

ADSORÇÃO DE FENOL EM CARBONO ATIVADO COMERCIAL NORIT RB4.

Wendy de Oliveira Nunes¹, Rafael Barbosa Rios²

¹ Graduanda do curso Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró – Rio Grande do Norte. E-mail: wendy.nunes@alunos.ufersa.edu.br

² Professor Dr. em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró – Rio Grande do Norte. E-mail: rafael.rios@ufersa.edu.br

Resumo: Os efluentes industriais vêm ocasionando uma crescente preocupação à sociedade devido ao risco ambiental que geram para humanos, animais e plantas. Um dos poluentes mais indesejáveis, presente nas águas residuais industriais, é o fenol, especialmente devido à sua toxicidade. Este composto não é removido da água por tratamentos convencionais e a adsorção vem sendo apontada como a tecnologia adequada para esse tipo de separação. Este estudo tem como objetivo avaliar a remoção de fenol de efluentes aquosos através da adsorção utilizando o carbono ativado comercial Norit RB4. Para isso, foram realizados ensaios cinéticos de adsorção e foi levantada uma isoterma de adsorção de fenol a 25 °C. Nos ensaios cinéticos, observou-se que o tempo de equilíbrio de adsorção foi de aproximadamente 120 minutos e, ao ajustar os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,997$). A partir da isoterma, observou-se que na concentração de equilíbrio de 76 mg/L foi obtida a quantidade adsorvida de fenol de 128 mg/g, o que sugere o Norit RB4 como um potencial material para a separação fenol-água. Ao avaliar a qualidade do ajuste com os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Temkin e Redlich-Peterson, o modelo de Langmuir apresentou um dos melhores ajustes ($R^2 = 0,969$), sendo, portanto, o mais adequado para descrever a adsorção desse sistema devido a sua maior recorrência na literatura.

Palavras-chave: Fenol; Carbono ativado; Adsorção; Cinética; Isoterma.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural finito, que é considerado como o meio mais importante e fundamental para a manutenção da vida na terra. Considerando a degradação descontrolada que a água sofreu nos últimos tempos, existem muitas preocupações de âmbito social e científico acerca da sua disposição no planeta, embora esta ainda seja abundante. A atividade industrial, como consequência do desenvolvimento urbano, tem intensificado a geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos, tornando-se a maior causa de poluição nos corpos hídricos [1].

Entre os diversos poluentes que existem, estão os compostos fenólicos, que são amplamente utilizados pela indústria em diversos ramos como refinarias, petroquímicas, farmacêuticas, têxtil, tintas, polímeros, entre outros. Como consequência disso, os efluentes líquidos produzidos são descartados, muitas vezes, de maneira indevida no ambiente aquático [2].

O fenol e seus derivados são compostos contaminantes, em sua maioria cancerígenos, que mesmo presente em baixas concentrações nos corpos hídricos, tornam-se um grande empecilho quanto ao reaproveitamento da água. Estas substâncias são solúveis em água e em solventes orgânicos e possuem alta mobilidade, o que facilita o seu aparecimento em nascentes, conferindo cheiro e gosto desagradáveis à água. Além de serem facilmente absorvidos por vias aéreas, cutânea e oral, os compostos fenólicos são altamente tóxicos para a espécie humana e para os seres aquáticos, podendo causar danos e problemas de saúde. Por conta disso, sua quantidade em efluentes é regulamentada por órgãos ambientais [1,2-3]. Segundo a Resolução CONAMA 430/2011 [4], em águas residuais, os níveis máximos permitidos de fenóis totais são de 0,5 mg/L. Já em águas doces de classe 1, esses níveis são de apenas 0,003 mg/L, conforme a Resolução CONAMA 357/2005 [5].

Em razão das limitações referentes ao seu descarte em águas superficiais e da ineficiência de métodos convencionais de tratamento de água na remoção de fenol, algumas tecnologias alternativas podem ser empregadas

para a remoção deste contaminante. Algumas delas são: precipitação, coagulação, floculação, oxirredução, tratamento biológico, troca iônica, separação por membranas, osmose reversa e adsorção [6-9].

