão principalmente por forças de dispersão. Com isso, a concentração do gás e do soluto na interface é maior que a do fluido. Os principais responsáveis pela capacidade de adsorção de um carvão ativado são os microporos, uma vez que a maior parte da superfície é composta por eles (Rodrigues, 2007).

A seletividade de adsorção de um carbono se dá tanto pelo efeito de peneira molecular (tamanho e forma de seus poros) como pela composição química da superfície (Reinoso & Sabio, 1998).

A capacidade de adsorção do carvão ativado depende de vários fatores como: distribuição do tamanho dos poros e de grupos funcionais contidos na superfície do adsorvente, área superficial, solubilidade, polaridade e tamanho molecular do adsorvato, pH e presença de outros íons na solução. Muitas vezes a área superficial é um poderoso indicador da capacidade adsortiva do carvão ativado. Por outro lado, a funcionalidade da superfície exerce papel dominante em determinar a heterogeneidade da superfície e, portanto, as características adsortivas do carvão (Yang et al, 2004; Attia et al, 2008).

As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (Castilla, 2004).

3.4.5.1. Estrutura porosa

Seções imperfeitas de camadas gráficas de tamanhos pequenos, com muitos defeitos em sua estrutura, ligados em conjuntos para criar uma rede tridimensional constituem os carvões porosos. Os espaços entre as camadas constituem a porosidade do carvão, como apresentado na figura 8. Naturalmente, essa estrutura é altamente desorganizada e depende do material precursor e do seu tratamento. O grau de ativação determinará a redução do número de camadas gráficas do carvão original, deixando, em alguns casos, camadas únicas e, irregulares (Reinos & Sabio, 1998).

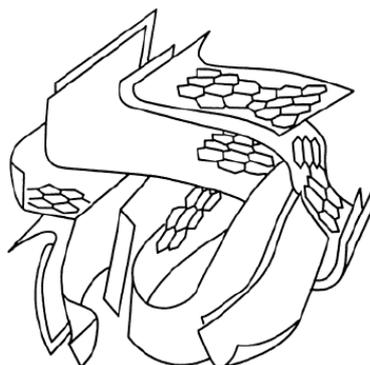


Figura 8: Estrutura porosa de um carvão ativado.

A caracterização da textura é fundamental para se compreender o comportamento cinético do adsorvente e exige a determinação de alguns seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu tamanho, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Classificação do tamanho de poros.

Tipo de poro	Diâmetro médio (D)	Função Principal
Microporos	$D < 2 \text{ nm}$	Contribuem com a maior parte da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < D < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes, tais como corantes, e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$D > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Fonte: CLAUDINO (2003).

Quando o estudo do fenômeno de adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido, a construção de uma isoterma de adsorção é de fundamental importância, pois

sua forma revela muitos detalhes sobre as características do material (Castilla, 2004).

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás n adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. É de costume expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 . Em outras palavras, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (Teixeira et al, 2001).

A área superficial específica dos adsorventes pode ser caracterizada por meio de técnicas padronizadas, dentre elas pode ser citado o método de BET. O método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) é o mais utilizado para a determinação de áreas superficiais. Este método é baseado no modelo simplificado de adsorção em multicamada, no qual é utilizada a adsorção de gás nitrogênio, em baixas temperaturas, para caracterização de materiais porosos (Vilar et al, 2007).

A distribuição de tamanhos de poros também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa. Este está intimamente relacionado à área total do sólido. O método desenvolvido por Barret, Joyner e Halenda (BJH) é muito utilizado para a determinação da distribuição e do diâmetro médio dos poros. Este método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou

uma pressão igual a 95% da pressão de saturação (Sabio & Reinoso, 1995a; Teixeira et al, 2001). Assim, os carvões ativados podem ser classificados quanto a sua estrutura porosa (conforme as isotermas apresentadas na Figura 9) (Webb & Orr, 1997).

O tipo I é a do tipo Langmuir, a qual caracteriza adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). É baseada 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 ou de poros relativamente grandes.

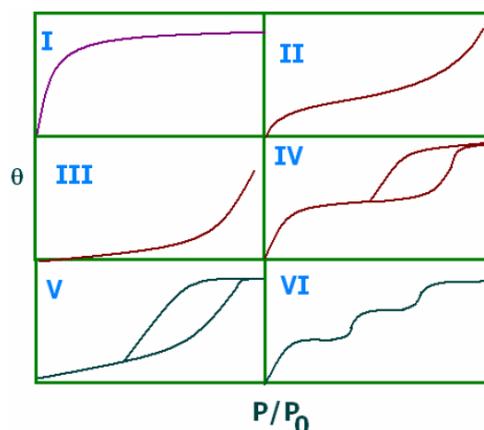


Figura 9: Tipos de isotermas.

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, essas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos.

Finalmente, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas.

O carvão obtido por carbonização de materiais celulósicos e carvão mineral é essencialmente microporoso. Contudo, esta microporosidade pode ser

ocupada ou parcialmente bloqueada com o alcatrão ou outros produtos de decomposição. Neste caso, é necessária uma ativação para aumentar a área e o volume destes microporos. Esta extensão é importante para que o fluido tenha passagem livre e, por isso, um carvão ativado eficiente deve possuir, além de uma grande área superficial, uma boa distribuição de poros. O volume de poros varia consideravelmente com o material adsorvente utilizado e com o processo de ativação empregado que pode ser físico ou químico (Reinoso & Sabio, 1998; Hu et al, 2001).

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente. Dessa forma, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. Com relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrófilos e apolares ou hidrofóbicos. Em geral, os adsorventes polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas.

Já os apolares são empregados para a remoção de espécies menos polares. Normalmente a presença de grupos ácidos (postulados como carboxílicos, lactônicos e fenólicos) na superfície dos carvões confere um caráter polar e os grupos básicos (postulados como pirônicos e cromenos) um caráter menos polar (Bansal & Goyal, 2005; Brandão, 2006).

Apesar dos grupos lactônicos serem postulados na titulação de Boehm como ácidos, na realidade se refere a ésteres orgânicos formados a partir da reação de um grupo OH (hidroxila) de uma molécula com um grupo COOH (carboxila) de outra. O nome é proveniente dos lactídeos, substâncias formadas através da desidratação do ácido láctico. O controle dos tamanhos dos poros e

sua respectiva distribuição dentro da matriz de carbono, juntamente com a sua composição química da superfície interna, leva a uma produção de uma ampla gama de adsorventes que permitem uma grande diversidade na seletividade dos adsorvatos (Crittenden & Thomas, 1998).

3.4.5.2. Química da superfície

A capacidade de adsorção de um dado carvão ativado também é fortemente influenciada pela natureza química da superfície. Ela é capaz de determinar o seu conteúdo de umidade, propriedades catalíticas e caráter ácido-base, além de ser governada pela quantidade de cinzas e heteroátomos incorporados na matriz carbônica (Guimarães, 2006).

A natureza química da superfície do carvão ativado é mais complexa do que a rede dos poros. Esta propriedade depende de fatores, por exemplo, da fonte de carbono além da forma como o carvão é ativado (Castilla et al, 1995; Do, 1998).

O carvão ativado apresenta em sua estrutura grupos funcionais (principalmente de oxigênio e nitrogênio), átomos de carbono com valência insaturada e, além disso, componentes inorgânicos responsáveis pelas cinzas. Todos eles apresentam um efeito significativo sobre processos de adsorção. Durante o processo de ativação, os grupos funcionais são formados por interação dos radicais livres na superfície do carvão com átomos, como o oxigênio e nitrogênio, que podem ser provenientes do material precursor ou da atmosfera (Rodrigues, 2007).

Durante a pirólise do material precursor, esses heteroátomos, como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, são eliminados na forma de gases voláteis. Em seguida, os produtos residuais elementares, átomos de carbono, são agrupados

em blocos de folhas planas aromáticas conectadas de forma aleatória. Em casos típicos de precursores celulósicos, o material perde pequenas moléculas voláteis, tais como água e dióxido de carbono, junto a uma série de ácidos alifáticos, carbonil, álcoois, etc. em temperatura na faixa de até 600 °C sob atmosfera inerte ou vácuo. Com a remoção dos grupos óxidos da superfície em altas temperaturas, o caráter básico do carvão ativado é enfatizado. A evolução do dióxido de carbono é observada a temperaturas abaixo dos 600 °C e a superfície ácida está fortemente relacionada com a quantidade envolvida desse gás. Acima dessa temperatura de 600 °C, o CO envolvido corresponde aos grupos funcionais básicos na superfície do carvão (Suzuki, 1990; Reinoso & Sabio, 1998).

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

Os átomos de carbono dos extremos de uma lâmina aromática são muito propensos à formação de ligações C-O, C-S, C-Cl, etc. Por ter uma estrutura tão desordenada e os tamanhos dos microcristais tão pequenos, a quantidade de heteroátomos que podem ser incorporados ao carvão é elevada, a ponto de modificar suas propriedades adsorventes (Rodrigues, 2007).

Dessa maneira, quando um sólido tal como um material carbonoso é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície, uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa é originada da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido,

como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, uma vez que pode ter origem nos grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou nas regiões ricas em elétrons, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (Barton et al, 1997; Castilla, 2004).

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

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

Estes tratamentos fixam certa quantidade de complexos de oxigênio na superfície do adsorvente como carboxila, quinonas, fenóis, cetonas, lactonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico. Esse fato contribui para redução do pH até sua estabilização, e aumento da densidade da carga superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básica estão associados à acidez de Lewis, justificado pelo fato de que um aumento no conteúdo de oxigênio no carvão diminui a densidade eletrônica dos planos

basais e conseqüentemente reduz a basicidade da superfície do carvão (Castilla, 2004).

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e grupos carbonílicos na superfície do carvão, contudo a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (Figueiredo et al, 1999).

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

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

Carvões podem ser oxidados por tratamentos térmicos na presença de ar, CO₂ ou oxigênio. A característica da superfície do carvão e do histórico de sua formação, além da sua área superficial, do tratamento oxidativo e da temperatura determinam a natureza e a quantidade dos grupos oxigenados formados pelos tratamentos térmicos (Bansal & Goyal, 2005).

Estudos termogravimétricos revelam que, durante a carbonização de um material lignocelulósico, grupos carboxílicos são os menos refratários dos grupos oxigenados, uma vez que pode ocorrer a sua decomposição como CO₂ a temperaturas na faixa de 100 a 400 °C. Além disso, anidridos carboxílicos e lactonas sofrem decomposição na faixa entre 430 a 660 °C; os outros tipos de

grupos oxigenados (fenólicos, éteres, carbonílicos e quinônicos) são decompostos termicamente como CO ou CO₂ a temperaturas superiores a 600 °C, sendo as mais estáveis termicamente, as estruturas pironas (decompõem em 900 a 1200 °C) (Bourke et al, 2007). Com isso, para controlar a natureza ácida ou básica do carvão ativado produzido, com exceção das propriedades intrínsecas do material precursor, a temperatura e as taxas de aquecimento devem ser cuidadosamente controladas no processo de carbonização e ativação (Oliveira et al, 2008).

Capítulo 4: CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização físico-química dos carvões ativados foi realizada com o objetivo de correlacionar algumas dessas características com a capacidade máxima de adsorção de cada um deles.

4.1. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

O sabugo de milho já triturado foi cedido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) – Sete Lagoas, MG. Para a produção dos carvões, a metodologia foi baseada no estudo de *Beker et al 2010*. Foram produzidos dois tipos de carvão: um por meio de ativação ácida (CA-1) e outro por ativação básica (CA-2).

No caso do carvão CA-1, foram adicionados 25 mL de ácido fosfórico 85% a uma massa de 25 g de sabugo (1 g material precursor/1 mL agente de ativação). Após homogeneização durante 3 minutos, a mistura foi disposta em cadinhos de porcelana e, em seguida, colocada em um forno tipo mufla a 500 °C por 2 horas, sob atmosfera de nitrogênio, com o objetivo de impedir a formação de cinzas, a uma vazão de 500 mL/min. Após resfriamento, o carvão ativado foi lavado com solução 1M de hidróxido de sódio e com água destilada aquecida a 60 °C até a neutralização do pH. Em seguida, o carvão ativado foi direcionado para uma estufa a 110 °C por 12h e macerado até uma faixa granulométrica entre 20 e 100 mesh (peneiras com abertura entre 0,841 e 0,149 mm, respectivamente).

No caso do CA-2, foram adicionados 25 mL de solução 0,1M de hidróxido de potássio a uma massa de 25 g de sabugo de milho. Após homogeneização durante 3 minutos, a mistura foi disposta em cadinhos de porcelana e, em seguida, colocada em um forno tipo mufla a 400 °C por 30 minutos, sob

atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 500 mL/min. Após resfriamento, o carvão ativado foi lavado com solução 0,1M de ácido clorídrico e com água destilada até a neutralização do pH. Em seguida, o carvão ativado foi direcionado para uma estufa a 110 °C por 12h e macerado até uma faixa granulométrica entre 20 e 100 mesh, semelhantemente ao carvão CA-1.

Para ambos os casos, o tempo e a temperatura de carbonização foram ajustados empiricamente até que fosse obtido o maior grau de carbonização possível, sem haver formação de cinzas. No caso do carvão CA-2, tanto o tempo quanto a temperatura foram inferiores ao do carvão CA-1 uma vez que o agente de ativação básico se mostrou mais agressivo ao material precursor. Dessa forma, foi necessária uma condição de carbonização mais branda. A figura 10 mostra o fluxograma da produção dos carvões CA-1 e CA-2.

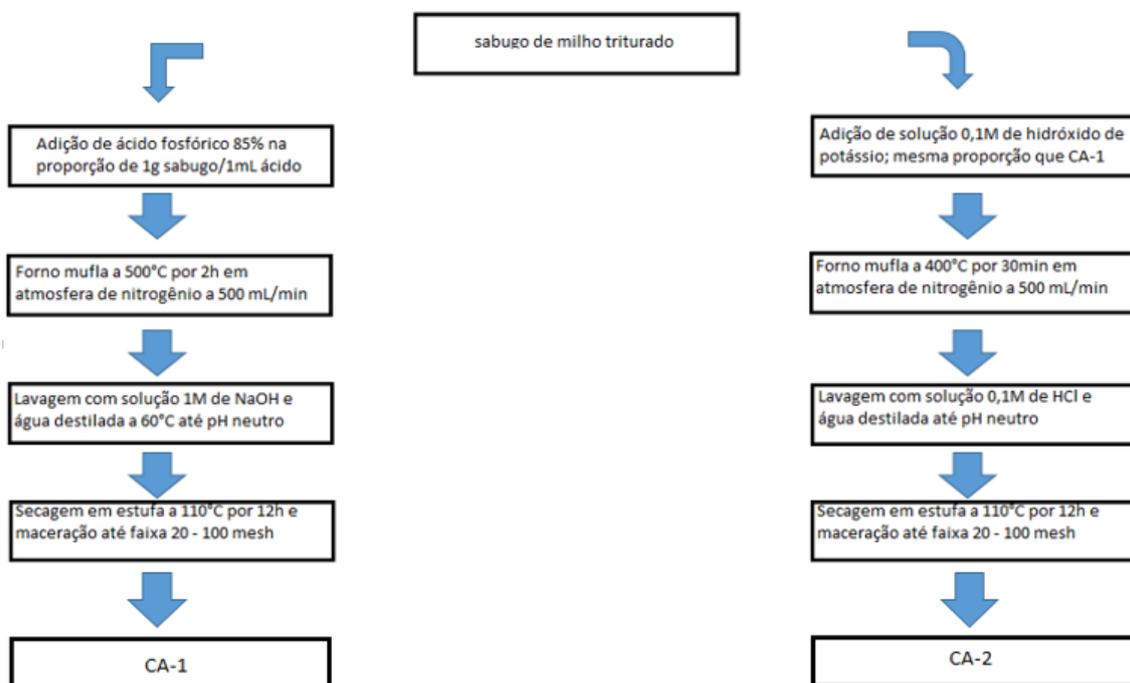


Figura 10: Fluxograma de produção dos carvões CA-1 e CA-2.

4.2. MÉTODO DE BOEHM

O método de Boehm envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do carvão ativado com bases de forças diferentes, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por solução ácida (Guimarães, 2006). Este método baseia-se no uso de reações da química orgânica para caracterização dos oxigênios quimissorvidos na superfície do carvão ativado, como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas. Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com NaHCO_3 ; ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com Na_2CO_3 e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por NaOH . O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se HCl (Boehm, 1994; Guillarduci et al, 2006).

Na prática, os carvões ativados são agitados durante 24 horas com quantidade conhecida de cada base e o excesso é determinado por titulação ácido-base por retorno (boehm, 1994). O método de Boehm fornece informações qualitativa e quantitativa sobre a superfície do carvão. Entretanto, as informações sobre os grupos ácidos são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas, e ácidos carboxílicos, ignorando outros grupos presentes como, por exemplo, cetonas, éteres, aldeídos, pironas, assim como outros grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (Salame & Baandorz, 2003).

Os métodos para determinação dos grupos funcionais encontrados na superfície dos adsorventes incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises termogravimétricas (TGA), espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), entre outros (Boehm, 2002; Guimarães, 2006; Wang et al, 2007).

4.2.1. Materiais e métodos

O método de Boehm envolve a neutralização seletiva dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado por titulações com bases de forças diferentes quando são ácidos e com solução ácida quando são básicos (Guimarães, 2006). Os ácidos carboxílicos são neutralizados pela reação com NaHCO_3 ; os ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com Na_2CO_3 e todos esses grupos, incluindo os fenóis, podem ser neutralizados por NaOH . O número de sítios com caráter básico pode ser avaliado utilizando-se HCl (Boehm, 1994; Guillarduci et al, 2006).

Soluções padrões de: HCl 0,1M, NaOH 0,1M, NaHCO_3 0,1M e Na_2CO_3 0,05M foram preparadas e padronizadas a fim de se obter a concentração molar real de cada uma delas. Em frascos de 250 mL contendo um grama de amostra, foram adicionados 50 mL de cada solução padrão separadamente. Os frascos foram saturados e lacrados com atmosfera de N_2 . Os procedimentos foram feitos em triplicata com um branco correspondente, tomando-se 25 mL de cada solução padrão sem adição de carvão ativado. Os frascos foram mantidos sob rotação a 100 rpm por 24 horas em uma mesa agitadora a temperatura ambiente.

4.2.1.1. Determinação dos grupos básicos

Após a filtração da mistura contendo HCl 0,1M e a amostra, foram coletados 25 mL do filtrado, que foram titulados com solução de NaOH 0,1M, usando-se o indicador fenolftaleína. Foi feita uma prova em branco, em duplicata, tomando-se os 25 mL da solução padrão de HCl 0,1M, sem a adição da amostra, e titulando-se com a solução padrão de NaOH 0,1M da mesma forma anterior. A quantidade de grupos básicos (Q_B), em mol/g, foi determinada pela equação 10:

$$Q_B (\text{mol} / \text{g}) = \frac{|V_b - (V_{am} - V_{al})| M.V_e}{V_{al}.m} \quad \text{equação (10)}$$

em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra subtraído do volume da alíquota (mL); V_b é o volume gasto para titular o branco (mL); M é a concentração real da solução de NaOH (M); V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m_a é a massa da amostra (g).

4.2.1.2. Determinação dos grupos ácidos

Para a determinação dos grupos ácidos, foram coletados 25 mL do filtrado de cada mistura contendo as soluções padrões: NaOH 0,1M, NaHCO₃ 0,1M e Na₂CO₃ 0,05 M e adicionados, a cada uma delas, 40mL de solução de HCl 0,1M. A solução foi levada a aquecimento para eliminação do ácido carbônico formado e em seguida resfriada à temperatura ambiente para que fosse titulada com solução de NaOH 0,1M usando-se a fenolftaleína como indicador. Um branco de cada solução básica foi preparado em duplicata e titulado da mesma forma. A quantidade de grupos carboxílicos (Q_C), éster lactônicos (Q_L) e fenólicos (Q_F) é dada pelas equações 11, 12 e 13:

$$Q_C (mol / g) = \frac{|V_b - (V_{al} - V_{am})| \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad \text{equação (11)}$$

$$Q_L (mol / g) = \frac{|V_b - (V_{al} - V_{am})| \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_C \quad \text{equação (12)}$$

$$Q_F (mol / g) = \frac{|V_b - (V_{al} - V_{am})| \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_L \quad \text{equação (13)}$$

em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b é o volume gasto para titular o branco (mL); M é a concentração real da solução de NaOH; V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g).

Segundo Boehm (1994), o número de grupos ácidos é determinado a partir da consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxila, lactonas e fenólicos; Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e NaHCO₃ neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos é determinado pela quantidade de HCl que reage com a amostra.

4.2.2. Análise dos resultados

A titulação de Boehm foi realizada com o objetivo de confirmar os grupos funcionais dos CA's produzidos, assim como quantificá-los. Os resultados obtidos para o carvão CA-1 são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Quantificação aproximada de alguns grupos funcionais na superfície do carvão CA-1.

Titulação de Boehm		mmol/g	%
Grupos Ácidos	Fenólicos	2,926 ± 0,013	38,36 ± 0,24
	Carboxílicos	2,123 ± 0,017	27,84 ± 0,27
	Lactônicos	2,305 ± 0,025	30,22 ± 0,27
Grupos Básicos		0,273 ± 0,018	3,58 ± 0,23

Foi verificado que os grupos funcionais presentes em maior quantidade na superfície do carvão eram os ácidos, sendo 96,42 ± 0,23% para o carvão CA-1. A relação, em ordem decrescente, dos teores dos grupos ácidos foi de Fenólicos > Lactônicos > Carboxílicos.

Vale ressaltar que os grupos classificados em ácidos na titulação de Boehm se devem a susceptibilidade desses em reagir com bases fortes como NaOH e não pela definição de Bronsted. A predominância de compostos fenólicos e grupos superficiais carboxílicos e lactônicos também foi relatada para outros adsorventes preparados com H₃PO₄ (Reffas et al, 2010; Alves et al, 2013), a temperaturas baixas de ativação (350 a 500 °C). De acordo com estudos

realizados por FRANCA et al. (2010), a degradação térmica dos grupos ácidos deve começar em temperaturas um pouco acima de 500 °C.

A tabela 7 mostra os resultados obtidos para o carvão CA-2.

Tabela 7: Quantificação aproximada de alguns grupos funcionais na superfície do carvão CA-2.

Titulação de Boehm		mmol/g	%
Grupos Ácidos	Fenólicos	0,771 ± 0,016	16,18 ± 0,02
	Carboxílicos	0,110 ± 0,012	2,32 ± 0,21
	Lactônicos	0,451 ± 0,031	9,48 ± 0,46
Grupos Básicos		3,429 ± 0,039	72,02 ± 0,66

Como era de se esperar, foi verificado que os grupos funcionais presentes em maior quantidade na superfície do carvão eram os básicos, correspondendo a 72,02 ± 0,66% para o carvão CA-2. A relação, em ordem decrescente, dos teores dos grupos ácidos foi de Fenólicos > Lactônicos > Carboxílicos, assim como observado para o carvão CA-1. Esse aspecto deve favorecer alguma adsorção de grupos fenólicos na superfície do carvão CA-2. Um resultado semelhante foi observado em Demiral et al (2008), em que foi produzido um carvão ativado a partir de bagaço de avelã, utilizando-se hidróxido de potássio como agente de ativação.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho é o método espectroscópico mais comumente utilizado e disseminado por várias razões: rapidez, sensibilidade, facilidade de manipulação e possibilidade de análise de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. A energia de infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm⁻¹. Essa região é dividida em infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR), e infravermelho distante (FIR), sendo que as duas primeiras regiões são as mais utilizadas. O formato padrão de um espectro de IR, de

acordo com a IUPAC, é transmitância (% T) *versus* número de onda ν (cm^{-1}) (Hof 2003).

A região do IR compreende vibrações fundamentais de átomos ligados. Sempre que esses átomos ligados absorvem energia e vibram, eles exibem bandas no espectro. Os movimentos vibracionais se dividem em estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos alteram o comprimento das ligações e podem ser simétricos (*vs*), quando duas ligações entre três átomos sempre apresentam o mesmo tamanho, e assimétricos (*vas*), quando uma ligação se torna mais curta enquanto a outra se alonga. As deformações angulares (δ) resultam da variação no ângulo das ligações, e podem ocorrer no plano (tesoura, balanço) ou fora do plano (sacudida, torção), alterando apenas sua referência em relação aos eixos cartesianos (Barbosa, 2008).

As características de um espectro de IR (número das bandas de absorção, suas intensidades e suas formas) estão diretamente relacionadas com a estrutura molecular de um composto individual, é uma propriedade física exclusiva desse composto, como a sua impressão digital molecular (Hof, 2003).

4.3.1. Espectroscopia no infravermelho médio

O infravermelho médio compreende a região de 4000 cm^{-1} ($2,5 \mu\text{m}$) a 400 cm^{-1} ($25 \mu\text{m}$) do espectro, que pode ser dividido em três regiões. A primeira de 4000 a 1400 cm^{-1} abrange vibrações de alongamento entre átomos de baixo peso molecular (menor que 20 g/mol), como O–H, N–H, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}\equiv\text{N}$ e $\text{C}=\text{O}$. A segunda região, de 1400 a 900 cm^{-1} , é comumente chamada de região de *fingerprint* pela grande quantidade de bandas características de ligações simples ou grupamentos químicos muito específicos. Entre as ligações encontram-se: C–H, C–O, C–N e P–O (Sablinskas et al, 2003; Wang et al, 2007). A terceira região,

de 900 a 400 cm^{-1} , é caracterizada por vibrações de dobramento entre os átomos de C – H de compostos aromáticos. A ausência de vibrações entre 900 a 650 cm^{-1} é um indicativo de que o composto analisado não apresenta anéis aromáticos. Moléculas contendo átomos da família dos halogênios também contribuem nesta região (Sablinskas et al, 2003).

Quanto à instrumentação, existem dois tipos de espectrômetros utilizados no MIR: dispersivo e por Transformada de Fourier (FT), sendo o último mais utilizado (Sablinskas et al, 2003).

A espectroscopia por FTIR pode ser utilizada na região do visível, ultravioleta e infravermelho, com especial importância no último. O seu diferencial é que, como não se usam monocromadores, todos os comprimentos de onda são medidos simultaneamente, enquanto que nos espectrômetros dispersivos, são medidos consecutivamente. Isso faz com que as análises por FTIR sejam muito rápidas e apresentem alta resolução ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$). O centro do FTIR é o interferômetro, sendo o de Michelson o fundamental. Ele é constituído, basicamente, por um refletor e dois espelhos planos, sendo um fixo e outro móvel. Os refletores mais comuns são feitos de KBr e devem ter uma refletividade de 50% e nenhuma absorção ao longo da faixa de uso (Sablinskas et al, 2003; Hollas, 2004).

A espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é frequentemente utilizada na identificação de grupos funcionais de carvão ativado. A atribuição das bandas é baseada no trabalho que é feito com os compostos orgânicos, mas existem divergências nas conclusões. A dificuldade deve-se ao fato de que cada grupo origina várias bandas com diferentes valores

de número de onda, portanto, cada banda pode incluir contribuição de vários grupos (Guimarães, 2006).

4.3.2. Materiais e métodos

A caracterização química dos adsorventes foi detectada por espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-100, Shimadzu) em número de onda na faixa de $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, antes e após a adsorção do fenol.

4.3.3. Análise dos resultados

Os tipos de matérias-primas, tratamentos térmicos e os processos de ativação são os principais fatores que determinam os grupos funcionais em CA's. A composição dos grupos funcionais foi avaliada antes e após adsorção do fenol, através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier–FTIR como pode ser observado pelo gráfico 1.

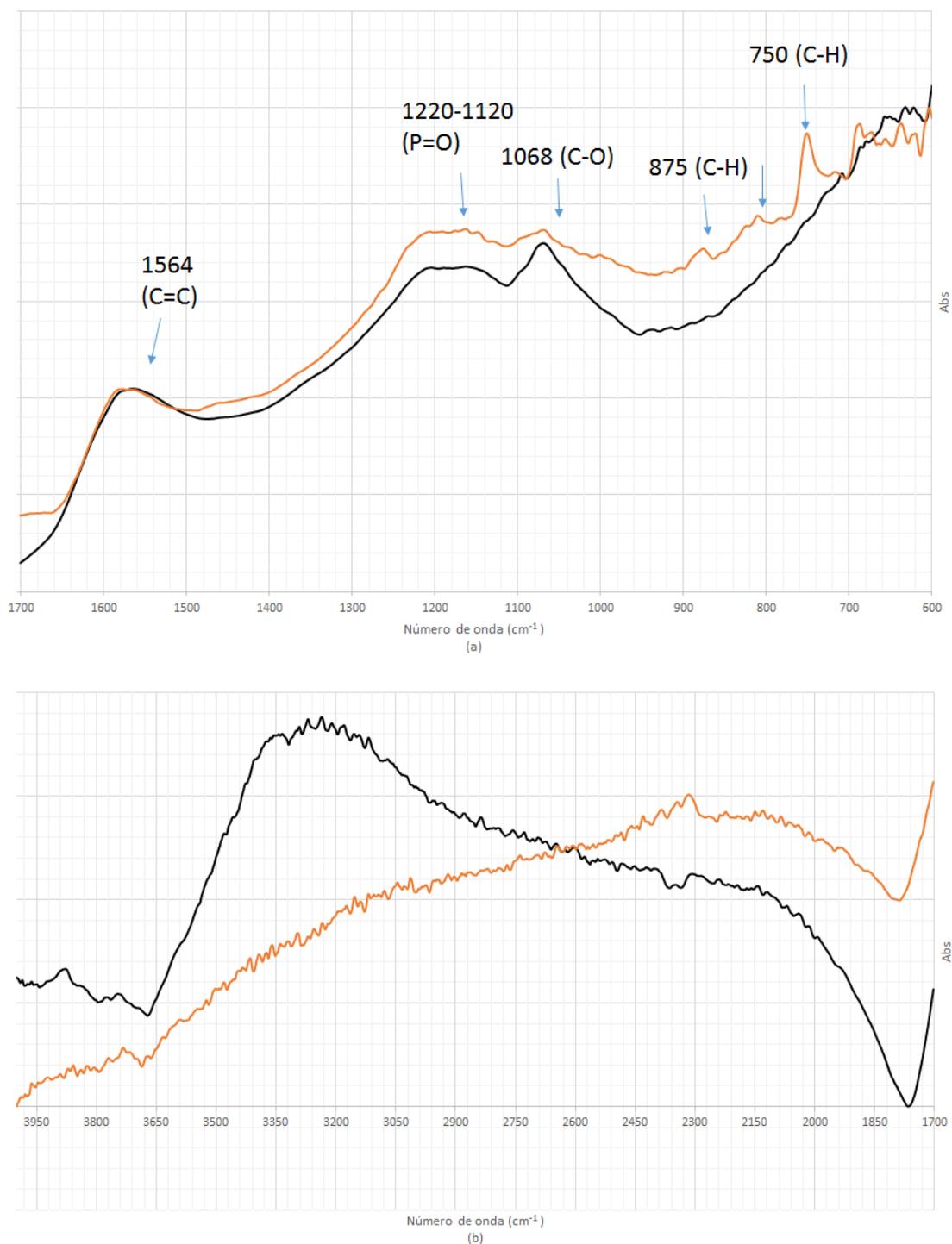


Gráfico 1: Espectros no infravermelho do CA-1 antes (linha preta) e após adsorção do fenol (linha vermelha); Parte (a) mostra faixa 600-1700 cm^{-1} , parte (b) mostra faixa 1700-400 cm^{-1} .

A larga banda observada na faixa de 3600 a 3000 cm^{-1} (parte b) pode ser atribuída às vibrações de grupos hidroxílicos e/ou à água adsorvida (Kaouah et al, 2013). Quando os grupos hidroxílicos se referem à álcoois e fenóis, também

se verifica a presença de bandas de estiramento C-O na faixa de 1360 a 1000 cm^{-1} (parte a) (Guilarduci et al, 2006), como observado no comprimento de onda em 1068 cm^{-1} , o que sugere a presença de grupos funcionais fenólicos. Entretanto, após o processo de adsorção do fenol, a banda larga na faixa de 3600 a 3000 cm^{-1} (parte b) desapareceu, sendo a interação da molécula de fenol com esse grupo funcional a justificativa mais provável, uma vez que o pico característico em 1068 cm^{-1} também perdeu sua intensidade, indicando associação com outro componente.

A banda observada em 1691 cm^{-1} (parte a) corresponde às vibrações do grupo carbonila C=O que podem aparecer ou não nos espectros devido à sobreposição de bandas referentes a C=C de estruturas aromáticas localizada em 1564 cm^{-1} (Kaouah et al, 2013; Hadouna et al, 2013). As bandas do estiramento C=C indicativas de estruturas aromáticas nessa região não sofreram grandes alterações após o processo adsorativo. Esse fato pode estar correlacionado à presença dessa dupla ligação entre carbonos também no anel benzeno do fenol adsorvido.

As bandas que aparecem em 1220-1120 cm^{-1} são características em carvões ativados com ácido fosfórico por estarem associadas às vibrações de estiramento P=O, P-O-C e P=OOH incorporadas por ligações de hidrogênio (Wang et al, 2011; Hadouna et al, 2013). Se o processo for predominantemente físico, as interações entre as moléculas de fenol e formação de multicamadas se torna mais evidenciada, na caracterização por infravermelho, pelo surgimento e aumento da intensidade dos picos característicos de estruturas aromáticas. Bandas localizadas na região abaixo de 900 cm^{-1} são características de

vibrações de dobramento entre os átomos de C-H de compostos aromáticos (Sablinskas, 2003).

A hidrofobicidade e interações organofílicas são alguns dos mecanismos de adsorção de compostos aromáticos (Perez et al, 2011). Quando o fenol está predominantemente na forma molecular, o mecanismo mais provável é baseado nas interações π - π de dispersão entre o anel aromático do fenol e os elétrons π deslocados presentes na estrutura aromática do adsorvente (Nabais et al, 2009). Porém outro mecanismo provável de adsorção do fenol seria por ligações de hidrogênio com o grupamento fosfato (Alves et al, 2013) e interações intermoleculares mais fracas. Assim, a presença dos grupos funcionais presentes nos materiais lignocelulósicos utilizados, o aumento da hidrofobicidade do precursor após carbonização, a incorporação de novos grupos funcionais pelo processo de ativação e da área superficial pela formação de micro e mesoporos podem contribuir para o aumento da capacidade de adsorção dos carvões ativados pelo fenol durante o processo.

O gráfico 2 mostra a comparação entre os espectros dos carvões CA-1 e CA-2.

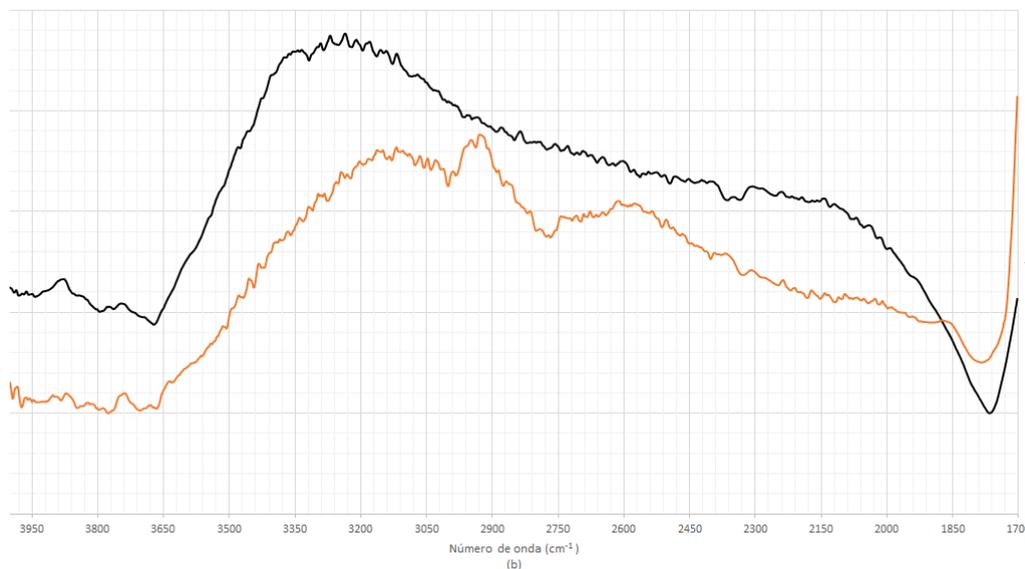
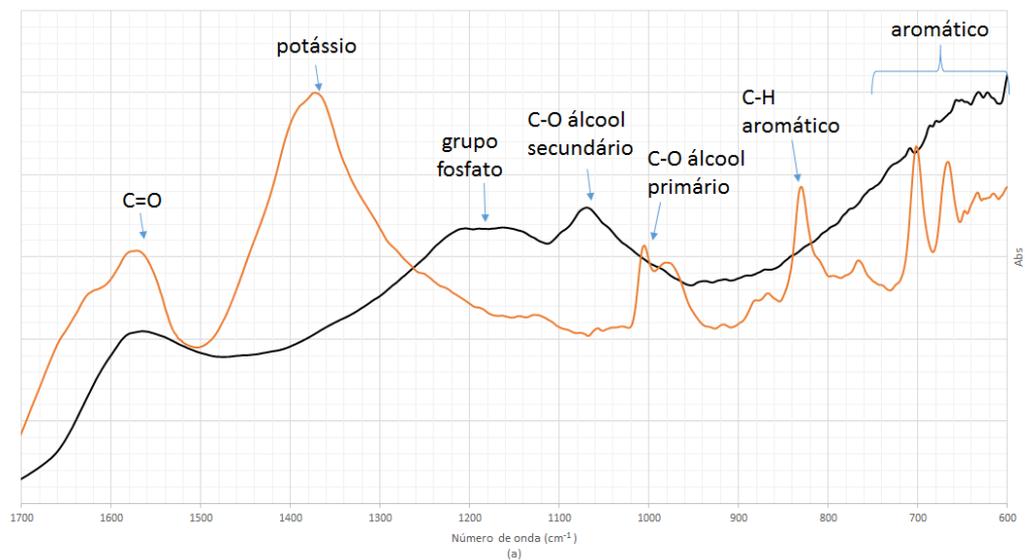


Gráfico 2: Comparação entre os espectros na região do infravermelho do carvão CA-1 (linha preta) e do carvão CA-2 (linha vermelha); Parte (a) mostra faixa 600-1700 cm^{-1} , parte (b) mostra faixa 1700-400 cm^{-1} .

Para o carvão CA-2, é observado na região de 1400-1300 cm^{-1} (parte a) uma banda delgada indicadora de potássio associado à superfície, sugerindo que o potássio do agente de ativação foi agregado ao carvão. A banda na região de 1700-1500 cm^{-1} (parte a) indica a presença de ligação C=O de ácidos carboxílicos insaturados e aromáticos. As bandas na região 800-600 cm^{-1} (parte a) são características de estiramentos C-H aromáticos. E, finalmente, a banda

na região 1050-900 cm^{-1} (parte a) é característica de vibrações de estiramentos C-O de grupos álcoois primários.

Com base nos resultados obtidos na análise de infravermelho dos carvões produzidos, é possível perceber que existem mais interações entre o fenol e o carvão CA-1 do que com o carvão CA-2, sugerindo uma capacidade de adsorção mais elevada do primeiro carvão. Tal aspecto foi confirmado pelos respectivos desempenhos nos processos de adsorção em batelada e em leito fixo, a serem apresentados nos capítulos seguintes.

4.4. NÚMERO DE IODO

O número de iodo consiste em um indicador relativo da porosidade de um carvão ativado. Ele não proporciona necessariamente uma medida da capacidade de adsorção do carvão ativado em adsorver outras espécies. O número de iodo é definido pela norma ABNT NBR 12073:1991 como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,02 mol/L (Loureiro, 2012). Esse parâmetro é diretamente proporcional à porosidade e área superficial específica. O número de iodo pode ser usado como uma aproximação da área superficial e microporosidade com considerável precisão (Qiu & Guo, 2010).