Dessa maneira, a adsorção em carbonos ativados surge como um tratamento alternativo e promissor para a remoção de fenol a partir de soluções aquosas, pois possui baixo custo, fácil implementação e alta eficiência [10]. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a adsorção de fenol no carbono ativado comercial RB4 (Cabot Corporation, EUA). Para isso, será determinada a cinética de adsorção e a isoterma de adsorção de fenol, como forma de avaliar a performance do Norit RB4 como material para a separação de fenol de soluções aquosas.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. Fundamentação teórica

2.1.1. Fenol

O fenol (C_6H_5OH) é um composto aromático que foi isolado pela primeira vez pelo químico alemão Rounge em 1834, a partir do alcatrão de carvão. Ele é um composto que não ocorre naturalmente nos corpos hídricos. Sua solubilidade em água em temperatura ambiente é de 9,3 g/100mL de água. É um composto completamente miscível em solventes orgânicos, principalmente, álcool, éter, glicerina, clorofórmio e sulfeto de carbono. Os fenóis são tóxicos aos seres aquáticos, mesmo em concentrações muito baixas, e alteram o sabor dos peixes e a aceitabilidade das águas, pois concedem sabor e odor desagradáveis. Sua manipulação pode causar danos à pessoa exposta a ele através da inalação, ingestão, contato com os olhos e a pele. O fenol pode ser rapidamente absorvido através da pele e pode causar queimaduras tanto na pele quanto nos olhos. Em casos de exposição severa, pode acometer comas, convulsões e cianoses. O fenol pode também afetar o fígado, rins, pulmões e sistema vascular [7].

A ingestão de apenas um grama de fenol é fatal para o ser humano. Sua ingestão provoca gastroenterite com dores, vômitos, diarreias, além de forte odor característico. O fenol resseca e retrai a mucosa. Por sua ação sobre o sistema nervoso central, pode ocorrer cefaleias, obnubilação, vertigens, fraqueza muscular, delírios, convulsão, pulso arritmico e morte. Fenóis estão presentes em efluentes líquidos de diversos setores industriais, tais como refinarias, coquearias, indústria petroquímica, farmacêuticas, plásticos, resinas, produtos alimentícios, tintas e indústria de celulose. O tratamento de efluentes que contém compostos fenólicos através de adsorção com carbono ativado é considerado um método econômico e eficiente, devido à alta capacidade de adsorção e ao baixo custo de operação, o que faz com que essa técnica venha sendo muito utilizada para purificação final de água [7].

2.1.2. Tratamento de efluentes

Segundo ABNT NBR 9800 [11], define-se como efluente líquido o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. O tratamento a ser utilizado varia de acordo com o ramo de atividade industrial, mas deve contemplar a remoção dos poluentes nele presentes, visando atender às legislações ambientais pertinentes (ABNT, 1987). Os processos se dão em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) e podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos, em função da natureza dos poluentes. As principais etapas de tratamento são listadas abaixo [7]:

- Tratamento preliminar: Consiste na remoção de sólidos grosseiros presentes no efluente através de grades ou peneiras. Esta etapa é importante para evitar a obstrução de canalizações ou bombas usadas no transporte do efluente.
- Tratamento primário: Nesta etapa ocorre a adição de um coagulante ao efluente, depois há a floculação das partículas sólidas e, seguidamente, a sedimentação, clarificando, assim, o efluente.
- Tratamento secundário: Tem o objetivo de remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão do efluente. Pode ser feita por meio de processos biológicos aeróbios (em presença de oxigênio) ou anaeróbios.
- Tratamento terciário: Trata-se da remoção de poluentes específicos ou daqueles que não foram eficientemente removidos nas etapas anteriores. Para isso podem ser utilizados processos de eletrólise, fotocatalise, ozonização, adsorção, entre outros.

2.1.3. Adsorção

A adsorção é um processo de separação que consiste na aderência de um contaminante (adsorbato), em solução aquosa ou gasosa (adsorvivo), à superfície de um sólido (adsorvente) que está em contato com o fluido. A maior utilidade deste método é o tratamento de efluentes líquidos ou gasosos, entretanto, também pode ser utilizado para separação de componentes de uma mistura, por exemplo, em análises cromatográficas [7].

O adsorvente geralmente é um material sólido poroso, no qual em sua superfície acontece o processo de adsorção. As substâncias que se desejam remover de determinado fluido são aderidas pelos poros do adsorvente. Se o fluido for multicomponente, algumas substâncias podem ser mais adsorvidas do que outras. O tamanho dos poros subdivide os adsorventes em três classificações: microporosos, com diâmetro interno menor do que 2 nm,

mesoporosos, com diâmetro interno entre 2 nm e 50 nm, e macroporosos, com diâmetro interno maior do que 50 nm [12,13].

O adsorbato é a substância que será removida pela adsorção, sendo aderida pelos poros do adsorvente. Esta pode ser um íon, átomo ou molécula que está presente no fluido e possui afinidade com a superfície do adsorvente. A adsorção é um dos métodos de tratamento de efluentes mais utilizados. Os fatores que influenciam esse processo são físico-químicos, como área superficial do adsorvente, tamanho da partícula a ser removida, características estruturais e morfológicas do adsorvente, interação entre adsorvente e adsorbato, tempo de contato, temperatura e pH [12].