Segundo a ABNT NBR 11834:1991, o limite mínimo do número de iodo para carvões ativados utilizados em estações de tratamento é de 600 mg/g e de acordo com a AWWA (American Water Works Association), o padrão para medida do número de iodo não deve ser inferior a 500 mg/g de carvão, para uma considerável capacidade adsortiva do CA (Loureiro, 2012). Industrialmente e em vários setores de produção, o número de iodo é utilizado como indicador padrão da capacidade de adsorção para diversas espécies químicas (Medeiros, 2001).

A adsorção de iodo foi determinada utilizando a titulação volumétrica de tiosulfato de sódio (ASTM, 2006). Tal técnica consiste em uma avaliação da quantidade de microporos do carvão ativado (0 a 20 angstroms ou até 2nm) pela adsorção de iodo a partir da solução. É equivalente à área superficial do carvão entre 900 e 1100 m²/g (Elliott, 1989; Saka, 2012).

4.4.1. Materiais e métodos

O número de iodo é definido pela AWWA B 600-78 (1978) como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,02 mol/L.

A determinação do número de iodo foi realizada em triplicata e foi adaptada da norma AWWA B 600-78 (1978) acrescida de algumas alterações. O método descrito por esta norma baseia-se na obtenção da quantidade em miligramas de iodo adsorvido por 1,0 g de carvão ativado, quando a concentração do filtrado residual é 0,02 N.

O carvão foi previamente seco em estufa a 130 °C por 3 horas e, em seguida, resfriado em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, foram pesados 1,5 g do carvão, de acordo com dados obtidos em análises preliminares, e adicionados separadamente em béqueres de 250 mL, juntamente com 10 mL de ácido clorídrico 5%.

Os erlenmeyers destampados foram colocados sobre uma chapa aquecida por 30 segundos em ebulição. Após esse período, foram retirados, tampados e resfriados à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se 100 mL de solução de iodo 0,1 N em cada um deles que foram conduzidos a mesa agitadora a 100 rpm por 12 horas até atingirem o equilíbrio e cuja concentração

da solução atingisse a faixa de 0,008-0,0334 N. O conteúdo dos erlenmeyers foi, então, filtrado com papel qualitativo de 18,5 cm de diâmetro.

Os primeiros 30 mL de cada filtrado foram rejeitados e foram retirados 50 mL do conteúdo restante, previamente homogeneizado, para serem titulados separadamente com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até atingirem uma coloração levemente amarelada. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido 0,5% em cada erlenmeyers e continuou-se a titulação até que a coloração ficasse incolor.

Finalmente anotou-se o volume total, em mL, de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação ($V_{titulado}$) e realizaram-se os cálculos de acordo com a equação 14:

$$I_n = \frac{(126,93 N_{o_{iodo}} V_{o_{iodo}}) - (248,47 N_{r_{iodo}} V_{r_{iodo}})}{m} f_c \quad \text{equação (14)}$$

sendo I_n o número de iodo adsorvido (mg/g); 126,93 a massa atômica do iodo; $N_{o_{iodo}}$ a normalidade inicial da solução de iodo; $V_{o_{iodo}}$ o volume inicial da solução de iodo; 248,47 a massa atômica do tiosulfato penta hidratado; $N_{r_{iodo}}$ a normalidade do resíduo da solução de iodo ao final do processo; $V_{r_{odo}}$ o volume do resíduo retirado para titulação, m a massa do carvão utilizada na adsorção do iodo e f_c o fator de correção dado de acordo com a normalidade final da solução, caso a mesma não seja exatamente 0,02 N.

A normalidade da solução de iodo ao final do processo foi calculada pela equação 15:

$$N_{r_{iodo}} = \frac{(N_{o_{tiosulfato}} V_{titulado})}{V_{r_{iodo}}} \quad \text{equação (15)}$$

em que $N_{o_{tiosulfato}}$ corresponde normalidade inicial da solução de tiosulfato de sódio utilizada para titulação.

4.4.2. Análise dos resultados

Os carvões ativados para serem comercializados devem estar de acordo com os parâmetros estabelecidos conforme normas do consumidor. No Brasil, as exigências estabelecidas quanto às características desse tipo de adsorvente se encontram na EB-2133 (ABNT, 1991). Para o número de iodo existe um limite mínimo de 600 mg de iodo/ g de carvão. Seguindo a metodologia adotada, o CA-1 produzido obteve um valor médio de $640,59 \pm 2,02$ mg/g, permanecendo de acordo com a norma estabelecida. Já o CA-2 obteve um valor médio de $469,76 \pm 0,74$ mg/g, não permanecendo de acordo com a norma.

O número de iodo é um indicador relativo da porosidade em um carvão ativado. Ele não proporciona necessariamente uma medida da capacidade do carvão em adsorver outras espécies. O número de iodo é definido por (Boehm, 1994) como sendo a quantidade de iodo adsorvido em mg por g de carvão quando a concentração de iodo total no equilíbrio é de 0,02 mol/L.

Segundo a ABNT NBR 11834:1991, o limite mínimo do número de iodo para carvões ativados em pó utilizados em estações de tratamento de água é de 600 mg/g e de acordo com a AWWA o padrão para a medida do número de iodo, para uma boa capacidade adsortiva do CA, não deve ser menor que 500 mg/g de carvão.

A tabela 8 mostra uma comparação entre os números de iodo dos carvões produzidos no presente trabalho e alguns carvões encontrados na literatura. É possível observar que os carvões CA-2 e de Qiu & Guo (2010) apresentaram os menores valores para o número de iodo. O carvão CA-1 apresentou um número de iodo relativamente próximo ao do carvão obtido por Xiao et al (2012), ambos acima do mínimo de 600 mg/g.

Loredo et al (2013) com carvão ativado a partir de cascas de cevada apresentou um número de iodo expressivo, sugerindo que o material precursor apresentou uma boa reação ao tratamento químico, proporcionando a formação de uma considerável área superficial. Saka (2012), com carvão ativado a partir da casca de castanha, apresentou o maior número de iodo, sugerindo que o agente de ativação favoreceu a formação de uma expressiva área superficial – provavelmente, o material precursor já apresentaria uma área superficial maior que a do sabugo de milho.

Tabela 8: Comparação entre os números de iodo dos carvões produzidos no presente trabalho e alguns carvões da literatura.

Referências	Número de iodo (mg/g)
CA-1 (presente trabalho)	640,59 ± 2,02
CA-2 (presente trabalho)	469,76 ± 0,74
Saka (2012)	1209
Loredo et al (2013)	901,86
Xiao et al (2012)	732,74
Qiu & Guo (2010)	454

4.5. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

De maneira geral, a capacidade de adsorção de soluto pode ser aumentada ou reduzida dependendo do valor inicial do pH da solução. Este corresponde a um dos fatores responsáveis por controlar o processo de adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, uma vez que é responsável por determinar as interações eletrostáticas. O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), ponto no qual o balanço de carga da superfície do adsorvente é igual a zero, pode descrever tal efeito do pH. O aumento do valor do pH da solução proporciona o aumento do número de grupos hidroxílicos e sendo assim, eleva-se a quantidade de sítios com cargas negativas, ampliando a atração entre compostos de carga positiva, cátions, e a superfície do adsorvente.

O pH_{PCZ} pode ser utilizado como um medidor da capacidade da superfície se tornar carregada positiva ou negativamente. O pH da solução circundante controla tal aspecto. Quando o pH da solução for menor que o pH_{PCZ} , o adsorvente reage como uma superfície positiva e, quando o pH da solução for maior que o pH_{PCZ} , o adsorvente reage como uma superfície negativa. Dessa forma, os carvões ácidos têm um pH_{PCZ} menor que sete, enquanto que os básicos têm um pH_{PCZ} maior que sete (CASTILLA, 2004; TREYBAL, 1968).

4.5.1. Materiais e métodos

A determinação do pH_{PCZ} foi realizada por titulação em massa, com base no procedimento descrito por Valdes *et al.* (2002), levando em conta algumas adaptações propostas por Oliveira *et al.* (2008a). Com isso, o pH_{PCZ} foi identificado como o ponto de convergência do pH de equilíbrio das soluções avaliadas, em que uma quantidade pré-determinada de material adsorvente é submersa em soluções com pH inicial específico, sob constante agitação por 24 horas.

Foram preparadas três soluções com diferentes valores de pH (pH = 3; 5,5 e 11) pela adição de HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M. Para cada pH inicial, foram adicionadas diferentes massas de adsorventes (0,05 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 3 %, 7 % e 10 % em massa) em sete frascos contendo 20 mL de solução. Os frascos foram agitados de maneira constante, em temperatura ambiente, durante 24 h, até que um valor de pH de equilíbrio fosse alcançado. O pH final de cada solução foi então medido usando um pHmetro digital (Micronal, São Paulo, Brasil) e o pH_{PCZ} foi determinado pela convergência do valor do pH das curvas das massas do adsorvente *versus* o pH.

4.5.2. Análise de resultados

As curvas experimentais para determinação do PCZ dos carvões CA-1 e CA-2 estão representadas nos gráficos 3 e 4, respectivamente.

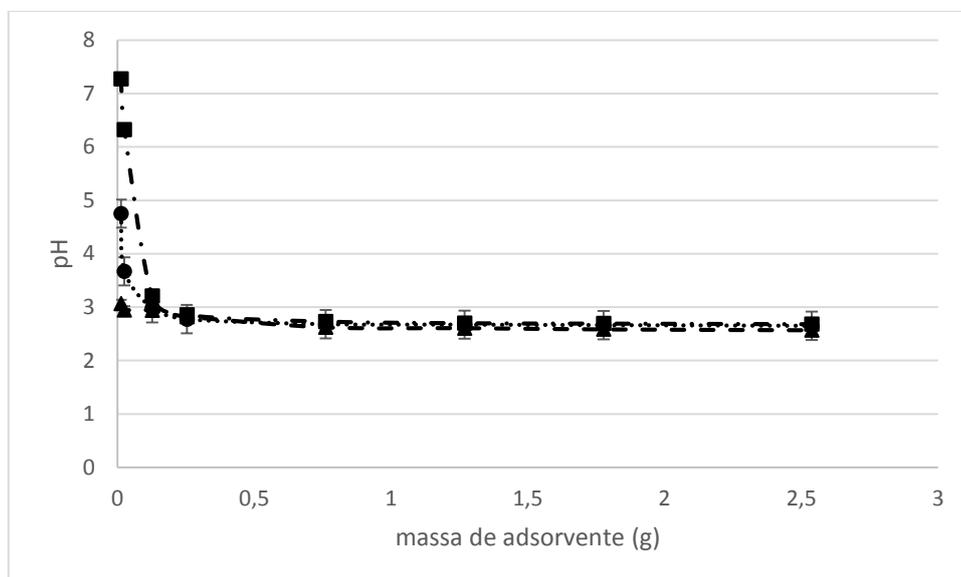


Gráfico 3: Curva experimental do PCZ do carvão CA-1; -▲-: pH = 3; ...●...: pH = 5,5; -■-: pH = 11.

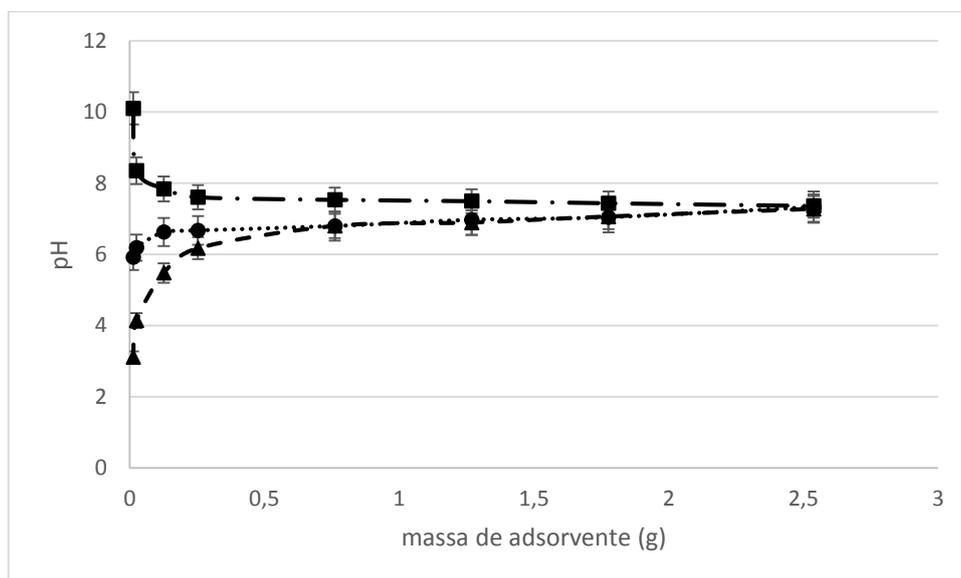


Gráfico 4: Curva experimental de determinação do PCZ do carvão CA-2; -▲-: pH = 3; ...●...: pH = 5,5; -■-: pH = 11.

O gráfico 3 indica que o valor encontrado para o pH_{PCZ} do carvão CA-1 foi de aproximadamente 2,8. Tal aspecto confirma a predominância de grupos

funcionais ácidos na superfície. Em tal valor de pH, as cargas positivas e negativas da superfície do carvão são equivalentes. Ocorrem aumentos sucessivos do número de cargas positivas para valores de pH inferiores ao pH_{PCZ} e predomínio gradativo de cargas negativas para pHs acima do pH_{PCZ} .

O gráfico 4 indica um valor aproximado de 7,2 para o pH_{PCZ} do carvão CA-2, aspecto que confirma a predominância de grupos funcionais básicos na superfície. A predominância de cargas na superfície segue a mesma tendência para o carvão CA-1, conforme o valor de pH da solução circundante.

Beker et al (2010) mostra que quando o pH da solução circundante aumenta, tanto a concentração de fenol ionizado quanto o número de sítios carregados negativamente na superfície adsorvente também aumentam. Dessa forma, existe uma redução na adsorção de fenol com a elevação do pH. Tal aspecto pode ser atribuído à dependência da ionização do fenol com o valor de pH. Em valores de $pH < pH_{PCZ}$, a superfície do carvão é carregada positivamente além de não haver repulsão eletrostática entre o fenol molecular e a superfície adsorvente. Por outro lado, em valores de $pH > pH_{PCZ}$, a superfície tende a permanecer carregada negativamente resultando em um processo de adsorção reduzido em virtude das forças de repulsão entre o íon fenolato e a superfície negativa.

O valor do pK_a do fenol é de 9,89 a 25 °C. A natureza dependente do pH pode ser explicada pelo fato de somente as moléculas de fenol adsorverem efetivamente na superfície adsorvente por meio de interações de van der Waals, enquanto o ânion fenolato não adsorve em virtude de sua natureza hidrofílica (Beker et al, 2010).

De maneira geral, a adsorção do fenol molecular em baixos valores de pH é muito maior do que da forma aniônica em valores de pH mais elevados. Para um pH acima de 9, é possível uma redução do processo de adsorção em virtude do aumento da solubilidade do fenol e da quantidade de íons hidroxila, os quais pode adsorver fisicamente, contribuindo para o aumento da carga negativa da superfície. Por outro lado, a redução do pH pode contribuir positivamente para o processo de adsorção, uma vez que a protonação do fenol em solução e dos grupos funcionais na superfície adsorvente reduzem a repulsão eletrostática, promovendo um maior grau de adsorção (Beker et al, 2010).

Tais efeitos do pH podem ser atribuídos a outros fatores como aumento das forças de repulsão entre as espécies iônicas adsorvidas, aumento das forças de repulsão entre os ânions adsorvidos e os grupos funcionais aniônicos da superfície adsorvente, além da adsorção competitiva entre as hidroxilas e os íons fenolatos (Karimi-Jashni e Narbaitz, 1999; Nevskaja et al, 1997).

Diante desses resultados apresentados, é esperado que o carvão CA-1 apresente um desempenho adsorptivo superior ao do carvão CA-2, aspecto que será confirmado nos três capítulos seguintes.

Capítulo 5: CINÉTICA DE ADSORÇÃO

5.1. MODELOS CINÉTICOS

O termo “cinética” trata das mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo com o tempo. Já a análise de equilíbrio determina o estado para o qual o sistema tende a se deslocar e é fundamental para avaliação da afinidade ou capacidade do adsorvente.

A equação da isoterma para descrição do equilíbrio de adsorção de um componente simples é fundamental para o sucesso da representação da cinética da adsorção (Ding et al, 2002).

A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos de adsorção, investigando a influência do pH da solução, tempo de contato, da temperatura e da massa do adsorvente na taxa de adsorção (Kumar et al, 2005; Mittal, 2006).

O estudo da cinética de adsorção avalia a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma porção líquida interna ou no exterior do sólido adsorvente. A princípio, este mecanismo ocorre em três etapas principais: (i) difusão do adsorvato até a superfície externa do adsorvente, (ii) difusão intraparticular, isto é, a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, através de diversos mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (Jeon & Holl, 2003).

Vários modelos difusivos têm sido propostos com o objetivo de determinar qual destas etapas atua como mecanismo controlador do fenômeno de adsorção (Lagergren, 1898; Ho & Mckay, 2000). Por outro lado, os modelos empregados

com maior frequência, para estabelecer a ordem do processo, são os de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem.

5.1.1. Pseudo primeira ordem

Em geral, a expressão da taxa do modelo irreversível de primeira ordem de LAGERGREN (1898), baseada na capacidade dos sólidos, é expressa pela equação 16:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{equação (16)}$$

Após a integração da equação 13, com as devidas condições de contorno (em $t=0 \rightarrow q=0$; em $t=t \rightarrow q=q$), obtém-se a equação 17:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad \text{equação (17)}$$

Sua forma linearizada é expressa pela equação 18:

$$q_t = - \exp(-K_1.t).q_e + q_e \quad \text{equação (18)}$$

em que q_t (mg/g) é a capacidade de adsorção no tempo t , q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g) e K_1 é a constante de equilíbrio do modelo irreversível de primeira ordem (h^{-1}).

Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, uma vez que é necessário o conhecimento prévio do valor de q_e , além de ser aplicável apenas para estágios iniciais do fenômeno da adsorção (Banat et al, 2007; Chairat et al, 2008).

5.1.2. Pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda-ordem (Ho & Mckay, 1999) é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. Tal modelo é capaz de prever o

comportamento sobre toda a faixa do estudo, além de indicar que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada (Banat et al, 2007; Chairat et al, 2008). Esse modelo pode ser expresso pela equação 19:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{equação (19)}$$

em que K_2 é a constante da velocidade de segunda ordem (g/mg.h). Pela integração da equação 19, e posterior aplicação das condições de contorno: $q_t = 0$ a q_t , $t = 0$ a t , obtém-se a equação 20.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad \text{equação (20)}$$

Sua forma linearizada é expressa pela equação 21:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{equação (21)}$$

A equação 22 corresponde a uma outra forma em que a equação 21 é utilizada:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{equação (22)}$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser determinados pelo intercepto e pela inclinação da reta (obtida pela equação 21), respectivamente. Em oposição, modelo de primeira ordem, o modelo de pseudo segunda ordem é capaz de prever o comportamento de sorção durante todo o tempo do processo (Ho, 2006).

5.1.3. Difusão intrapartícula

Dados da cinética de sorção foram tratados para determinar se a difusão intrapartícula era a taxa de limitação e também para encontrar o parâmetro de difusão intrapartícula (k_i). O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) é caracterizado pela relação entre a sorção e a raiz quadrada do tempo, de acordo com a equação 23:

$$k_i = q_t/t^{0,5} \quad \text{equação (23)}$$

Que pode ser reescrita na forma da equação 24:

$$q_t = K_i \cdot t^{0,5} \quad \text{equação (24)}$$

O valor de k_i pode ser obtido pela inclinação da reta de q_t (mg/g) *versus* $t^{0,5}$.

Anteriormente, vários pesquisadores mostraram que, se esse gráfico representa multilinearidade na sua forma, tal comportamento caracteriza duas ou mais etapas envolvidas na sorção global do processo (Vadivelan & Kumar, 2005). Na verdade, os gráficos são de tipo geral, isto é, curvo na porção inicial e linear na final. A porção inicial curva, talvez possa ser atribuída ao efeito de difusão na camada limite, enquanto a porção final linear pode ser devido ao efeito de difusão intrapartícula (Crank, 1965).

Dessa forma, a inclinação da reta dessa porção linear é definida como um parâmetro (K_i), o qual é característico da taxa de adsorção nessa região, em que a difusão intrapartícula representa um fator controlador no processo (Mohan et al, 2002).

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

No intuito de se estudar a capacidade de adsorção de fenol pelos CA's produzidos, foram preparadas soluções de fenol com concentrações variando de 100 a 500 mg/L (100, 200, 300, 400 e 500 mg/l). Os testes de adsorção em batelada foram realizados em triplicata, de modo que em cada Erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 1,5g de carvão ativado e 150 mL de solução de fenol, mantendo-se uma proporção de 10 g adsorvente / L solução de fenol.

Os erlenmeyers foram posicionados em um agitador MOD 109 Nova Ética e foram mantidos sob agitação de 100 rpm por um período de 24h. Durante esse intervalo, foram coletadas alíquotas de 1 mL cada, em períodos de tempo determinados (2min, 5min, 15min, 30min, 1h, 3h, 6h, 9h, 24h). Esse procedimento foi realizado para todas as concentrações de fenol preparadas. As amostras foram, então, analisadas em um espectrofotômetro UV (CARY bio 100), em comprimento de onda característico do fenol (269 nm) para determinar as respectivas concentrações de fenol que permaneceram em solução (Beker et al, 2010).

5.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Foram obtidas as curvas de concentração adimensional x tempo e de capacidade de adsorção x tempo para todas as condições investigadas, em pH neutro e temperatura ambiente de 25 °C. Apresenta-se no gráfico 5 o comportamento da adsorção utilizando os carvões ativados produzidos. Observou-se que a concentração de fenol diminuiu com o tempo, confirmando a ocorrência do fenômeno de adsorção. Com a redução das inclinações das curvas de concentração com o tempo, pode-se inferir que o fenômeno se aproxima do equilíbrio. Em outras palavras, a força motriz do processo de adsorção diminuiu

com o tempo. Analogamente, a eficiência de adsorção reduziu com o aumento da concentração inicial (Hameed & Rahman, 2008).

Uma vez atingido o equilíbrio, foi observado que o carvão CA-1 adsorveu cerca de 95% do fenol para uma concentração inicial de 100 mg/L, havendo uma redução para cerca de 83% com o aumento da concentração inicial para 500 mg/L. No caso do carvão CA-2, houve adsorção de cerca de 57% para a concentração inicial de 100 mg/L e de cerca de 40% para 500 mg/L, confirmando uma maior eficiência de adsorção do carvão CA-1.

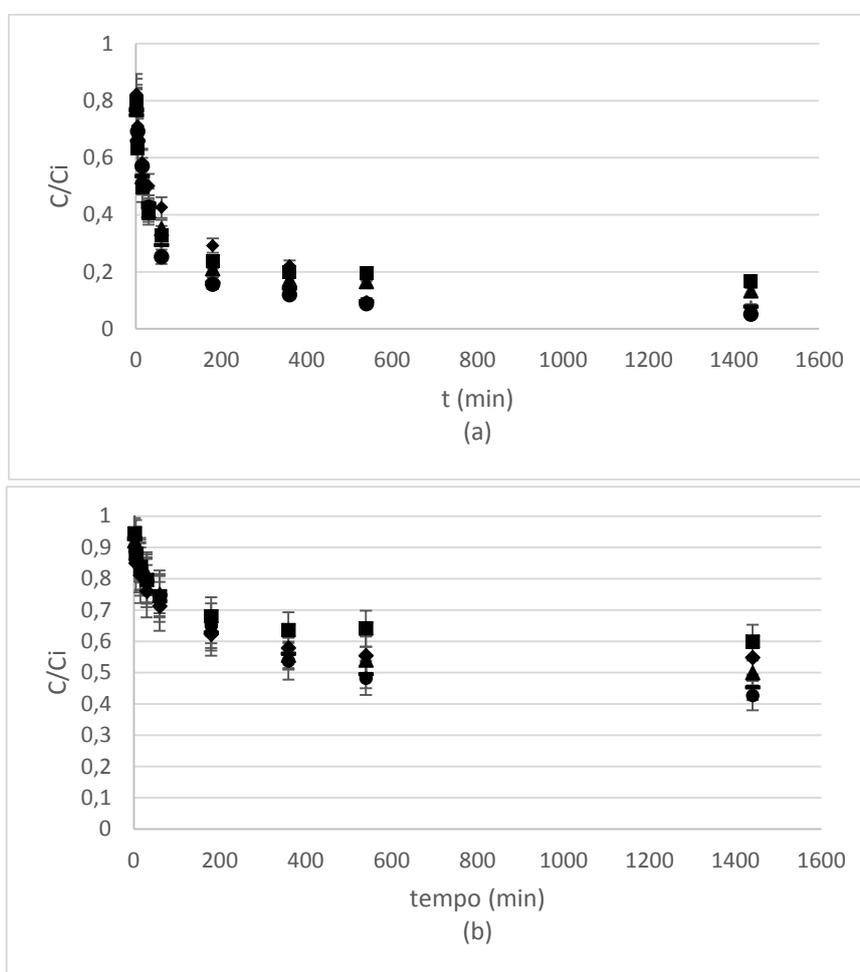


Gráfico 5: Variação da concentração adimensional de fenol em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais (mg/L) (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 100 mg/L; ■ - 200mg/L; ▲ – 300 mg/L; ◆ - 400 mg/L; ■ – 500 mg/L.

Apresenta-se no gráfico 6 a variação das capacidades de adsorção dos carvões em função do tempo. É possível perceber a dependência da capacidade de adsorção com a concentração inicial de fenol para ambos os carvões (Hameed & Rahman, 2008). No caso de CA-1, a capacidade variou de 8,99 para 40,4 mg/g com o aumento das concentrações iniciais de 100 para 500 mg/L. Já no caso de CA-2, a capacidade de adsorção aumentou de 5,43 para 19,02 mg/g, para o mesmo aumento da concentração inicial.

Para ambos os carvões, percebeu-se que a capacidade de adsorção atingiu um equilíbrio após um dado intervalo de tempo, o qual aumentou conforme o aumento da concentração inicial de fenol (Hameed & Rahman, 2008). Foi observado que, no caso de CA-1, um intervalo de 6h foi suficiente para assegurar as condições de equilíbrio para todas as concentrações testadas. Já no caso de CA-2, foi necessário um intervalo de 9h para se alcançar o mesmo equilíbrio. Tais resultados evidenciam que o carvão CA-1 apresenta uma cinética de adsorção mais rápida.

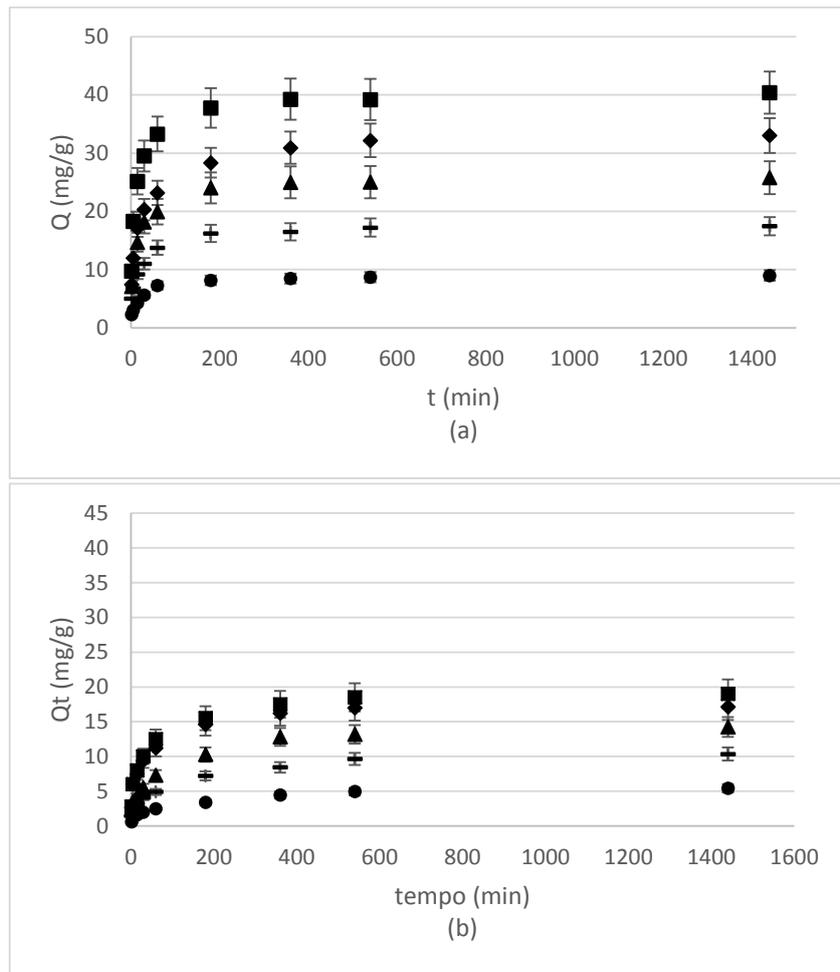


Gráfico 6: Variação da capacidade de adsorção de fenol em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais (mg/L) (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 100 mg/L; ■ - 200mg/L; ▲ – 300 mg/L; ◆ - 400 mg/L; ■ – 500 mg/L.

Os resultados dos parâmetros de cinética para o carvão ativado com ácido fosfórico, CA-1, são mostrados na tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros de cinética do carvão CA-1.

qe (experimental)	Concentração inicial de fenol				
	100	200	300	400	500
	8,991±0,129	17,468±0,181	25,794±0,526	33,031±0,652	40,401±0,545
Pseudo primeira ordem linear					
k ₁	0,0015 ±0,0002	0,0042 ±0,0008	0,0066 ±0,0009	0,0049 ±0,0001	0,0042 ±0,0001
qe (estimado)(mg/g)	3,296 ±0,370	7,45 ±0,62	8,661 ±3,481	11,645 ±1,413	12,011 ±2,141
R ²	0,751 ±0,032	0,634 ±0,077	0,853 ±0,009	0,851 ±0,004	0,875 ±0,072
RMS	0,280 ±0,01	0,267 ±0,002	0,2806 ±0,0038	0,2703 ±0,0039	0,2747 ±0,0155
Pseudo primeira ordem não linear					
k ₁	0,0454 ±0,0021	0,0524 ±0,0006	0,076 ±0,024	0,0488 ±0,0013	0,0872 ±0,0071
qe (estimado)(mg/g)	8,537 ±0,065	16,551 ±0,165	25,189 ±0,988	30,414 ±1,066	37,641 ±1,348
R ²	0,901 ±0,012	0,844 ±0,066	0,972 ±0,059	0,853 ±0,023	0,893 ±0,027
RMS	0,0827 ±0,0036	0,0839 ±0,0017	0,0704 ±0,0149	0,0835 ±0,0112	0,0536 ±0,0069
Pseudo segunda ordem linear					
k ₂	0,0066 ±0,0009	0,0047 ±0,0006	0,00376 ±0,00072	0,00165 ±0,00069	0,0027 ±0,0009
qe (estimado)(mg/g)	9,166 ±0,113	17,881 ±0,210	26,042 ±0,583	33,223 ±0,629	40,323 ±0,545
R ²	0,9998 ±0,0003	0,9997 ±0,0002	0,9999 ±0,0001	0,9999 ±0,0002	0,9999 ±0,0002
RMS	0,0705 ±0,0090	0,0747 ±0,0040	0,0597 ±0,0115	0,0714 ±0,0188	0,0382 ±0,0064
Pseudo segunda ordem não linear					
k ₂	0,0086 ±0,0003	0,00539 ±0,00115	0,00443 ±0,00198	0,00252 ±0,00054	0,00348 ±0,00021
qe (estimado)(mg/g)	8,874 ±0,055	17,101 ±0,226	25,169 ±1,062	31,772 ±1,077	39,36 ±1,54
R ²	0,961 ±0,012	0,941 ±0,039	0,964 ±0,021	0,949 ±0,016	0,981 ±0,033
RMS	0,0552 ±0,0069	0,0538 ±0,0058	0,0399 ±0,0115	0,0515 ±0,0126	0,0315 ±0,0115

O modelo de pseudo primeira ordem não alcançou um ajuste satisfatório: apresentou um baixo valor de R² em relação ao de segunda ordem (relativo à forma da curva, logo, um formato de curva diferente comparado ao experimental), os valores de RMS (relativo à distância entre o valor do ponto experimental e o respectivo valor do ponto no modelo) foram superiores em

todas as concentrações, além de que os valores de q_e foram subestimados quando comparados com os dados experimentais.

Dessa forma, a análise dos valores de RMS e R^2 mostram que o modelo de pseudo segunda ordem descreve satisfatoriamente o processo de adsorção ocorrido, indicando um mecanismo controlado por adsorção química. Neste modelo, a forma não linear apresentou valores mais próximos aos experimentais (menor RMS), apesar de possuir um formato de curva menos parecido com o experimental (menor R^2). É característico dessa forma não linear apresentar um acentuado crescimento inicial (o equilíbrio seria alcançado antes do processo real), acarretando em uma redução do valor de R^2 . A tabela 10 mostra os parâmetros cinéticos calculados para o carvão CA-2.

Tabela 10: Parâmetros de cinética do carvão CA-2.

q _e (experimental)	Concentração inicial de fenol				
	100	200	300	400	500
	5,43±0,11	10,36±0,08	14,23±0,24	17,12±0,72	19,02±0,27
Pseudo primeira ordem linear					
k ₁	0,0029 ±0,0003	0,0037 ±0,0003	0,0026 ±0,0008	0,0031 ±0,0012	0,0028 ±0,0005
q _e (estimado)(mg/g)	3,78 ±0,24	7,26 ±0,46	8,49 ±1,94	7,02 ±0,33	9,60 ±0,98
R ²	0,978 ±0,002	0,992 ±0,005	0,918 ±0,013	0,785 ±0,053	0,931 ±0,005
RMS	0,721 ±0,007	0,695 ±0,008	0,782 ±0,002	0,846 ±0,003	0,743 ±0,006
Pseudo primeira ordem não linear					
k ₁	0,0144 ±0,0019	0,0168 ±0,0064	0,0174 ±0,0027	0,0339 ±0,0030	0,0275 ±0,0030
q _e (estimado)(mg/g)	4,715 ±0,069	9,064 ±0,429	12,819 ±0,498	15,856 ±0,210	17,823 ±0,221
R ²	0,876 ±0,027	0,881 ±0,111	0,886 ±0,073	0,875 ±0,054	0,890 ±0,019
RMS	0,398 ±0,007	0,384 ±0,004	0,383 ±0,008	0,301 ±0,001	0,2988 ±0,0045
Pseudo segunda ordem linear					
k ₂	0,0032 ±0,0001	0,0019 ±0,0004	0,0016 ±0,0001	0,0027 ±0,0007	0,0030 ±0,0004
q _e (estimado)(mg/g)	5,57±0,10	10,59 ±0,15	14,53 ±0,24	17,39 ±0,68	18,92 ±0,20
R ²	0,9951 ±0,0005	0,9965 ±0,0028	0,998 ±0,001	0,9996 ±0,0001	0,997 ±0,001
RMS	0,3311 ±0,0154	0,3265 ±0,0180	0,3187 ±0,0018	0,2182 ±0,0045	0,2219 ±0,0070
Pseudo segunda ordem não linear					
k ₂	0,0036 ±0,0001	0,0022 ±0,0010	0,0017 ±0,0004	0,0032 ±0,0004	0,0029 ±0,0004
q _e (estimado)(mg/g)	5,24 ±0,06	9,98 ±0,60	14,02 ±0,58	16,75 ±0,17	18,49 ±0,16
R ²	0,939 ±0,020	0,940 ±0,040	0,938 ±0,058	0,947 ±0,028	0,950 ±0,009
RMS	0,3263 ±0,0100	0,3185 ±0,0031	0,3223 ±0,0011	0,1978 ±0,0149	0,2019 ±0,0054

Com base nos resultados da tabela 10, foram observados aspectos semelhantes aos encontrados para o carvão CA-1. A cinética de adsorção também foi mais bem descrita pela forma não linear do modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo um mecanismo de adsorção similar.

O gráfico 7 mostra a aplicação do modelo de difusão intrapartícula. É possível perceber que o processo de adsorção em ambos os carvões ocorre em macro e micro poros.

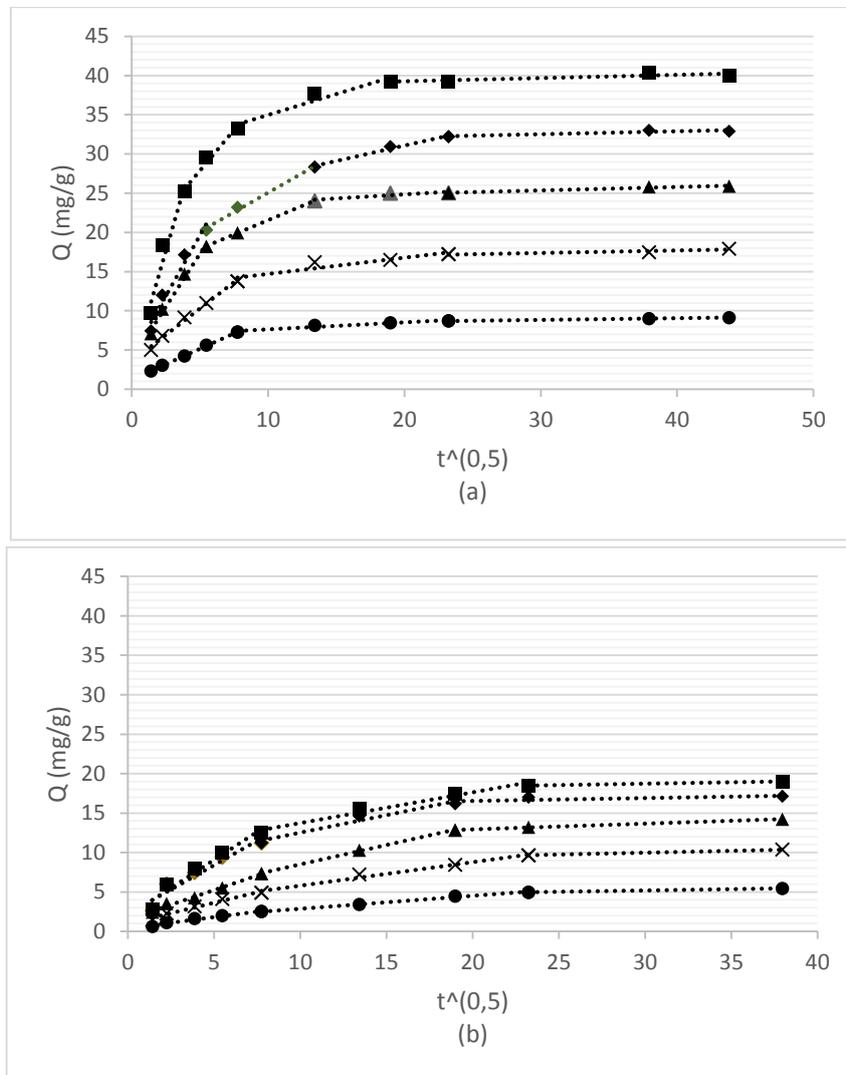


Gráfico 7: Difusão intrapartícula – (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 100 mg/L; x - 200mg/L; ▲ – 300 mg/L; ◆ - 400 mg/L; ■ – 500 mg/L; ... - linhas de tendência.

Tal aspecto é comprovado pela existência de mais de uma inclinação de reta antes de se alcançar o equilíbrio. A existência de mais de uma porção linear implica que mais de um processo tem influência sobre o fenômeno da adsorção. Tal comportamento também foi observado no trabalho de Ofomaja (2007), em que foi sugerido que a taxa de adsorção era influenciada por outros processos,

como o de transferência de massa de moléculas do adsorbato entre as partículas de adsorvente.