Na adsorção existem duas formas pelas quais o processo pode ocorrer, sendo elas a adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção). A adsorção física é reversível tanto para líquidos quanto para gases, pois as forças preponderantes são as de Van Der Waals. Assim, não há valores de entalpia suficientemente altos para quebrar as ligações do adsorbato e a identidade da substância é preservada. Já a quimissorção é causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes entre adsorbato e adsorvente, isto acontece por rearranjo de forças e está restrito à primeira camada superficial do adsorvente [12].

2.1.4. Carbonos ativados e o adsorvente comercial Norit RB4

Os carbonos ativados podem ser obtidos a partir da queima de matéria orgânica como madeira, resíduos de petróleo, ossos de animais, endocarpo do coco, carvão mineral, e até algumas sementes, entre outras matérias-primas, os quais podem ter origem natural ou sintética. A ativação deste material pode ocorrer de maneira física, em altíssimas temperaturas, ou química, com o auxílio de alguns reagentes, sendo esta última forma a mais usada devido a sua rapidez e maior controle na geração de poros [13]. Dentre os diversos tipos de adsorvente que existem, os mais utilizados são os carbonos ativados, devido à área superficial específica elevada, porosidade, forte interação superficial, além de ser um material versátil e de fácil acesso.

2.1.5. Cinética de adsorção

Os estudos de cinética são de extrema importância para os sistemas de adsorção, uma vez que revelam o tempo no qual as moléculas da substância contaminante são adsorvidas pelo adsorvente. Para compreensão dos mecanismos envolvidos é importante saber que o tempo de adsorção depende de características físico-químicas do adsorvente, como a estrutura dos poros, do adsorbato, como peso molecular, solubilidade etc., e da solução, como pH, temperatura e concentração [12].

Após a obtenção dos dados no ensaio cinético, é importante fazer a averiguação de modelos cinéticos matemáticos, pois com eles é possível saber a quantidade removida de adsorbato na fase fluida em função do tempo devido a transferência de massa do componente presente no fluido para a superfície do adsorvente [13]. Existem diversos modelos de cinética de adsorção, porém os mais utilizados são os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

2.1.5.1 Modelo de Pseudo-Primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem foi a primeira equação de taxa a descrever a adsorção líquido-sólido, proposto por Lagergren em 1898. Este modelo é muito utilizado atualmente, porém possui algumas restrições de aplicação em relação ao tempo de contato entre adsorbato e adsorvente [12,13]. A equação do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren é mostrada a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Sendo k_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), q_t a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em determinado tempo (mg/g) e t o tempo de reação (min).

2.1.5.2 Modelo de Pseudo-Segunda ordem

Já modelo de pseudo-segunda ordem não tem restrições de faixa de tempo de contato e também descreve a adsorção líquido-sólido. Esse modelo foi proposto por Yuh-Shan Ho e G. McKay em 1999 e sua equação é apresentada a seguir [12,13]:

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

Sendo k_2 a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min^{-1}), q_e a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g), q_t a quantidade adsorvida por grama de adsorvente em determinado tempo (mg/g) e t o tempo de reação (min).

2.1.6. Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são tidas como um dos melhores métodos para representar um processo de adsorção. A partir desses dados de equilíbrio é possível observar a concentração do adsorbato na fase fluida e sua concentração na superfície do adsorvente. Essa relação entre as fases líquida e sólida é fundamental para a resolução dos modelos cinéticos a partir da condição de equilíbrio obtida com a isoterma.

Assim como na cinética, existem diversos modelos de isotermas que podem ser ajustados aos dados experimentais de forma a descrever o equilíbrio de adsorção. Alguns desses modelos são: os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Sips e Redlich-Peterson.

2.1.6.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir é o mais simples dos modelos. Essa isoterma tem como característica a homogeneidade da distribuição dos sítios de ligação na superfície do adsorvente, a não interação entre as moléculas de adsorvente, a interação de todas as espécies em um único tipo de sítio, bem como o fato de que a adsorção ocorre em monocamadas e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, nem saltam de um sítio para o outro [12]. A equação do modelo é mostrada a seguir:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

onde q_e é a quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente (mg/g), q_{max} é um parâmetro que representa a capacidade máxima de adsorção (mg/g), K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente (L/mg), e C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L). A partir do parâmetro K_L é possível tirar algumas conclusões. Se $K_L > 1$, a adsorção não é favorável, se $0 < K_L < 1$, o processo é favorável, se $K_L = 1$, a isoterma é linear e se $K_L = 0$, a isoterma é irreversível.

2.1.6.2 Modelo de Freundlich

Este modelo empírico baseia-se na adsorção em multicamadas sobre superfícies heterogêneas, na qual há uma grande quantidade de sítios ativos e cada um possui quantidades de energia diferentes [12]. A equação de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

Sendo C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L), K_F a constante de capacidade de adsorção de Freundlich (L/g) e $1/n$ a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. Uma limitação da isoterma de Freundlich é que ela não prevê a saturação dos sítios, então deve ser usada em uma faixa de concentração com parâmetros ajustados.

2.1.6.3 Modelo de Temkin

O modelo empírico de Temkin é baseado na adsorção em monocamadas sobre uma superfície heterogênea. Esse modelo considera as interações adsorbato-adsorbato e assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente com o seu recobrimento e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação [12]. A equação de Temkin é apresentada a seguir:

$$q_e = B \cdot \ln(Kt \cdot C_e) \quad (5)$$

onde B (mg/g) é a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios e Kt é a constante de adsorção de Temkin (L/mg).

2.1.6.4 Modelo de Toth

A isoterma de Toth é um modelo empírico também baseado na adsorção sobre superfícies heterogêneas que possui três parâmetros empíricos [12]. A equação é representada por:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b_t \cdot C_e}{(1 + (b_t \cdot C_e)^{nt})^{\frac{1}{nt}}} \quad (6)$$

Sendo b_t a constante de adsorção de Toth (L/mg), e que tem mesma função da constante de Langmuir, e n_t a constante adimensional de Toth, que possui valores $0 < n_t \leq 1$. Quando $n_t = 1$, a isoterma de Toth se torna igual a isoterma de Langmuir e pode-se dizer que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea.

2.1.6.5. Modelo de Sips

A isoterma de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich [12]. A equação é dada por:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b_s \cdot C_e^{m_s}}{1 + (b_s \cdot C_e)^{m_s}} \quad (7)$$

Sendo b_s a constante de adsorção de Sips (colocar unidade) e m_s é a constante adimensional de Sips que possui valores $0 < m_s \leq 1$.

2.1.6.6. Modelo de Redlich-Peterson

A isoterma de Redlich-Peterson foi desenvolvida com o intuito de melhorar os modelos de Langmuir e Freundlich [12]. A equação deste modelo é mostrada abaixo:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_{RP} \cdot C_e}{1 + (K_{RP} \cdot C_e)^g} \quad (8)$$

Sendo K_{RP} a constante de adsorção de Redlich-Peterson (colocar unidade) e g é a constante adimensional de Redlich-Peterson, que possui valores $0 < g \leq 1$.

2.2. Metodologia

2.2.1. Materiais

Os materiais utilizados para a realização do presente trabalho são mostrados na Tabela 2:

Tabela 1. Materiais utilizados no trabalho (Autoria própria).	
Reagentes	Fabricante
Água destilada	-
Fenol líquido (90%)	Proquímios Comércio e Indústria Ltda (Brasil)
Adsorvente	Fabricante
Carbano ativado Norit RB4	Cabot Corporation (EUA)
Equipamentos	Fabricante
Balança analítica	PHD Equipamentos para Laboratórios (Brasil)
Incubadora SHAKER	Solab (Brasil)
Espectrofotômetro	Gehaka (Brasil)

A caracterização textural do carbono ativado usado neste trabalho é apresentada em Siqueira *et al.* [14]. O adsorvente apresenta alta microporosidade e área superficial específica, características que contribuem para um bom desempenho no processo de adsorção. Os dados de caracterização são apresentados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 2. Dados da caracterização textural do Norit RB4 [14] (Autoria própria).

Propriedades	Norit RB4
Área superficial específica [m ² /g]	907
Volume específico de poros [cm ³ /g]	0,39
Volume específico de microporos [cm ³ /g]	0,37
Fração de microporos [-]	0,949

2.2.2. Métodos

No presente trabalho, todos os experimentos foram realizados em duplicata. Antes de iniciar qualquer ensaio, o adsorvente passou por um processo de regeneração por aquecimento a 120 °C durante um período de 2 horas e 30 minutos.

2.2.2.1. Ensaio de Cinética de Adsorção

Para realização deste ensaio, foi preparada uma solução de fenol a 100 mg/L. Em seguida, 25 mL dessa solução foi colocada em contato com 0,1 g do adsorvente a uma temperatura de 25 °C, sob agitação de 160 rpm, a diferentes períodos de tempo (3, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 300, 360, 480, 900, 1080 e 1440 minutos). Ao final de cada tempo, a concentração final da solução foi medida em espectrofotômetro, a 270 nm, e com isso foram obtidas as respectivas quantidades adsorvidas. Assim, plotando um gráfico de quantidade adsorvida *versus* tempo foi possível determinar o tempo de equilíbrio da adsorção.