Capítulo 6: EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

6.1. MODELOS DE EQUILÍBRIO

É necessário o conhecimento dos dados de equilíbrio para a melhor compreensão das análises dos processos de adsorção. Os dados de equilíbrio demonstram os fundamentos físico-químicos e, desta maneira, a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária pode ser avaliada (Kumar et al, 2005).

Com isso, a capacidade do material adsorvente em reter substâncias em sua superfície consiste em uma das características mais importantes que deve ser avaliada. Esse poder de adsorção pode ser expresso através de uma curva que mostra a quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução (Letterman, 1999; Oscik & Cooper, 1982). Uma vez que esses processos ocorrem a uma temperatura constante, as curvas obtidas recebem o nome de *isotermas de adsorção*. Tais curvas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase fluida e a concentração do mesmo retido nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A partir de uma isoterma, seria possível prever a quantidade de carvão necessária para a remoção total, ou parcial, do adsorvato de um meio, por exemplo (Cussler, 1997). A figura 11 apresenta as formas possíveis de isotermas, as quais dependem das diversas variáveis do sistema.

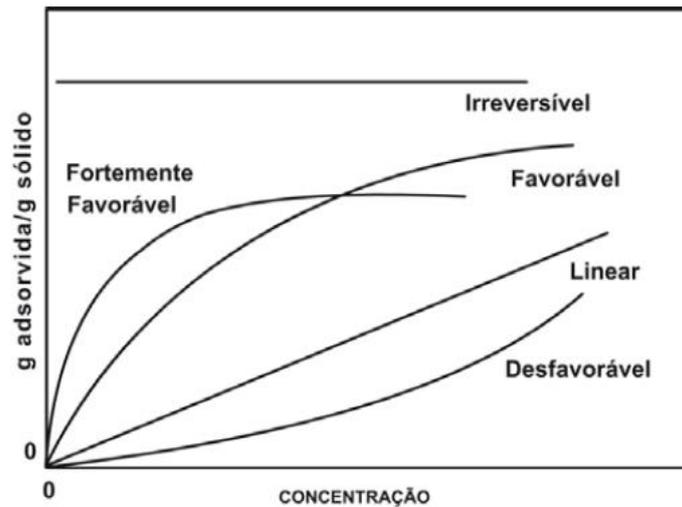


Figura 11: Tipos de isoterma de adsorção.

O procedimento experimental para avaliar, de forma quantitativa, a adsorção através das isotermas consiste em colocar a solução contendo o componente a ser adsorvido, em diferentes concentrações, em contato com uma massa fixa e conhecida do adsorvente até que o equilíbrio seja atingido. Por meio das leituras em espectrofotômetro das alíquotas das soluções, coletadas em intervalos de tempo definidos, é possível obter a concentração em solução (C em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q em mg/g) (Perry, 1998).

As curvas traçadas quando o equilíbrio é estabelecido correspondem às isotermas e podem apresentar diversas formas (conforme figura 6), fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas podem ser agrupadas em cinco classes, que representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Webb, 1997). A figura 12 mostra um esboço de cada tipo de isoterma BET.



Figura 12: Isotermas BET.

As isotermas do tipo I e II caracterizam sólidos microporosos e não porosos, respectivamente. A isoterma do tipo IV é característica de sólidos com poros relativamente grandes. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas em que existe uma interação maior das moléculas do adsorvato entre si do que com o sólido, dessa forma não são interessantes para uma avaliação da estrutura porosa (Webb, 1997), uma vez que nem toda superfície pode ter sido coberta pelas moléculas de adsorvato.

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q_t) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a equação 25:

$$q_t = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad \text{equação (25)}$$

em que C_0 corresponde à concentração inicial do adsorvato (mg/L); C é a concentração final do adsorvato ou no tempo t (mg/L); V consiste no volume da batelada (L); e m corresponde à massa do material adsorvente (g).

Um fenômeno possível de ocorrer em processos de adsorção consiste na histerese, demonstrado na figura 13.

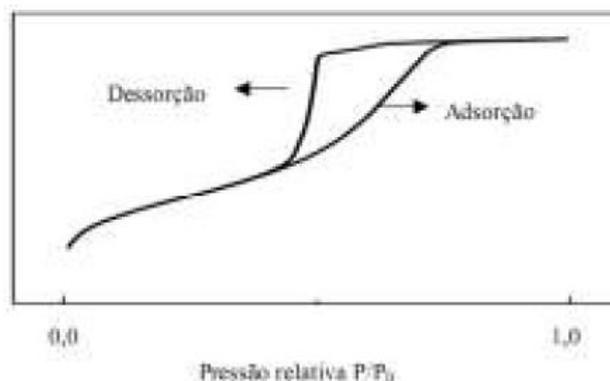


Figura 13: Fenômeno de histerese.

A histerese está relacionada com as diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, os quais estão associados ao fenômeno de condensação

capilar nos mesoporos. A histeresse ocorre em função do menisco do líquido e da forma dos poros (Webb, 1997).

Em geral, as isotermas de adsorção são desenvolvidas em termos da capacidade do carvão ativado em adsorver uma molécula de interesse. Elas têm sido também uma ferramenta para uma avaliação teórica e interpretação de parâmetros termodinâmicos, como exemplo o calor liberado ou absorvido no processo de adsorção. O equilíbrio de adsorção para componentes puros é um importante fator para a compreensão da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Elas constituem a primeira informação experimental que é geralmente usada como um parâmetro de comparação entre diferentes carvões ativados, determinando o mais apropriado para uma aplicação específica, além de possibilitar otimização dos procedimentos operacionais (Allen et al, 2004; Zafar et al, 2006).

Na prática, a capacidade máxima do adsorvente não pode ser completamente utilizada em virtude dos efeitos de transferência de massa envolvidos no contato entre adsorvato e adsorvente. A isoterma de adsorção revela a interação entre o adsorvato e o adsorvente, e a variação da adsorção com a concentração do adsorvato em um dado valor de temperatura e de pH (Suzuki, 1990; Liu et al, 2006).

A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração inicial do adsorvato (Bueno, 1980). Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as suposições a respeito do comportamento dos componentes do sistema (Keane, 1998).

É possível obter informações sobre o processo de adsorção com base no formato da curva da isoterma, conforme apresentado nas figuras 6 e 7. É possível dizer, por exemplo, que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido quando a isoterma é linear, passando pela origem. Isothermas com a concavidade para baixo são consideradas favoráveis, uma vez que, mesmo em menores concentrações iniciais de adsorvato, grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas. O caso limite de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração inicial do adsorvato. Por outro lado, uma isoterma com a concavidade para cima é considerada desfavorável, uma vez que a quantidade de moléculas adsorvidas é baixa, sendo uma forma rara de ser encontrada (Do, 1998).

A análise dos dados da isoterma, por diferentes modelos, é um passo importante para encontrar um modelo apropriado que o mesmo possa ser utilizado para descrever um determinado processo adsorptivo. Os modelos de isoterma para um dado estudo de adsorção podem ser comparados entre si por meio dos valores dos coeficientes R^2 e RMS, a serem explicitados no item 3.4.2.

Para examinar os dados de equilíbrio existem vários modelos de isoterma e, a princípio, foram selecionados três deles para este estudo: os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin.

A avaliação dos ajustes dos modelos aos dados experimentais é realizada com base nos coeficientes de determinação R^2 , relativo à forma da curva do modelo, e RMS (Root Mean Square), relativo à distância entre os pontos experimentais e os pontos calculados por um modelo, conforme equação 26:

$$\text{RMS} = \sqrt{\sum [(q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{calc}}) / q_{i,\text{exp}}]^2} / N$$

equação (26)

sendo N o número de pontos experimentais.

6.1.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir consiste em um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. Na década de 1910, Langmuir foi o primeiro a propor uma teoria coerente de adsorção em superfície plana, a princípio, do ponto de vista cinético. Para a aplicação desse modelo, são necessárias algumas considerações, como: um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas são adsorvidas compõem a superfície adsorvente; cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula; todos os sítios possuem a mesma energia para adsorver uma molécula e não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Brandão, 2006). O modelo proposto por Langmuir tem a forma geral apresentada pela equação 27:

$$q_e = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$$

equação (27)

Sua forma linearizada é mostrada na equação 28:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \times \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_m}$$

equação (28)

em que q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg adsorvato/g adsorvente); C_{eq} é a concentração no equilíbrio na fase líquida (mg/L) e q_m é um parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada (mg adsorvato/g adsorvente).

A constante b também é um parâmetro de Langmuir, a qual está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir, K_L , dada pela expressão 29:

$$K_L = q_m \times b \quad \text{equação (29)}$$

O modelo de Langmuir considera que o adsorvato comporta-se como um gás perfeito. As partículas adsorvidas são confinadas em uma camada monomolecular, todas as partes da superfície apresentam a mesma energia de adsorção. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L , o qual é utilizado para prever se o sistema de adsorção é "favorável" ou não. Este fator de separação pode ser definido pela equação 30.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_{\max}} \quad \text{equação (30)}$$

A isoterma é desfavorável quando $R_L > 1$, é linear quando $R_L = 1$, é favorável quando $0 < R_L < 1$ e é irreversível quando $R_L = 0$ (Malkoc & Nuhoglu, 2007).

6.1.2. Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura de multicamadas, de modo que a superfície não alcança a saturação. É um modelo alternativo ao proposto por Langmuir (Tavares et al, 2003). O modelo considera um sólido heterogêneo e uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção. Estes possuem diferentes energias adsortivas, logo, diferentes capacidades para adsorver uma ou mais moléculas.

Na teoria, é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo é bem aplicável em dados experimentais de faixa de concentração limitada. Ele é aplicado somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação), a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (Suzuki, 1990). O modelo é dado pela equação 31:

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{equação (31)}$$

Sua forma linearizada é expressa pela equação 32:

$$\ln q_e = \ln(k) + n \times \ln(C_{eq}) \quad \text{equação (32)}$$

em que q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg/g de adsorvente) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L).

Os parâmetros empíricos de Freundlich são constantes que dependem de diversos fatores experimentais, tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Tais constantes estão relacionadas com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. O expoente “n” fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favorável (Latini, 2006).

6.1.3. Isoterma de Temkin

A equação da isoterma de Temkin considera que o calor de adsorção de todas as moléculas contidas na camada diminui linearmente com a sua cobertura devido às interações adsorvente-adsorvato, e que a adsorção é caracterizada

pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (Hamdaoui et al, 2008).

O potencial adsorptivo pode ser avaliado através da isoterma de Temkin, que assume uma queda linear no calor de adsorção em vez de logarítmica, como está implícito na equação de Freundlich e geralmente tem sido aplicada de acordo com a equação 33:

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad \text{equação (33)}$$

em que q_e corresponde à capacidade de adsorção no equilíbrio, em mg/g; R representa a constante universal dos gases, em J/mol*K; T consiste na temperatura ambiente, em Kelvin (K); b_T e K_T correspondem a constantes do modelo; e C_e consiste na concentração da solução no equilíbrio.

6.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Assim como para os estudos de cinética de adsorção, foram preparadas soluções de fenol com concentrações variando de 100 a 500 mg/L (100, 200, 300, 400 e 500 mg/l). Para obtenção das isotermas, os valores de capacidade de adsorção foram plotados em função dos valores de concentração correspondentes ao instante de 24h, período em que foi confirmada a condição de equilíbrio para todas as concentrações analisadas.

6.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

As isotermas de adsorção, assim como os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, estão apresentadas no gráfico 6. A adsorção é considerada favorável, considerando-se como base a forma da curva da isoterma de adsorção e o parâmetro R_L do modelo de Langmuir, o qual confirma um processo favorável quando este parâmetro apresenta valor entre 0 e 1 (Malkoc & Nuhoglu,

2007). Para o presente trabalho, foi obtido um valor do parâmetro R_L de $0,391 \pm 0,042$ para o carvão CA-1 e de $0,849 \pm 0,003$ para CA-2. Além disso, as curvas experimentais obtidas no gráfico 8 (partes a e b) assemelham-se à forma da curva de adsorção favorável da figura 11, mostrando que o processo de adsorção é favorável em ambos os carvões.

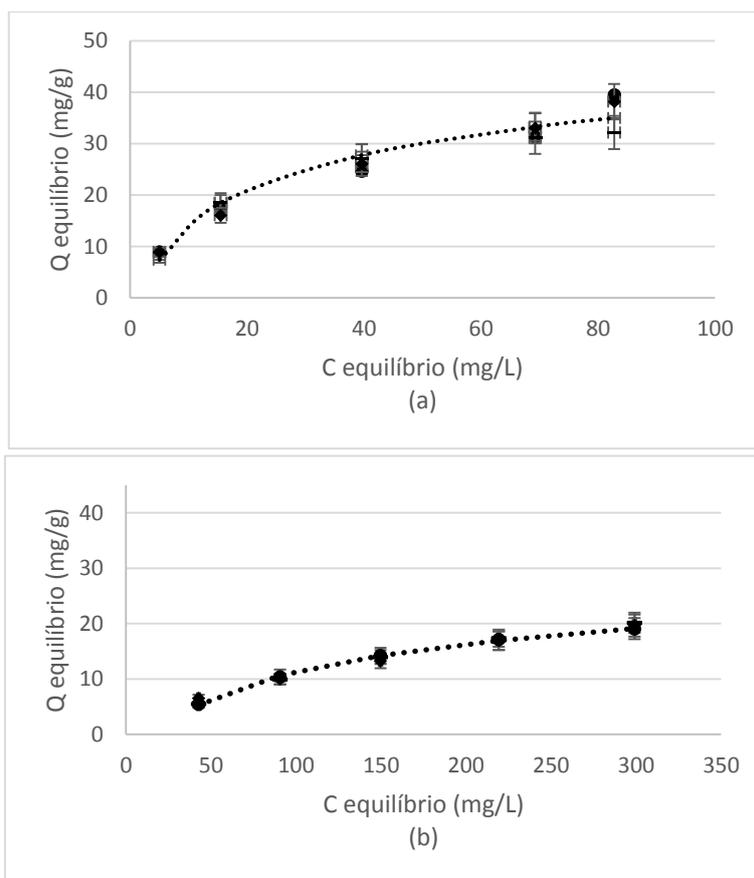


Gráfico 8: Curva de capacidade de adsorção x concentração no equilíbrio; (a) CA-1; (b) CA-2; ● – pontos experimentais; ◆ - modelo de Freundlich; ■ - modelo de Langmuir; □ - modelo de Temkin.

Os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Temkin foram avaliados para a descrição da isoterma de adsorção do fenol e os coeficientes para o carvão CA-1 estão apresentados na Tabela 11. Já a tabela 12 apresenta os parâmetros calculados para o carvão CA-2.

O equilíbrio de adsorção de fenol, para o caso de CA-1, foi mais bem descrito pelo modelo de Freundlich, uma vez que este obteve o menor valor de

RMS, ou seja, seus pontos calculados estão mais próximos dos valores obtidos experimentalmente, apesar de seu R^2 ser ligeiramente inferior ao obtido no modelo de Langmuir. Dessa forma, há evidências de que a adsorção ocorre por interações adsorvente-adsorbato e em superfície porosa e heterogênea, favorecendo a adsorção em multicamada (Freundlich, 1906).

Para o caso de CA-2, o modelo de Temkin apresentou a melhor descrição das condições experimentais, em virtude do maior valor de R^2 e menor valor de RMS, indicando que o processo de adsorção ocorre em uma superfície com distribuição uniforme de sítios de energia de ligação (Hamdaoui et al, 2008). Baseando-se no modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção para os carvões CA-1 e CA-2 foram de 52,25 e 30,75 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, percebe-se que o carvão preparado com ativação ácida obteve uma capacidade de adsorção superior à de outros adsorventes produzidos por resíduos e ao carvão ativado comercial, conforme relatos da literatura, para a adsorção do fenol à temperatura ambiente (Tabela 13).

Tabela 11: Parâmetros calculados para os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para o carvão CA-1.

Modelo	Equação	Valores dos parâmetros	R^2	RMS
Langmuir (linear)	$1/Q_e = 1/K_L Q_{\max} * 1/C_e + 1/Q_{\max}$	$K_L = 0,0580 \pm 0,0167$	0,9972 $\pm 0,0152$	0,04410 $\pm 0,0150$
		$Q_{\max} = 39,370 \pm 3,338$		
Langmuir (não linear)	$Q_e = K_L * Q_{\max} * C_e / (1 + K_L * C_e)$	$K_L = 0,0287 \pm 0,0077$	0,952 $\pm 0,033$	0,0647 $\pm 0,0237$
		$Q_{\max} = 52,254 \pm 2,819$		
Freundlich (linear)	$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + 1/n * \ln(C_e)$	$n = 1,9802 \pm 0,2237$	0,9914 $\pm 0,0100$	0,0275 $\pm 0,0060$
		$K_f = 4,077 \pm 1,035$		
Freundlich (não linear)	$Q_e = k * C_e^{(1/n)}$	$n = 1,937 \pm 0,140$	0,988 $\pm 0,016$	0,0236 $\pm 0,0051$
		$K_f = 3,907 \pm 0,718$		
Temkin (não linear)	$Q_e = (R * T / b_T) * \ln(K_T * C_e)$	$K_T = 0,424 \pm 0,077$	0,934 $\pm 0,037$	0,0514 $\pm 0,0109$
		$b_T = 251,94 \pm 13,45$		

Tabela 12: Parâmetros calculados para os modelos de Freundlich, Langmuir e Temkin para o carvão CA-2.

Modelo	Equação	Valores dos parâmetros	R ²	RMS
Langmuir (linear)	$1/Q_e = 1/K_L Q_{max} * 1/C_e + 1/Q_{max}$	$K_L = 0,0042 \pm 0,0006$	0,998 $\pm 0,002$	0,0208 $\pm 0,0057$
		$Q_{max} = 36,364 \pm 2,975$		
Langmuir (não linear)	$Q_e = K_L * Q_{max} * C_e / (1 + K_L * C_e)$	$K_L = 0,0055 \pm 0,0003$	0,997 $\pm 0,005$	0,0368 $\pm 0,0063$
		$Q_{max} = 30,747 \pm 0,778$		
Freundlich (linear)	$\ln(Q_e) = \ln(K_F) + 1/n * \ln(C_e)$	$n = 1,542 \pm 0,058$	0,975 $\pm 0,006$	0,0590 $\pm 0,0024$
		$K_f = 0,5139 \pm 0,050$		
Freundlich (não linear)	$Q_e = K_F * C_e^{(1/n)}$	$n = 1,767 \pm 0,026$	0,978 $\pm 0,010$	0,0965 $\pm 0,0063$
		$K_f = 0,7800 \pm 0,0336$		
Temkin (não linear)	$Q_e = (R * T / b_T) * \ln(K_T * C_e)$	$K_T = 0,495 \pm 0,003$	0,999 $\pm 0,003$	0,0077 $\pm 0,0012$
		$b_T = 349,59 \pm 9,69$		

Tabela 13: Comparação entre CAs da literatura e os produzidos no presente trabalho.

Referência	Material precursor	Agente de ativação	q _m (mg/g)
Presente trabalho	Sabugo de milho	Ácido fosfórico	52,25
	Sabugo de milho	Hidróxido de potássio	30,75
Oliveira & França (2011)	Carvão ativado comercial	-	49,72
Reinoso & Sabio (1998)	Resíduos de tabaco	Carbonato e hidróxido de potássio	45,49
Daud & Houshamnd (2010)	Cinzas de bagaço de cana de açúcar	-	23,83
Kennedy et al (2007)	Cascas de arroz	Ácido fosfórico	22,12

Capítulo 7: ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

7.1. PROCESSO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O mecanismo básico de operação da coluna consiste em introduzir em uma de suas extremidades uma vazão da solução contendo, por exemplo, uma mistura binária de um componente 'A' (soluto) mais um componente 'I' (solvente) considerando que apenas o 'A' seja adsorvido no leito e o 'I' permaneça inerte transpondo livremente a coluna (Lavich, 2003).