Para determinar a quantidade adsorvida de fenol, para cada tempo avaliado, foi utilizada a equação abaixo:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (9)$$

Sendo q_{ads} a quantidade adsorvida de fenol por unidade de massa de carbono ativado (mg/g), C_0 a concentração da solução inicial de fenol (mg/L), C_t a concentração da solução de fenol no tempo t (mg/L), V o volume da solução de fenol (L) e m a massa do carbono ativado regenerado (g).

2.2.2.2. Ensaio de Isoterma de Adsorção

Primeiramente foram preparadas as soluções de fenol em diferentes concentrações (10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L). Em seguida, 25 mL de cada solução foi colocada em contato com 0,025 g do adsorvente, sob uma agitação de 160 rpm, durante o tempo de equilíbrio determinado no ensaio cinético, e a temperatura de 25 °C. Ao final do experimento, foi medida a concentração final das soluções com o auxílio do espectrofotômetro, a 270 nm, e determinada a quantidade adsorvida de cada solução com a finalidade de plotar um gráfico de equilíbrio da concentração final *versus* quantidade adsorvida.

2.3. Resultados e Discussões

2.3.1. Ensaio de Cinética de Adsorção

Os experimentos cinéticos foram realizados em batelada, num período de 24 horas, com concentração inicial de fenol de 100 mg/L, sob temperatura controlada de 25 °C. O objetivo dos experimentos cinéticos foi avaliar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio da adsorção, bem como a velocidade de remoção do fenol utilizando o carbono ativado comercial RB4. O resultado do experimento cinético é mostrado através do Gráfico 1, que relaciona a quantidade adsorvida em função do tempo.

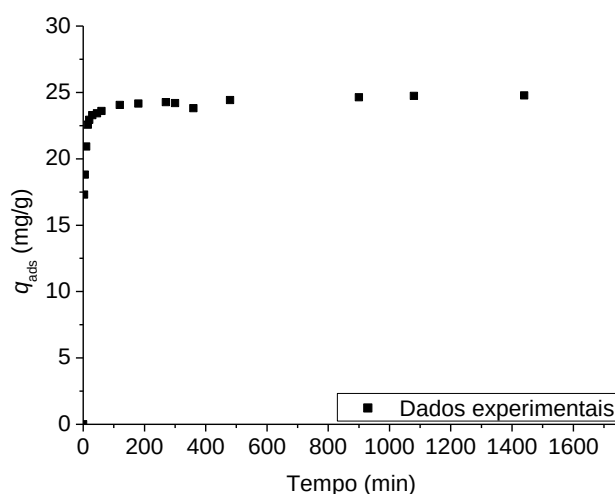


Gráfico 1. Quantidade adsorvida de Fenol em função do tempo (Autoria própria).

Através do gráfico é possível observar que a adsorção é muito rápida nos primeiros 45 minutos e depois mais lenta à medida que se aproxima do equilíbrio, o qual ocorre em um período de aproximadamente 100 a 120

minutos. Comportamento similar foi observado por Santana *et al.* [15], onde notou-se uma remoção superior a 50% de fenol nos primeiros 30 minutos do teste cinético, com o carbono ativado produzido a partir do resíduo de bambu e com área superficial específica ($S_{BET} = 856,78 \text{ m}^2/\text{g}$) elevada, como a do adsorvente utilizado no presente trabalho ($S_{BET} = 907 \text{ m}^2/\text{g}$).

Após a obtenção da curva cinética, os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem foram aplicados. O resultado pode ser observado no Gráfico 2 abaixo:

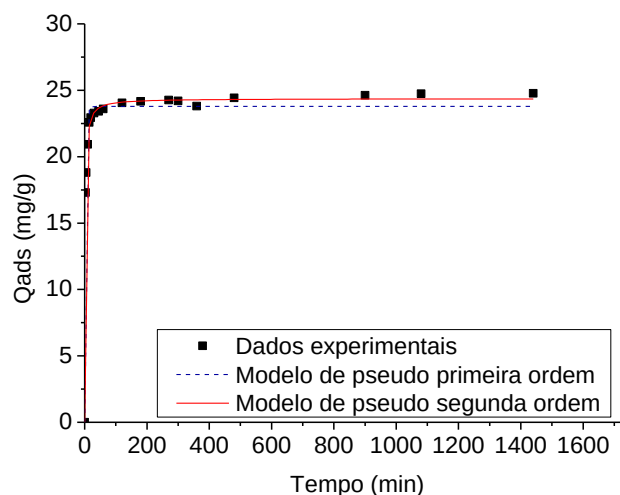


Gráfico 2. Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem (Autoria própria).

A partir da Tabela 3 é possível notar que o modelo de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,997$) foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais da cinética de adsorção.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção de fenol no carbono ativado Norit RB4 (Autoria própria).

Modelo de Pseudo-Primeira Ordem		
$q_e \text{ (mg/g)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
23,780	0,362	0,973
Modelo de Pseudo-segunda Ordem		
$q_e \text{ (mg/g)}$	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
24,374	0,030	0,997

O valor experimental da quantidade adsorvida foi de 24,049 mg/g, valor próximo ao obtido a partir do modelo de pseudo-segunda ordem, 24,374 mg/g, mostrando assim que este modelo se ajustou melhor aos dados obtidos na cinética. Um estudo realizado por Barbosa *et al.* (2014) [16], sobre a adsorção de fenol em carbono ativado, também mostrou que o modelo de pseudo-segunda ordem também se ajustou melhor aos dados experimentais ($R^2 = 0,95$) em relação ao modelo de pseudo-primeira ordem. O modelo de pseudo-segunda ordem supõe que a etapa limitante na velocidade pode ser de natureza química, envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, embora sejam necessários outros tipos de experimentos para verificar isso.

2.3.2. Ensaio de Isoterma de Adsorção

Após a execução do ensaio da isoterma de adsorção, foi obtido o Gráfico 3, que é mostrado abaixo:

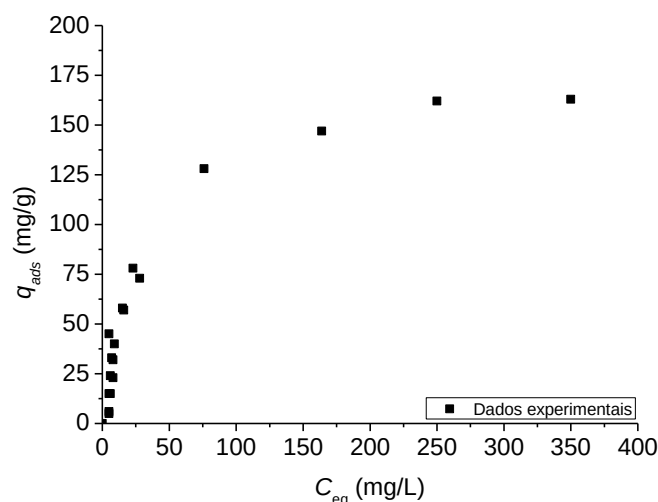


Gráfico 3. Quantidade adsorvida de Fenol em função da concentração final a 25 °C. (Autoria própria).

Com os resultados apresentados pode-se dizer que o Norit RB4 é um bom adsorvente para a finalidade de remoção de Fenol, visto que sua capacidade máxima de adsorção foi de 160 mg/g, em comparação com outros adsorventes utilizados para o mesmo objetivo na literatura. Na concentração de equilíbrio de 100 mg/L o Norit RB4 apresentou quantidade adsorvida de aproximadamente 140 mg/g. Para esta mesma concentração de equilíbrio, foram encontrados valores de quantidade adsorvida na ordem de 100 mg/g e 30 mg/L por Simonatto (2017) [1] e Barbosa *et al.* (2014) [16] em seus trabalhos. A Tabela 4 abaixo apresenta uma comparação entre as capacidades experimentais máximas de adsorção de alguns trabalhos.

Tabela 4. Comparação entre as capacidades experimentais de adsorção encontradas na literatura (Autoria própria).

Adsorvente	Q_{ads} (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	Condições operacionais	Fonte
Casca de coco - “Carbono 119”	44,1	724	T = 25 °C m = 0,2 g V = 50 mL	Simonatto [1].
Aguapé	144,0	640	T = 25 °C m = 0,1 g V = 25 mL	Barbosa [16].
Resíduo de Bambu ativado com CO ₂	558,3	856,78	T = 25 °C m = 0,01 g V = 10 mL	Santana [15].

Os resultados experimentais de equilíbrio foram modelados pelos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Redlich-Peterson e Temkin. As curvas obtidas podem ser observadas abaixo no Gráfico 4.