No decorrer da operação, o soluto adsorvido é continuamente removido do fluido carreador e acumulado na fase sólida. Com a estimativa das diferentes concentrações do componente A na fase fluida e sólida na coluna ao longo do tempo, é possível projetá-la de modo a separar de forma seletiva e eficaz os compostos presentes na mistura, conforme esquematizado na figura 14 (Lavich, 2003):

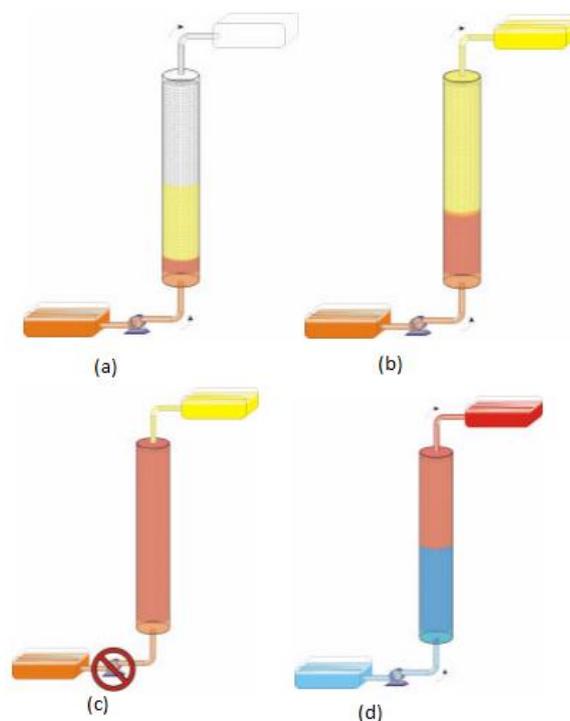


Figura 14: Etapas do processo de adsorção em leito fixo.

Na parte (a), a solução é introduzida pela extremidade inferior da coluna. O componente 'A' presente na solução afluenta é adsorvido pela fase sólida quando entra em contato com a primeira parcela de adsorvente. Dessa forma, o solvente passa livremente por esta primeira parcela, preenchendo os volumes vazios restantes no interior da coluna (Lavich, 2003).

Na parte (b), a medida que a solução afluenta é inserida no leito, as parcelas de sólido vão sendo sucessivamente preenchidas pelo adsorbato 'A', de modo que as frações da solução mais recentemente introduzidas passam pelas parcelas anteriores sem se alterar, até que encontram a primeira parcela de sólidos disponível para promover a adsorção, caracterizando assim o avanço da frente do processo. O efluente rico com concentração reduzida já pode ser coletado na saída da coluna (Lavich, 2003).

Na parte (c), a coluna é considerada saturada quando a carga de adsorbato 'A' introduzida tiver grandeza suficiente para esgotar o poder adsortivo do sólido, nas condições de temperatura e pressão prescritas, com a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida em relação ao fluido. Neste instante, a concentração de soluto no líquido efluente na saída da coluna cresce instantaneamente de zero até a concentração original da corrente afluenta, devendo assim interromper a alimentação na coluna para sua devida regeneração (Lavich, 2003).

Já na parte (d), com a coluna de adsorção saturada, pode-se recuperar o adsorbato 'A' e o adsorvente pelo processo inverso à adsorção, denominado dessorção. Esta pode ser executada passando uma corrente fluida aquecida ou um solvente apropriado a fim de remover o soluto, e assim recuperar o sólido adsorvente e o adsorbato 'A' (Lavich, 2003).

7.2. CURVAS DE RUPTURA

Um estudo efetivo do processo de adsorção em coluna requer uma descrição do comportamento dinâmico do adsorbato no leito de carvão ativado. Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever e, possivelmente, prever o comportamento do leito no desempenho da coluna (Aksu & Gonen, 2004).

7.2.1. Bohart-Adams

O modelo de Bohart-Adams assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do sólido e à concentração do adsorbato. Esse modelo foi feito para descrever somente a porção inicial da curva de ruptura (Calero et al, 2009; Han et al, 2009). A forma não linear está representada pela equação 34:

$$\frac{C}{C_i} = \frac{\exp(K_{BA} * C_i * t)}{\exp(K_{BA} * C_i * t) + \exp\left(\frac{K_{BA} * N_0 * z}{U_0}\right) - 1} \quad \text{equação (34)}$$

ou na forma linearizada (equação 35):

$$\ln(C_i/C - 1) = k_{BA} * N_0 * z / U_0 - k * C_i * t \quad \text{equação (35)}$$

em que k_{BA} corresponde à constante do modelo, U_0 é a velocidade superficial (cm/min), z corresponde à altura do leito adsorvente (cm), m é a massa de adsorvente na coluna, C_i é a concentração inicial de corante e C corresponde à concentração do efluente no tempo t (min).

As constantes do modelo, k_B e N_0 , são determinadas pela curva de $\ln[C_i / (C - 1)]$ versus t , para um dado escoamento (França et al, 2010). Nesse modelo, a capacidade de adsorção (q_0) pode ser calculada pela equação 36:

$$q_0 = \frac{N_0 * z}{m} \quad \text{equação (36)}$$

7.2.2. Dose-Response

Um outro modelo é o Dose-Response, o qual foi desenvolvido originalmente para estudos de carácter farmacológicos. Ele foi usado também para descrever a adsorção de metais em alguns casos (Yan et al, 2001; Senthilkumar et al, 2006; Araneda et al, 2011). O modelo pode ser representado pela equação 37:

$$\frac{C_e}{C_i} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_i * U_0 * t}{q_F * m}\right)^{a'}} \quad \text{equação (37)}$$

em que a' é uma constante empírica do modelo, q_F representa a capacidade de adsorção (mg/g), C_e (mg/L) consiste na concentração de equilíbrio no tempo t (min), C_i representa a concentração de corante na solução que entra na coluna, U_0 consiste na vazão volumétrica (L/min) e m é a massa de adsorvente na coluna.

A equação 38 mostra a forma linearizada desse modelo:

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_i - C_e}\right) = a' * \ln(C_i * Q * t) - a' * \ln(q_F * m) \quad \text{equação (38)}$$

Os valores de a' e q_F são encontrados plotando $\ln\left(\frac{C_e}{C_i - C_e}\right)$ vs $\ln(C_i * Q * t)$.

7.2.3. Yoon-Nelson

Um outro modelo bastante utilizado consiste no de Yoon-Nelson. É extremamente conciso na forma, supondo que a taxa de redução da probabilidade de cada molécula de adsorbato ser adsorvido é proporcional à probabilidade de sua adsorção e à probabilidade de ruptura do adsorvente (Yoon, 1984). Pode ser representada pela equação 39:

$$\ln\left(\frac{c}{c_i - c}\right) = k_{YN} * t - k_{YN} * t_{50} \quad \text{equação (39)}$$

em que k_{YN} corresponde à constante de transferência de massa de Yoon-Nelson.

Traçando-se a curva $\ln x t$, são obtidos a constante k_{YN} e o tempo t_{50} . Este último representa o tempo necessário para que a concentração de saída corresponda a 50% da concentração de entrada. Esse modelo não somente apresenta uma forma mais simples que outros modelos, mas também não necessita de dados detalhados relativos às características do adsorvente e adsorbato, assim como os parâmetros de leito fixo (Hamdaoui, 2006). Também, uma vez limitado por sua forma, o modelo de Yoon-Nelson é menos conveniente para obter variáveis de processos e prever adsorção sob condições variáveis.

7.3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram conduzidos em uma coluna cilíndrica de aço (2,5 cm de diâmetro interno e 10 cm de altura). No fundo da coluna, foi posicionado uma peneira de 0,5 mm. Quantidades conhecidas de adsorvente (12g) foram colocadas na coluna para fornecer a altura de 5 cm de adsorvente, no caso de CA-1, e 7 cm no caso de CA-2. A diferença de altura entre os dois carvões ocorreu devido à diferença entre a densidade dos mesmos, resultante do processo de carbonização/ativação. Soluções de fenol de concentrações conhecidas foram bombeadas de cima para baixo pela coluna, fazendo uso do efeito da gravidade e contribuindo para um menor esforço da bomba utilizada.

Amostras foram coletadas na saída da mesma em diferentes intervalos de tempo e analisadas em um espectrofotômetro UV em 269 nm. A operação da coluna foi cessada quando a variação da concentração de fenol no efluente

deixou de ser significativa. A concentração de entrada e a vazão foram variadas de 200 a 500 mg/L e de 18,3 a 33 mL/min, respectivamente. O teste de vazão foi realizado com uma concentração de 400 mg/L de fenol para todas as vazões avaliadas.

7.4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

O efeito de concentração de entrada das soluções de fenol em leito fixo dos carvões ativados produzidos no presente trabalho está representado nas curvas de ruptura no gráfico 9. Para ambos os carvões, as curvas seguem a forma do perfil em “S”, o qual é característico de adsorbatos de tamanho molecular reduzido e também de adsorventes formados de tamanho de partícula relativamente reduzido (Florido et al, 2010).

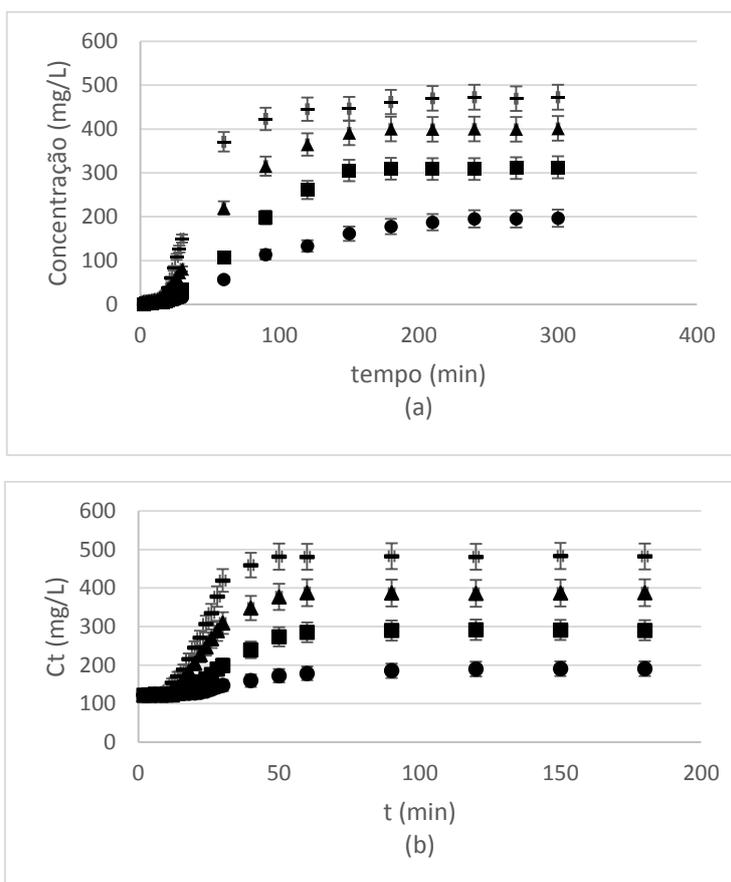


Gráfico 9: Efeito de concentração de entrada x tempo – (a) CA-1; (b) CA-2; ● – 200 mg/L, ■ – 300 mg/L, ▲ – 400 mg/L, ▬ - 500 mg/L.

A partir do gráfico 9, percebe-se que o aumento na concentração de fenol na entrada da coluna causou uma redução dos tempos útil e de ruptura. Em outras palavras, a saturação do adsorvente foi alcançada mais rapidamente (Goyal et al, 2009). Em ambos os casos, o aumento da concentração da entrada também elevou a inclinação da curva de ruptura (redução da zona de transferência de massa), reduzindo o volume de solução tratado antes da saturação.

No caso do carvão CA-1, parte (a), um decréscimo na concentração de entrada proporcionou um aumento do tempo de ruptura, além de a forma de “S” se tornar menos pronunciada, ou seja, um menor gradiente de concentração causou um transporte mais lento devido a uma redução do coeficiente de difusão intrapartícula (Han et al, 2009; Florido et al, 2010). No caso do carvão CA-2, parte (b), ocorrem esses mesmo efeitos, entretanto, é possível perceber uma menor eficiência de remoção de fenol das soluções de entrada, uma vez que a menor concentração medida na saída da coluna é superior a 120 mg/L, possivelmente em virtude de uma repulsão entre a superfície adsorvente e o adsorvato, a qual não permite que uma maior quantidade de fenol seja adsorvida. Esse resultado está coerente com as previsões obtidas pela avaliação do pH_{PZC} . Dessa forma, tal aspecto inviabilizaria sua utilização em escala industrial, uma vez que uma quantidade expressiva de fenol permanece em solução.

O efeito de taxa de escoamento no processo de adsorção de fenol em ambos os carvões está representado no gráfico 10.

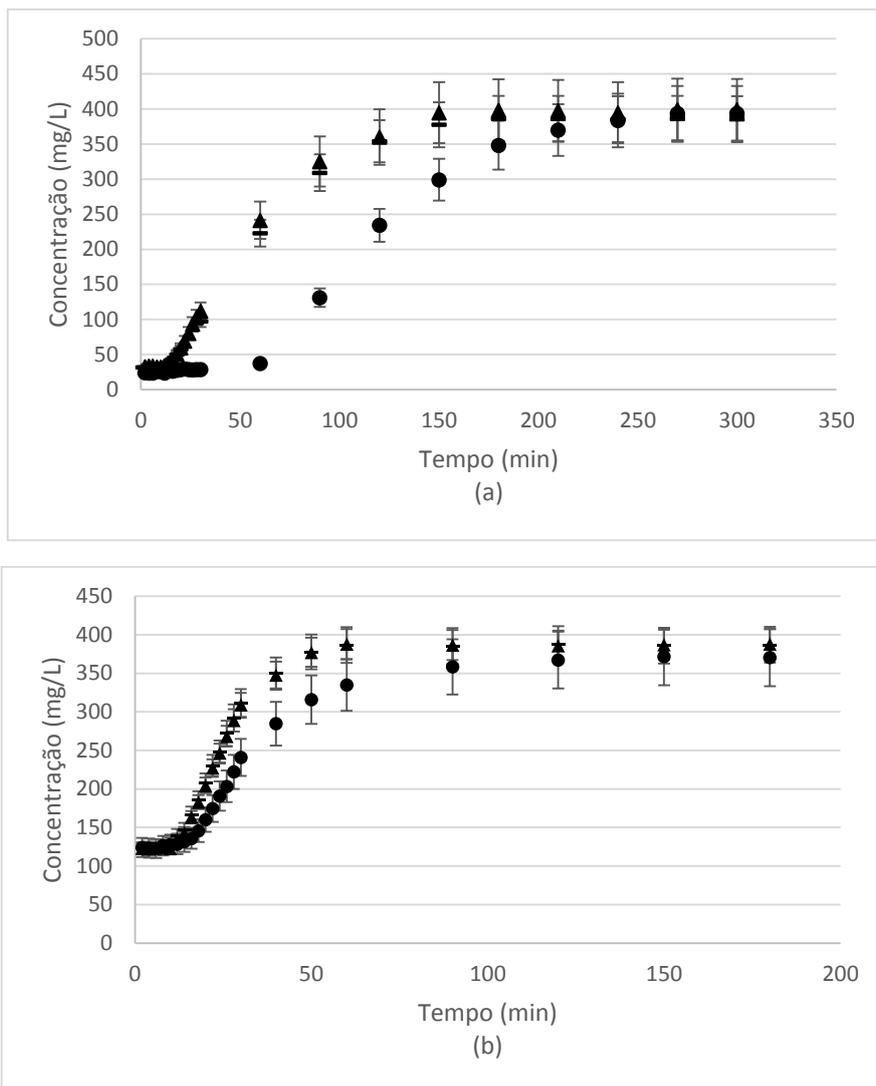


Gráfico 10: Efeito da vazão da solução de fenol – (a) CA-1; (b) CA-2. ● – 18,315 mL/min, ▲ – 25,641 mL/min, ■ – 32,967 mL/min.

Os efeitos observados no comportamento da curva, conforme a variação da vazão da solução de fenol, consistiram numa redução de volume tratado e do tempo de ruptura com o aumento da vazão, para ambos os carvões. Em outras palavras, a ruptura ocorreu mais rapidamente em vazões mais elevadas. Dessa forma, o tempo de vida útil (sem saturação) do leito foi reduzido. Em concordância com isso, em menores vazões, foram observados maiores tempos de vida útil e de ruptura (Xu et al, 2009). A inclinação da curva de ruptura aumentou com o aumento da vazão, indicando que a zona de transferência de

massa foi reduzida em virtude dos efeitos de difusão intrapartícula mais acentuados (Uddin et al, 2009b).

Por outro lado, Goyal et al (2009) mostrou que sob um aumento da vazão acima de um dado valor, a taxa de adsorção decresce em virtude de uma redução significativa no tempo de residência do adsorbato na coluna. Em outras palavras, não há tempo suficiente para ocorrer a transferência de massa por difusão. Para ambos os carvões, apesar da vazão não ter sido aumentada além desse valor, pode ser visto pelo gráfico 8 que o acréscimo da vazão acima de 32,967 mL/min provavelmente não melhoraria o desempenho de adsorção, uma vez que não se percebe nenhuma diferença significativa entre as curvas de ruptura para as vazões 25,641 e 32,967 mL/min.

Os modelos de ruptura de Bohart-Adams, Yoon-Nelson e Dose-Response foram aplicados aos dados experimentais e os respectivos parâmetros foram estimados por regressões linear e não linear. Esta última forneceu os melhores resultados para todos os modelos e suas estimativas são as únicas apresentadas e discutidas nesse trabalho. Os parâmetros cinéticos e capacidade de adsorção para o carvão CA-1 são apresentados na tabela 14 juntamente com os valores determinados experimentalmente.

Tabela 14: Parâmetros calculados dos modelos de adsorção em coluna para o carvão CA-1.

Modelo	Parâmetros	Ci (mg/L) [Q=32,967mL/min]				Q ou U (L/min) [Ci=400 mg/L]		
		200	300	400	500	0,018315	0,025641	0,032967
Bohart-Adams	$k_{BA} \times 10^4$	1,801 ±0,014	1,597 ±0,008	1,571 ±0,011	1,350 ±0,007	0,62±0,03	0,73±0,02	1,571 ±0,011
	q_0 (mg/g)	52,79 ±0,08	63,31 ±0,18	67,48 ±0,07	68,05 ±0,11	37,487 ±0,481	52,482 ±0,472	67,474 ±0,070
	R ²	0,988 ±0,001	0,997 ±0,001	0,995 ±0,001	0,978 ±0,001	0,9935 ±0,0079	0,9941 ±0,0144	0,9946 ±0,001
	RMS	2,098 ±0,221	2,124 ±0,066	0,1305 ±0,0020	0,2810 ±0,001	0,583 ±0,007	0,336 ±0,007	0,1305 ±0,0020
Dose-Response	a	2,541 ±0,026	3,0442 ±0,0008	2,498 ±0,004	2,5347 ±0,0142	1,45±0,17	1,887 ±0,059	2,498 ±0,004
	q_f (mg/g)	45,772 ±0,121	57,828 ±0,120	60,952 ±0,125	61,255 ±0,225	32,126 ±0,899	44,977 ±0,658	60,952 ±0,125
	R ²	0,9979 ±0,0001	0,9963 ±0,0001	0,9982 ±0,0001	0,9928 ±0,0001	0,9795 ±0,0239	0,9896 ±0,0093	0,9982 ±0,0001
	RMS	0,0810 ±0,0037	0,1006 ±0,0002	0,0741 ±0,0004	0,1032 ±0,0061	0,1561 ±0,0074	0,0772 ±0,0056	0,0741 ±0,0004
Yoon-Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)	0,03596 ±0,00005	0,04918 ±0,00004	0,05444 ±0,00003	0,07986 ±0,00042	0,028 ±0,003	0,046 ±0,003	0,05444 ±0,00003
	q_0 (mg/g)	52,301 ±1,058	62,874 ±1,256	66,725 ±0,906	67,641 ±2,088	37,069 ±0,457	51,897 ±0,954	66,725 ±0,906
	t_{50} (min)	95,188 ±0,161	78,663 ±0,122	60,267 ±0,068	45,772 ±0,127	114,458 ±4,186	65,887 ±2,415	60,267 ±0,068
	R ²	0,9999 ±0,0001	0,9998 ±0,0001	0,9998 ±0,0001	0,9779 ±0,0002	0,9935 ±0,0034	0,9941 ±0,0092	0,9998 ±0,0001
	RMS	2,0981 ±0,1778	2,1243 ±0,0658	0,1305 ±0,0020	0,2810 ±0,0006	0,583 ±0,007	0,3360 ±0,0029	0,1305 ±0,0020
Experimental	q_0 (mg/g)	47,747 ±0,631	59,341 ±0,554	61,779 ±0,503	64,423 ±0,554	35,980 ±0,777	47,275 ±1,451	61,779 ±0,503
	t_{50} (min)	86,9±1,5	72,1±1,5	55,8±0,8	46,9±0,6	104,5±2,7	54,9±1,3	55,8±0,8

O modelo de Bohart-Adams assume que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do sólido e à concentração do adsorbato. Apesar de ter sido mostrado na literatura que tal modelo foi proposto para descrever somente a porção inicial da curva de ruptura (Calero et al, 2009; Han et al, 2009), para o carvão CA-1, o modelo mostrou-se razoável somente na porção final dos dados experimentais. No gráfico 11, discrepâncias podem ser observadas tanto na parte inicial quanto na porção ascendente da curva de ruptura. Tais diferenças são geralmente atribuídas ao fenômeno da dispersão axial, a qual não é levada em conta no modelo, e que se torna mais pronunciada quando o gradiente de concentração de adsorbato entre a solução e o adsorvente diminui ao longo da coluna.

Com base nos dados da tabela 14, a constante k estimada pela regressão não linear do modelo de Bohart-Adams apresenta uma pequena variação, mas não significativa, com a variação da concentração da solução na entrada da coluna. Isso consiste em um indicativo de que o mecanismo controlador da taxa de adsorção esteja mais relacionado à cinética do que à transferência de massa ou difusão intrapartícula (Chu, 2010).

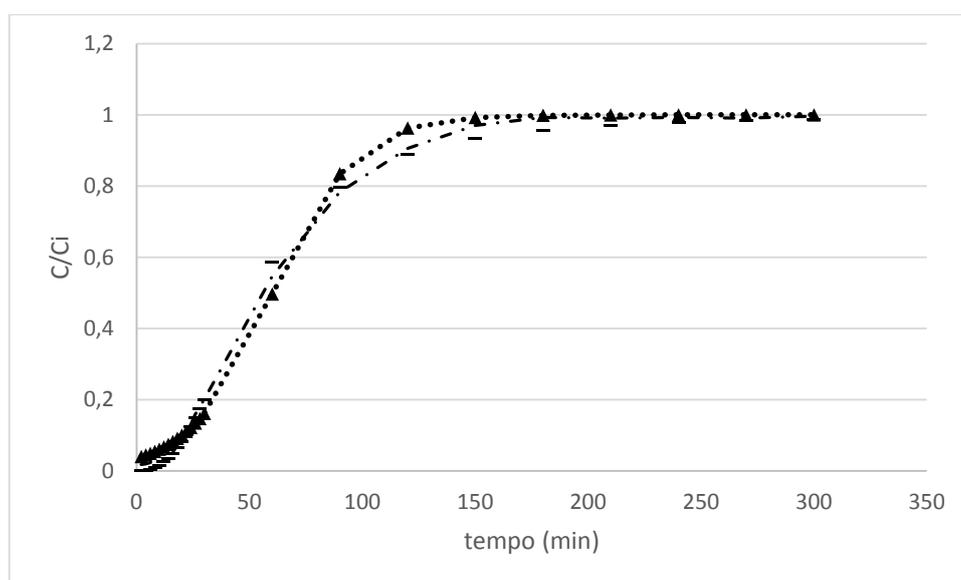


Gráfico 11: Ajustes dos modelos de adsorção em coluna aos dados experimentais do carvão CA-1, para a concentração inicial de 400 mg/L. - - - - experimental, ··· - Bohart-Adams; — - Dose-Response; ▲ - Yoon Nelson.

Ainda no gráfico 11, o modelo de Yoon-Nelson apresentou capacidades de adsorção similares aos do modelo de Bohart-Adams. Esse aspecto é de alguma forma esperado uma vez que a forma matemática da equação é a mesma. A constante de transferência de massa k_{YN} aumentou com a vazão e com a concentração, indicando que uma maior quantidade de moléculas de adsorbato aderiu à superfície adsorvente, em um mesmo intervalo de tempo.

O modelo que apresentou a melhor descrição dos dados experimentais foi o de Dose-Response, conforme pode ser visto no mesmo gráfico. Este foi proposto para descrição de biossorção de metais pesados em colunas (Yan et

al, 2001). É comumente utilizado para descrever diferentes processos farmacológicos. Por outro lado, a natureza do modelo exclui qualquer outra análise de mecanismo envolvido na adsorção ao longo da coluna.

A tabela 15 apresenta os mesmos parâmetros que a tabela 14, entretanto para o carvão CA-2.

Tabela 15: Parâmetros calculados dos modelos de adsorção em coluna para o carvão CA-2.

Modelo	Parâmetros	Ci (mg/L) [Q=32,967mL/min]				Q ou U (L/min) [Ci=400 mg/L]		
		200	300	400	500	0,018315	0,025641	0,032967
Bohart-Adams	$k_{BA} \times 10^4$	1,2321 ±0,0132	1,6421 ±0,0081	2,0042 ±0,0076	2,0157 ±0,0042	1,4101 ±0,1382	1,7057 ±0,0730	2,0042 ±0,0076
	q_0 (mg/g)	9,8203 ±0,2828	15,0304 ±0,2757	17,2679 ±0,3259	21,2044 ±0,6475	11,9169 ±0,2502	15,180 ±0,106	17,2679 ±0,3259
	R ²	0,9518 ±0,0013	0,9683 ±0,0022	0,9782 ±0,0032	0,9792 ±0,0027	0,9557 ±0,0844	0,9724 ±0,0641	0,9782 ±0,0032
	RMS	0,0084 ±0,0001	0,0163 ±0,0002	0,0206 ±0,0004	0,0252 ±0,004	0,0234 ±0,0041	0,0221 ±0,0033	0,0206 ±0,0004
Dose-Response	a'	0,4597 ±0,0099	0,8775 ±0,0137	1,3703 ±0,0137	1,8065 ±0,0112	1,1041 ±0,1022	1,2742 ±0,0946	1,3703 ±0,0137
	q_f (mg/g)	1,091 ±0,013	7,992 ±0,080	13,129 ±0,086	18,133 ±0,174	8,602 ±0,099	11,034 ±0,121	13,129 ±0,086
	R ²	0,7015 ±0,0015	0,7917 ±0,0012	0,8788 ±0,0007	0,9097 ±0,0001	0,8571 ±0,1529	0,8622 ±0,078	0,8788 ±0,0007
	RMS	0,0211 ±0,0041	0,0423 ±0,0066	0,0522 ±0,0162	0,0622 ±0,0022	0,0535 ±0,0102	0,054 ±0,0133	0,0522 ±0,0162
Yoon-Nelson	k_{YN} (min ⁻¹)	0,0246 ±0,0002	0,0493 ±0,0002	0,0802 ±0,0006	0,1008 ±0,0004	0,0564 ±0,0051	0,0691 ±0,0039	0,0802 ±0,0006
	q_0 (mg/g)	-	10,444 ±0,328	15,104 ±0,211	19,801 ±0,475	10,086 ±0,272	13,235 ±0,441	15,104 ±0,211
	t_{50} (min)	-	16,778 ±0,238	18,197 ±0,083	19,085 ±0,079	23,276 ±0,599	20,786 ±0,130	18,197 ±0,083
	R ²	0,9518 ±0,0006	0,9683 ±0,0004	0,9782 ±0,0005	0,9792 ±0,0003	0,9557 ±0,2011	0,9428 ±0,0334	0,9782 ±0,0005
	RMS	0,0084 ±0,0008	0,0163 ±0,0091	0,0206 ±0,0057	0,0252 ±0,0037	0,0234 ±0,0091	0,0221 ±0,0072	0,0206 ±0,0057
Experimental	q_0 (mg/g)	-	10,2713 ±0,4811	20,0913 ±0,5273	21,269 ±0,4318	11,093 ±0,119	16,268 ±0,395	20,0913 ±0,5273
	t_{50} (min)	-	16,5±0,6	19,3±1,4	20,5±0,8	25,6±1,1	19,6±0,5	19,3±1,4

Com base na tabela 15, o modelo de Bohart-Adams apresentou a melhor descrição geral do processo de adsorção. Para esse mesmo modelo, os valores de RMS demonstram a melhor descrição na porção inicial do processo (Calero et al, 2009; Han et al, 2009), havendo maiores discrepâncias na porção final. Tal aspecto pode ser confirmado pelo gráfico 12. Resultados semelhantes foram obtidos por Salman et al (2011). O modelo de Yoon-Nelson apresentou

características semelhantes ao modelo de Bohart-Adams, também apresentado na tabela 15, assim como no caso do carvão CA-1.

A constante k_{YN} seguiu a mesma tendência do carvão CA-1, aumentando com a vazão e com a concentração inicial, também indicando haver uma maior quantidade de moléculas de adsorbato sendo aderidas à superfície adsorvente, em um mesmo intervalo de tempo. Para a menor concentração avaliada, 200 mg/L, o modelo de Yoon-Nelson não foi capaz de retornar valores de capacidade de adsorção e de t_{50} . Isso ocorreu uma vez que a menor concentração de saída registrada foi superior aos 120 mg/L, evidenciando a menor eficiência de remoção do fenol em solução por parte do carvão CA-2, em conformidade com o observado no gráfico 9, aspecto que inviabilizaria sua utilização em escala industrial.

O gráfico 12 apresenta os ajustes dos mesmos 3 modelos aplicados ao processo de adsorção para o carvão CA-2.

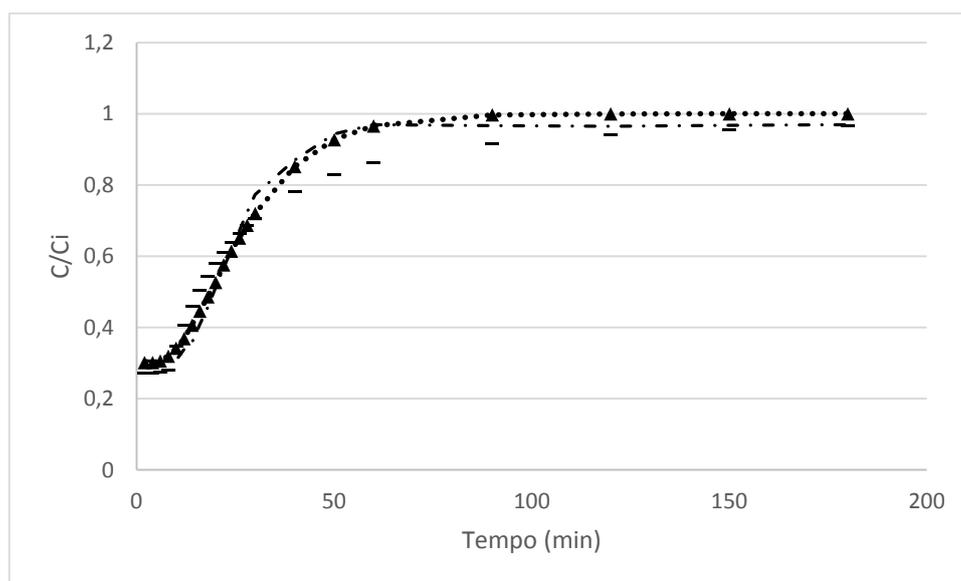


Gráfico 12: Ajustes dos modelos de adsorção em coluna aos dados experimentais do carvão CA-2, para a concentração inicial de 400 mg/L. - - - - experimental, ··· - Bohart-Adams; — - Dose-Response; ▲ - Yoon Nelson.

O modelo de Dose-Response apresentou a maior aproximação dos dados experimentais na porção final do processo, quando a saturação do carvão já havia sido alcançada. Entretanto, nas porções inicial e ascendente não apresentou uma descrição satisfatória. Tal aspecto também pode ser confirmado pela análise do gráfico 12, além dos dados de RMS serem os mais elevados, indicando uma maior distância entre os pontos experimentais e os calculados pelo modelo.

Capítulo 8: CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho dos adsorventes produzidos a partir de resíduos agroindustriais, nesse caso o sabugo de milho, na remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas.

A titulação de Boehm, juntamente com a espectroscopia de infravermelho, mostraram que a ativação ácida proporcionou a incorporação predominante de grupos funcionais ácidos na superfície do carvão CA-1, e a predominância de grupos funcionais básicos na superfície do carvão CA-2. A análise de infravermelho ainda mostrou ter havido uma maior interação entre o fenol e o carvão CA-1, evidenciando um processo adsorptivo mais efetivo por parte deste carvão. Além disso, a análise do pH_{PZC} revelou que o fenol molecular tende a interagir com uma superfície mais ácida, a qual é carregada positivamente, sem sofrer repulsão. Por outro lado, ao interagir com uma superfície carregada negativamente, em condições de pH mais elevado, o ânion fenolato tende a sofrer repulsão, atenuando o processo de adsorção. Dessa forma, foi esperada uma maior capacidade de adsorção por parte do carvão CA-1 com relação ao CA-2. Tal aspecto foi confirmado na avaliação dos testes em batelada e em coluna.

A ativação ácida no processo em batelada foi mais bem descrita pelo modelo de Freundlich, indicando a ocorrência de um processo de adsorção heterogênea e em multicamadas. A isoterma de Temkin apresentou uma melhor descrição do processo de adsorção em batelada para a ativação básica, sugerindo que a superfície adsorvente é formada por sítios de adsorção uniformemente distribuídos.

Outra característica observada foi que, para ambas as ativações, o fenômeno estudado foi mais bem descrito pelo modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo que o transporte de massa ocorre predominantemente por adsorção. Os agentes de ativação utilizados contribuíram para produzir adsorventes porosos, conforme evidenciado pelos resultados do modelo de difusão intrapartícula. Estes mostraram que o processo de adsorção ocorre por mais de um mecanismo.

O processo de adsorção em coluna, para o caso da ativação ácida, foi mais bem descrito pelo modelo de Dose-Response com relação aos modelos de Yoon-Nelson e de Bohart-Adams, este último tendendo a superestimar os valores de capacidade de adsorção. Este carvão ativado demonstrou uma capacidade de adsorção superior com relação ao processo em batelada, favorecendo a utilização do mesmo inclusive em escala industrial.

Por outro lado, no caso da ativação básica, o processo de adsorção em coluna foi mais bem descrito pelo modelo de Bohart-Adams. A capacidade de adsorção obtida foi inferior àquela apresentada no processo em batelada, em virtude da menor eficiência de remoção de fenol das soluções. Tal aspecto torna inviável sua utilização em uma escala industrial.

Em ambas as configurações, batelada e coluna, a ativação ácida apresentou uma maior eficiência de remoção de fenol das soluções.

O sabugo de milho apresenta um grande potencial como um adsorvente alternativo de baixo custo para remoção de compostos fenólicos para tratamento de efluentes.

Como sugestões para futuros trabalhos, podem ser utilizados diferentes agentes de ativação para o mesmo material precursor, além de alterações em variáveis operacionais como outros adsorbatos (corantes, por exemplo), proporção agente de ativação / material precursor, velocidade de agitação, proporção volume de solução / massa de carvão, altura do leito de adsorvente, entre outros, para posterior verificação dos impactos gerados nos testes de adsorção propriamente ditos e, por consequência, nos resultados. Além disso, pode ser realizado um estudo sobre o processo de dessorção e recuperação dos adsorventes produzidos para reutilização dos mesmos.

Capítulo 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11834: Carvão ativado pulverizado - Especificação. Código secundário: EB 2133. Rio de Janeiro, 1991.

Abud A. K. S. e Narain N., *Incorporação da farinha de resíduo do processamento de polpa de fruta em biscoitos: uma alternativa de combate ao desperdício*, Braz. J. Food Technol., v. 12, n. 4, p. 257-265, out./dez. 2009.

Agrolink, < http://www.agrolink.com.br/noticias/milho--usda-preve-producao-mundial-de-965-94-milhoes-de-t-em-2013-14_170214.html> acessado em 19/07/2013

Aguiar C. M., *Hidrólise enzimática de resíduos lignocelulósicos utilizando celulasas produzidas pelo fungo Aspergillus niger*, PPG-EQ/Unioeste. Dissertação de Mestrado, 2010.

Aksu Z., Tath A. Í., Tunç Ö., *A comparative adsorption/biosorption of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters*, Chem. Eng. Journal, v. 142, p. 23-39, 2008.

Aksu Z., Gonen F., *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves*, Process Biochem. 39 (2004) 599–613.

Allen S. J., McKay G., Porter J. F., *Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 280, p. 322–333, 2004.

Alves C.C.O., Franca A.S., Oliveira L.S., *Removal of phenylalanine from aqueous solutions with thermo-chemically modified corn cobs as adsorbents*, LWT - Food Science and Technology, 51: 1-8, 2013.

Alves R. W., *Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Coloidal Gas Aphrons*, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 173p. Tese de Doutorado.

Araneda, C., Basualto, C., Sapag, J., Tapia, C., Cotoras, D., Valenzuela, F., *Uptake of copper (II) ions from acidic aqueous solutions using a continuous column packed with microcapsules containing a β -hydroxyoximic compound*, Chemical Engineering Research & Design, **89**(12):2761-2769, 2011.

ASTM, *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*, ASTM Committee on Standards, ASTM D 4607-94; ASTM: Philadelphia, PA, USA, 2006.

Attia A. A., Girgis B. S., Fathy N. A., *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies*, Dyes and Pigments, v. 76, p. 282 – 289, 2008.

AWWA – American Water Works Association, *Water quality and treatment: a handbook on drinking water*, 5th ed. USA: McGraw-Hill Inc., 1999.

AWWA B 600-78 (American Water Association), *Powdered Activated Carbon*, 1978.

Bagby, M.O., Windstrom N.W., *Biomass uses and conversions*, In: WATSON, S.A.; RAMSTAD, P.E. *Corn: Chemistry and Tecnology*, Ed. St. Paul: The American Association of Cereal Chemists, 1984.

Banat F., Asheh S. A., Ahmad R. A., Khalid F. B., *Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal*, *Bioresource Technology*, v. 98, p. 3017-3025, 2007.

Bansal R. C., Goyal M., *Activated Carbon Adsorption*, Boca Raton: Taylor & Francis Group, LCC, 472 p., 2005.

Barbosa L. C. A., *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*, Viçosa: Editora UFV, 189 p., 2008.

Barton S. S., Evans B. J. M., Hallio P. E., Macdonald F. A. J., *Acidic and basic sites on the surface of porous carbon*, *Carbon*, v. 35, p. 1361-1366, 1997.

Beker U., Ganbold B., Dertli H., Gulbayir D. D., *Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH*, *Energy Conversion and Management* 51: 235–240, 2010.

Bercic G., Pintar A., Levec J., *Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration*, *Desorption isotherms*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4619–4625.

Boehm H. P., *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment*, *Carbon*, v. 40, p. 145–149, 2002.

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

Borba C. E., *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*, *Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química*, 2006.

Bourke J., Harris M. M., Fushimi C., Dowaki K., Nunoura T., e Antal M. J., JR., *Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal*, Ind. Eng. Chem. Res., v. 46, p. 5954-5967, 2007.

Brandão P. C., *Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes*. Uberlândia: Faculdade de Engenharia Química da UFU, 2006. 160p. Dissertação Mestrado em Engenharia Química.

Bueno W.A., Degreève L., *Manual de Laboratório de Físico-Química*, McGraw-Hill, São Paulo, 1980. *Experimento*, v. 46, p. 231-233.

Calero M., Hernainz F., Blazquez G., Tenorio G., Martin-Lara M. A., *Study of Cr(III) biosorption in a fixed-bed column*, Journal of Hazardous Materials, v. 171, p. 886-893, 2009.