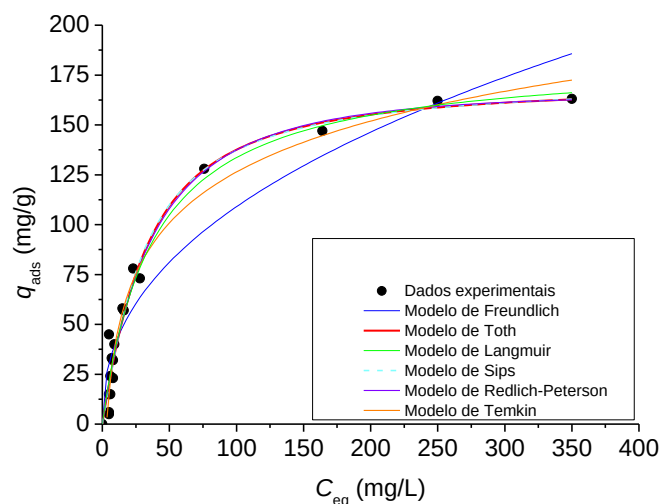


Gráfico 4. Dados experimentais e ajustes dos modelos de Isoterma de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Redlich-Peterson e Temkin (Autoria própria).

Os valores dos parâmetros ajustados aos modelos de cada isoterma, assim como o coeficiente de relação, R^2 estão expostos na Tabela 3 abaixo:

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de isoterma para adsorção de Fenol no carbono ativado Norit RB4 (autoria própria).

Isoterma de Langmuir			
q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	
184,1	0,026	0,969	
Isoterma de Freundlich			
$1/n$	K_F (L/g)	R^2	
2,350	614,230	0,907	
Isoterma de Temkin			
B (mg/g)	K_T (L/mg)	R^2	
36,8	0,310	0,968	
Isoterma de Sips			
q_{max} (mg/g)	bs (L/mg)	ms	R^2
173,0	0,032	1,143	0,969
Isoterma de Redlich-Peterson			
q_{max} (mg/g)	K_{RP} (L/mg)	g	R^2
208,0	0,022	1,069	0,968
Isoterma de Toth			
q_{max} (mg/g)	b_T (L/mg)	n_T	R^2
171,2	0,025	1,261	0,969

As isotermas de Langmuir, Sips, Redlich-Peterson e Toth representaram muito bem os dados experimentais com coeficientes de correlação, R^2 , entre 0,968 e 0,969. As curvas dos modelos de Sips, Redlich-Peterson e Toth ficaram sobrepostas entre si. As quantidades adsorvidas nas concentrações mais baixas crescem linearmente com a concentração, como esperado. Em concentrações mais altas, a quantidade adsorvida perde a linearidade devido ao preenchimento da monocamada.

A partir dos parâmetros de equilíbrio dos modelos de isoterma é possível tirar conclusões sobre o processo de adsorção. Valores de K_L para a isoterma de Langmuir entre 0 e 1 indicam que a adsorção é favorável, sendo o valor obtido para este trabalho igual a $K_L = 0,026$, logo o processo é favorável.

As constantes adimensionais apresentadas na Tabela 3, m_s (modelo de Sips), g (modelo de Redlich-Peterson) e n_T (modelo de Toth), estão relacionadas com a heterogeneidade do sistema. Quando tendem a zero indicam uma superfície heterogênea, já quando tendem a um indicam que se trata de uma superfície homogênea e que as equações dos modelos em questão se reduzem a equação de Langmuir. Foram obtidos valores de m_s , g e n_T iguais a 1,143, 1,069 e 1,261, respectivamente, sinalizando a homogeneidade do sistema.

Simonatto [1] e Machado [8] também obtiveram curvas com um bom ajuste ao modelo de Langmuir em seus trabalhos sobre adsorção de fenol em carbonos ativados. Ao aplicar a isoterma de Langmuir, Borges [17] obteve em seu trabalho um valor máximo de quantidade adsorvida de 98,2 mg/g, na faixa de concentração de 25 a 1000 mg/L à 25 °C, já no presente trabalho esta quantidade foi de 184,1 mg/g.

3. CONCLUSÕES

O presente estudo obteve a determinação de parâmetros de cinética e isoterma de adsorção de fenol em carbono ativado comercial Norit RB4, disponibilizando assim dados inéditos dessa combinação adsorvente/adsorvato para a literatura. Com os testes cinéticos foi possível observar que a adsorção se dá de forma muito rápida e logo nos primeiros 45 minutos já se observa uma remoção de aproximadamente 80%. Um tempo de equilíbrio de aproximadamente 120 minutos foi observado, sendo este tempo de contato considerado relativamente rápido.

O modelo cinético que obteve o melhor ajuste aos dados foi o pseudo-segunda ordem. A quantidade adsorvida obtida com este modelo foi de 24,374 mg/g, valor próximo ao experimental (24,049 mg/g). O melhor ajuste para a cinética de pseudo-segunda ordem sugere que no processo de adsorção entre o RB4 e o fenol ocorre a quimissorção, embora isso só possa ser confirmado a partir de outros experimentos.