Canizares P., Carmona M., Baraza O., Delgado A., Rodrigo M. A., *Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400*, Journal of Hazardous Materials B131 (2006) 243–248.

Castilla M. C. et al., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, v.42, p.83-94, 2004.

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

Castilla M. C., Garcia M. A. F., Joly J. P., Toledo I. B., Marin F. C., Utrilla J. R., *Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments*, Langmuir, v. 11, p. 4386-4392, 1995.

Chairat M., Rattanaphani S., Bremner J. B., Rattanaphani V., *Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton*, Dyes and Pigments, v. 76, p. 435-439, 2008.

Chu K. H., *Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart-Adams and Thomas models*, Journal of Hazardous Materials, v 177, p 1006-1012, 2010.

Claudino A. *Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes*, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 90p., 2003.

Cortez L. A. B., Lora E. E. S., Gómez E. O., *Biomassa para energia*, Campinas: Editora Unicamp, 732 p., 2008.

Coutinho B. M. F., Gomes S. A., Teixeira G. V., *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno*, Química Nova, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

Crank J., *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, London, 1965.

Crittenden J. C., *Water Treatment: Principles and Design*, 2 ed., MWH, 2005.

Crittenden B., Thomas W.J., *Adsorption Technology and Design*, London: Elsevier Science & Technology Books, 1998.

Cruz A. T., *Oxidação direta de benzeno para fenol, catalisada por paládio (II), utilizando oxigênio molecular*, Dissertação de mestrado, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, 1995.

Cussler E. L., *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, 2 ed. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 580p., 1997.

Dallago R. M., Smaniotto A., Oliveira L. C. A., *Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso*, Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões II e Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, setembro, 2005.

Daud W. M. A. W., Houshamnd A. H., *Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon*, *Journal of Natural Gas Chemistry* 19, 267–279, 2010.

Demiral H., Demiral I., Tümsek F., Karabacakoglu B., *Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation*, *Surface and Interface Analysis*. 2008; 40: 616–619.

Ding L. P., Bhatia S. K., Liu F., *Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory*, *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 3909 – 3928, 2002.

Do D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Series on Chemical Engineering: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

Domínguez A., Menéndez J. A., Fernández Y., Pis J. J., Nabais J. M. V., Carrott P. J., Carrott M. M. L. R., *Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 2006.

Elliott C., Colby T., Iticks H., *Activated carbon obliterans alter aspiration of activated charcoal*, *Chest* 96: 672–674, 1989.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, Documentos 83, Características e Evolução da Cultura do Milho no Estado de Alagoas entre 1990 e 2003, 2005.

Evans D. A., *Acid-base properties of organic molecules*, Harvard, 2006. Disponível em <www.courses.fas.harvard.edu/colgsas/1063> acessado em 27/03/2014.

Ficha de Informação Toxicológica do Fenol, disponível <[http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles /file/laboratorios/fit/fenol.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/fenol.pdf)> acessado em 27/03/2014.

Figueiredo L. M. J., Pereira R. F. M., Freitas M. M., Órfão M. J. J., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon, v. 37, p.1379-1389, 1999.

Florido A., Valderrama C., Arevaldo J. A., Casas I., Martinez M., Miralles N., *Application of two sites non-equilibrium sorption model for the removal of Cu(II) onto grape stalk wastes in a fixed-bed column*, Chemical Engineering Science, v 156, p 298-304, 2010.

Foley K. M., Hooven V. D. I. B., *Properties and industrial uses of corncobs*, In: POMERANZ, Y.; MUNCK. L. Cereals – a renewable resource. The American Association of Cereal Chemists, St. Paul, 1981.

Foust S. A., Wenzel L. A.; Clump W. C., Maus L.; Andersem B. L., *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

França A. S., Oliveira L. S., Oliveira V. F., Alves C. C. O., *Potencial use of crambe abyssinica press cake as na adsorbent: batch and continuous studies*, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

Freundlich H. M. F., *Over the adsorption in solution*, J. Phys. Chem. 57: 385–470, 1906.

Girgis B. S., Attia A. A., Fathy N. A., *Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H₃PO₄ under flowing gases*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., v. 299, p. 79–87, 2007.

Goyal M., Bhagat M., Dhawan R., *Removal of mercury from water by fixed bed activated carbon columns*, Journal of Hazardous Materials, v 171, p 1009-1015, 2009.

Guia de Química, Jim Clark, 2004, disponível em <<http://www.chemguide.co.uk/organicprops/phenol/acidity.html>> acessado em 27/03/2014.

Guilarduci V. V. S., Mesquita J. P., Martelli P. B., Gorgulho H. F., *Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino*, Química Nova, v. 29, p. 1226 – 1232, 2006.

Guimarães I. S., *Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 63p., 2006.

Guo J., Lua A. C., *Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation*, Carbon , v. 38, p. 1985–1993, 2000.

Guo Y., Rockstraw D. A., *Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation*, Bioresource Technology, v. 98, p. 1513–1521, 2007.

Gurses A., Dogar C., Karaca S., Açıyıldız M.; Bayrak R., *Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye*, Journal of Hazardous Materials, p. 254–259, 2006.

Hadouna H., Sadaoui Z., Souami N., Sahel D., Toumert I., *Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation*, Applied Surface Science 280 (2013) 1– 7.

Hamdaoui, O., Oualid, Saoudi F., Chiha M. Naffrechoux E., *Sorption of Malachite Green by a Novel Sorbent, Dead Leaves of Plane Tree: Equilibrium and Kinetic Modeling*, Chemical Engineering Journal, v. 143, p. 73 – 84, 2008.

Hamdaoui O., *Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick*, Journal of hazardous materials, v135, f 1-3, p 264-273, 2006.

Hameed B. H., Rahman A. A., *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material*, Journal of Hazardous Materials 160: 576–581, 2008

Han R., Wang Y. Zhao X., Wang Y., Xie F., Cheng J., Tang M., *Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves*, *Desalination*, v. 245, p. 284-297, 2009.

Ho Y. S., *Review of second-order models for adsorption systems*, *J. Hazard Mater.*, v. B136, p. 681–689, 2006.

Ho Y. S., Mckay G., *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat*, *Water Res*; v. 34, p.735–742, 2000.

Ho Y.S., Mckay G., *Pseudo-second order model for sorption processes*, *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.

Hof M., *Basics of Optical Spectroscopy*, In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: WILEY-VCH, p. 39-47, 2003.

Hollas J. M., *Modern Spectroscopy*. 4. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. 452 p.

Homem E. M., *Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 112 p. Tese (Mestrado).

Hu, Z., Srinivasan M. P., Ni Y., *Novel Activation process for Preparing Highly microporous and Mesoporous Activated Carbons*, *Carbon*, v. 39, p. 877-886, 2001.

Indústria Química Atanor, disponível em
<http://www.atanor.com.ar/por/negocios_domesticos/quimicos/productos/fenol.php> acessado em 26/03/2014.

Ioannidou O., Zabaniotou A., *Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, p. 1966-2005, 2007.

Jagtøyen M., Derbyshire F., *Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation*, Carbon, v. 36, p. 1085-1097, 1998.

Jeon C., Holl W. H., *Chemical modification of chitosan and equilibrium study for mercury ion removal*, Water Res, v. 37, p. 4770-4780, 2003.

Jung W. M., Ahn H. K., Lee Y., Kim P. K., Rhee S. J., Park T. J., Paeng J. K., *Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC)*, Microchemical Journal, v. 70, p. 123-131, 2001.

Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjam Z., *Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46*, Journal of Cleaner Production 54 (2013) 296e306.

Karimi-Jashni A., Narbaitz R. M., *Impact of pH on the adsorption and desorption kinetics of 2-nitrophenol on activated carbons*, Water Res 1997;32:3039.

Keane M. A., *The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers*, Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects, v. 138, p. 11-20, 1998.

Kennedy L. J., Vijaya J. J., Kayalvizhi K., Sekaran G., *Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process*, Chemical Engineering Journal 132: 279–287, 2007.

Kilduff J., King C., *Effect of carbon adsorbent surface properties on the uptake and solvent regeneration of phenol*, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 1603–1613.

Kumar K. V., Ramamurthi V., Sivanesan S., *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, p. 14–21, 2005.

Kumar S., Zafar M., Prajapati J. K., Kumar S., Kannepalli S., *Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution*, Journal of Hazardous Materials 185: 287–294, 2011.

Lagergren S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*, Kungliga Svenska Vetenskaps akademien Handlingar, v. 24, p. 1–39, 1898.

Latini A. A. F., *Produção de adsorvente a partir de resíduo do processamento de café solúvel visando a adsorção de aminoácidos em solução*, Proposta de Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, UFMG, 2006.

Lavich R. R., *Simulação de uma coluna de adsorção em leito fixo para remoção de poluentes de gás e petróleo*, Universidade Federal de Santa Catarina, Monografia Final, 2003.

Letterman R. D., *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*, 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.

Liu C., Bai R., Hong L., Diethylenetriamine-grafted poly (glycidyl methacrylate) adsorbente for effective copper ion adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 303, p. 99-108, 2006.

Loredo-Cancino M., Soto-Regalado E., Cerino-Córdova F. J., García-Reyes R. B., García-León A. M., Garza-González M. T., *Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization*, *Journal of Environmental Management* 125: 117e125, 2013.

Loureiro L. F., *Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água*, Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, Centro Tecnológico - Universidade Federal do Espírito Santo, 2012.

Malkoc E., Nuhoglu Y., *Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of Quercus ithaburensis*, *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, p. 1020–1029, 2007.

Manocha S., *Porous Carbons*, *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.

Marsh H., Reinoso F. R., *Activated Carbon*, Elsevier Science & Technology Books, 536 p., 2006.

Martínez M. L., Torres M. M., Gusmáns C. A., Maestri D. M., *Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells*, *Industrial Crops and Products*, v. 23, p. 23–28, 2006.

Masel R., *Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces*, Wiley Series in Chemical Engineering. 1 Ed. 1996.

McMurry J., Organic Chemistry, 8th edition, 2012.

Medeiros L. L., *Avaliação do desempenho de carvões ativados de bagaço de cana de açúcar, endocarpo de coco da baía e de coco-babaçu na remoção de cloro residual*, 51 f., Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, João Pessoa, PB, 2001.

Ministério da Agricultura da República Federativa do Brasil, disponível em <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/milho>> acessado em 27/03/2014.

Mittal A., Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, v. B133, p. 196–202, 2006.

Mohan S.V., Rao N.C., Karthikeyan J., Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study, *J. Hazard Mater.*, v. B90, p. 189–204, 2002.

Moreno R. M., Junior E. C. A., Franco T. T., *Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno*, Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.

Nabais J. M., Gomes J. A., Suhas P. J., Carrott C., Laginhas S., *Roman phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: influence of surface properties*, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 904–910.

Neiva Junior A. P. J., Filho J. C. S., Tiesenhausen I. E. M. V. V., Rocha G. P.; Capelle E. R.; Filho C. C. C. C., *Efeito de diferentes aditivos sobre os teores de*

proteína bruta, extrato etéreo e digestibilidade da silagem de maracujá, Ciênc. agrotec., Lavras, v. 31, n. 3, p. 871-875, maio/jun., 2007.

Nevskaia D. M., Santianes A., Munoz V. A., Guerrero R., Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, Carbon 1999;37:1065.

Nunes D. L., Franca A. S., Oliveira L.S., *Use of Raphanus sativus L. press cake, a solid residue from biodiesel processing, in the production of adsorbents by microwave activation*, Environmental Technology, 32: 1073-1083, 2011.

Ocampo-Perez R., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R. M., *Adsorption rate of phenol from aqueous solution onto organobentonite: Surface diffusion and kinetic models*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 364, p. 195–204, 2011.

Ofomaja A. E., *Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre*, Process Biochem, 42: 16–24, 2007.

Oliveira L. S., Franca A. S., *Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes*, In: C.L. Turner; J.A. Randovski (Eds.) Encyclopedia of Food Science Research. New York: Nova Publishers, p.171-210, 2012.

Oliveira L. S.; França A. S., *Conventional and Non-Conventional Thermal Processing for the Production of Activated Carbons from Agro-Industrial Wastes*, In: James F. Kwiatkowski. (Org.). Activated Carbon: Classifications, Properties and Applications, chapter 3. New York: Nova Publishers, p. 205-238, 2011.

Oliveira L. S., França A. S., *Low-cost adsorbent from agri-food wastes*, In: Lorenzo V. Greco; Marco N. Bruno. (Eds.), *Food Science and Technology: New Research*. Nova Publisher, New York, cap. 4, 39 p., 2008.

Oliveira L. S., França A. S., Latini A. F., *Low cost food waste-based adsorbent for the removal of phenylalanine from aqueous solutions*, *Abstracts/Journal of Biotechnology* 136S, S460–S495, 2008.

Oliveira W. E., França A. S., Oliveira L. S.; Rocha S. D., *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions*, *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, p. 1073-1081, 2008b.

Oscik J., Cooper I. L., *Adsorption*, John Wiley & Sons, 1982.

Ozkaya B., *Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models*, *Journal of Hazardous Materials* B129 (2006) 158–163.

Perry J., *Manual del Ingeniero Químico*, Capítulo 16, Mc Graw Hill, 6 Ed, 1998.

Peruzzo L.C., *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo*, Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 80p. Tese de Mestrado.

Processo Raschig-Hooker para produção de fenol, disponível em <http://www.lookchem.com/Chempedia/Chemical-Technology/Organic-Chemical-Technology/7743.html> acessado em 27/03/2014.

Puziy A. M., Poddubnaya O. I., Alonso A. M., Garcia F. S., Tascon J. M. D., *Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin*, Carbon, v. 43, p. 2857–2868, 2005.

Puziy A. M.; Poddubnaya O. I., Alonso A. M., Garcia F. S., Tascón J. M. D., *Synthetic carbons activated with phosphoric acid. 1. Surface chemistry and ion binding properties*, Carbon, v. 40, p. 1493–1505, 2002.

Qiu G., Guo M., *Quality of poultry litter-derived granular activated carbon*, Bioresource Technology 101: 379–386, 2010.

Reffas A., Bernardet V., David B., Reinert L., Lehocine M. B., Dubois, M., Batisse N., Duclaux L., *Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL*, Journal Of Hazardous Materials, 2010, Vol.175(1-3), pp.779-788

Registro de CAS RN 108-95-2 na Base de Dados de Substâncias GESTIS do IFA, acessado em 27/03/2014.

Reinoso F. R., *Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones*, Revista Uniandes, p. 66–69, 2005.

Reinoso F. R., Sabio M., *Textural and chemical characterization of microporous carbons*, Advances in Colloid and Interface Science, v. 76, p. 271 – 294, 1998.

Rengaraj S., Moon S. H., Sivabalan R., Arabindoo B., Murugesan V., *Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: rubber seed coat*, J. Hazard. Mater. B89 (2002) 185–196.

Ródenas M. A. L., Amorós D. C., Solano A. C., *Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH*, An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, v. 41, p. 267-275, 2003.

Rodrigues F. A., *Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007, Dissertação (Mestrado), Unicamp.

Romao C. C., Salvador L., Lopes T. A., Barros R. M., Coneglian C. M. R., Brito, N. N., Sobrinho G. D., Tonso S., Pelegrini R., *Tratamento de efluentes da indústria de curtume*, III Fórum de Estudos Contábeis, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET,UNICAMP), p.9. Campinas, 2003.

Sabio M., Reinoso F. R., Caturla F., Selés M.J., *Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid*, *Carbon*, v. 33, p. 1105–1113, 1995a.

Sablinskas V., *Instrumentation*. In: Gauglitz, G.; Vo-Dinh T. (Ed) *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim: Wiley-Vich, 2003, p. 48-69.

Sablinskas V., Steiner G., Hof M., *Applications*. In: GAUGLITZ G.; VO-DINH T. (Ed.) *Handbook of Spectroscopy*, Weinheim: WILEY-VCH, p. 89-168, 2003.

Saka C., *BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl₂*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95: 21–24, 2012.

Salame I. I., Baandorz J. T., *Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons*, *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 264, p. 307-312, 2003.

Salman J. M., Njokua V. O., Hameed B. H., *Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon*, Chemical Engineering Journal 174 (2011) 33– 40.

Savova D., Apak E., Ekinci E., Yardim F., Petrova N., Budinova T., Razvigorova M. e Minkova V., *Biomass conversion to carbon adsorbents and gas*, Biomass and Bioenergy, 21, 133–142, 2001.

Senthilkumar R., Vijayaraghavan K., Thilakavathi M., Iyer P.V.R., Velan M., *Seaweeds for the remediation of wastewaters contaminated with zinc (II) ions*, Journal of Hazardous Materials, 136(3):791-799, 2006.

Site da Secretaria da Educação do Governo do Estado do Paraná, disponível em <
<http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1770&evento=5>> acessado em 27/03/2014.

Soares A. G, *Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

Solomons G., Fryhle C., Organic Chemistry, 7^a ed, 2002.

Stein Agronegócios, disponível em <
<http://www.steinagronegocios.com.br/index.php/nossos-produtos/milho>>
acessado em 27/03/2014.

Suzuki M., *Adsorption Engineering*, Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278p, 1990.

Tavares C. R. G., Veit M. J., Cossicha E. S., Costa S. M. G., Gonzales A. M., *Isotermas de Adsorção de Cobre (II) sobre Biomassa Fúngica Morta*, Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção – EBA, Rio de Janeiro – RJ, p.24 – 31, 2003.

Teixeira V. G., Coutinho F. M. B., Gomes A. S., *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno*, Química Nova, Vol. 24, N° 6, 808-818, 2001.

Treybal R. E., *Mass-transfer operations*, New York: McGraw-Hill Book Company, 2. ed., 1968.

Uddin M. T., Rukanuzzaman M., Rahman Khan M. M., Islam M. A., *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (Artocarpus heterophyllus) leaf powder: a fixed-bed column study*, Journal of Environmental Management, v 90, p 3443-3450, 2009b.

Vadivelan V., Kumar K.V., *Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk*, J. Colloid Interf. Sci. v. 286, p. 90–100, 2005.

Vilar V. J. P., Botelho C. M. S., Boaventura R. A. R., *Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behavior*, Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 120–132, 2007.

Wang Y., Gao H., Yeredla R., Xu, H., Abrecht M., *Control of pertechnetate sorption on activated carbon by surface functional groups*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 305, p. 209–217, 2007.

Wang, Z., Nie, E., Li, J., Zhao, Y., Luo, X., Zheng, Z., *Carbons prepared from Spartina alterniflora and its anaerobically digested residue by H₃PO₄ activation: characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions*, J. Hazard.Mater. 188, 29-36, 2011.

Webb P. A., ORR C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, p 24, 1997.

Weber W. J., Morris J .C., *Kinetics of adsorption on carbon from solution*, J. Sanitary Eng. Div. Proceed. Am. Soc. Civil. Eng., v., p. 89 31–59, 1963.

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

Xiao H., Peng H., Deng S., Yang X., Zhang Y., Li Y., *Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution*, Bioresource Technology, 111: 127–133, 2012.

Xu X., Gao B., Wang W., Yue Q., Wang Y., Ni S., *Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v 70, p 46-52, 2009.

Yan G., Viraraghavan T., Chen M., *A new model for heavy metal removal in a biosorption column*, Adsorption Science & Technology, 19(1):25-43, 2001.

Yang Y., Chun Y., Sheng G., Huang M., *pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat Residue-Derived Black Carbon*, Langmuir, v. 20, p. 6736–6741, 2004.

Yoon Y. H., *Application of gas adsorption kinetics I: a theoretical model for respirator cartridge service life*, American Industrial Hygiene Association Journal, 45, 509-516, 1984.

Zafar M. N., Nadeem R., Hanif M. A., *Biosorption of Nickel from Protonated Rice Bran*, Journal of Hazardous Materials, v. 147, p. 687 - 695, 2006.

Ziglio B. R., Bezerra J. R. M. V., Branco I. G., Bastos R., Rigo M., *Elaboração de Pães com Adição de Farinha de Sabugo de Milho*, Revista Ciências Exatas e Naturais, Vol.9 nº 1, Jan/Jun 2007.

Zuo S., Yang J., Liu J., Cai X., *Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material*, Fuel Processing Technology, v. 90, p. 994–1001, 2009a.