No ensaio da isoterma de adsorção, obteve-se na concentração de equilíbrio de 100 mg/L uma quantidade adsorvida de 140 mg/g. Um dos modelos de isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados foi o de Langmuir, então pode-se dizer que o carbono ativado RB4 possui um número definido de sítios ativos, a adsorção de fenol ocorre em monocamadas, cada sítio comporta apenas uma molécula, os sítios possuem energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si.

O estudo de técnicas para tratamento de efluentes com fenol é de fundamental importância ambiental, social e

científica. Dessa forma, com os dados obtidos pode-se concluir que o adsorvente Norit RB4 mostrou um desempenho eficiente na remoção de fenol por adsorção. Sabendo disto, propõe-se a complementação deste trabalho com avaliação da influência do pH da solução e da temperatura. Com a obtenção desses resultados em batelada será possível realizar a aplicação dos dados em um sistema de leito fixo, para modelagem matemática, uma vez que este sistema é o que mais se aproxima da realidade das estações de tratamento de efluentes.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SIMONATTO, A. Remoção de Fenol em efluente sintético através de Adsorção com carvão ativado: 2017. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade Federal da Fronteira Sul, Erechim.
- [2] OLIVEIRA, D.G.M. Adsorção de Fenol em meio aquoso utilizando carvões ativados obtidos a partir da casca e do bagaço da cana-de-açúcar: 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha.
- [3] GUILARDUCI, V.V.S. Estudo da adsorção de Fenol em carvão ativado: 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei/MG.
- [4] BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011.
- [5] BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2006. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005.
- [6] CAVALCANTE, P.R.M. Remoção de Fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica: 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.
- [7] CAMPOS, E.C. Adsorção de Fenol via carvão ativado tendo como estudo de caso o efluente da Refinaria Gabriel Passos: 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG.
- [8] MACHADO, C.R.A; SAGGIORO, E.M; SILVA, Y.G.L; PEREIRA, L.P.S e CAMPOS, J.C. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. Revista Ambiente e Água – An interdisciplinary Journal of Applied Science, vol. 10, núm. 4. 2015. Taubaté/SP.
- [9] SILVA, T.E.P; SILVA, J.J; SANTOS, J.H.L; BARBOSA, C.M.B.M e DUARTE, M.M.M.B. Estudo cinético e de equilíbrio de adsorção para remoção de Fenol em soluções aquosas utilizando carvão ativado com CO₂. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20^a. 2014. Florianópolis/SC.
- [10] RIBEIRO, A.K.C; PENHA, V.C.S; CAVALCANTE, M.R.S e SILVA, F.W.M. Estudo da adsorção de Paracetamol em carbono ativado: 2020. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró/RN.
- [11] ABNT. Resíduos Sólidos - Classificação. Segunda edição, [s. l.], p. 77, 2004.
- [12] OLIVEIRA, S.P.D. Remoção do corante azul reativo 5G utilizando o adsorvente commercial Dowex Optipore SD-2: 2013. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo/PR.
- [13] PENHA, V.C.S. Tratamento de efluentes contaminados com paracetamol através da adsorção em batelada e coluna de leito fixo: 2020. Monografia – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró/RN.
- [14] SIQUEIRA, R.M; VILARRASA-GARCÍA, E; TORRES, A.E.B; AZEVEDO, D.C.S e BASTOS-NETO, M. Simple Procedure to Estimate Mass Transfer Coefficients from Uptake Curves on Activated Carbons: 2018. Chem. Eng. Technol. 10.1002/ceat.201800091.
- [15] SANTANA, G.M; TRUGILHO, P.F; BORGES, W.M.S; BIANCHI, M.L; PAES, J.B; NOBRE, J.R.C e MORAIS, R.M. Activated carbon from bamboo (*Bambusa vulgaris*) waste using CO₂ as activating agent for adsorption of methylene blue and phenol: Ci. Fl., Santa Maria, v. 29, n. 2, p. 769-778, abr./jun. 2019, ISSN 1980-5098. DOI: <https://doi.org/10.5902/1980509828648>.
- [16] BARBOSA, C.S; SANTANA, S.A.A; BEZERRA, C.W.B e SILVA, H.A.S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. Quim. Nova, Vol. 37, No. 3, 447-453, 2014.
- [17] BORGES, W.M.S.; ARANTES, A.C.C.; CASTRO, G.M.M.; BIANCHI, M.L.; NOBRE, J.R.C.; RESENDE, E.C.; CASTRO, J.P.; GUERREIRO, M.C. Revista Matéria, v.21, n.4, pp. 930 – 942, 2016.