



**FURG**

**Dissertação de Mestrado**

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DA  
CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.) POR  
ATIVACÃO QUÍMICA COM  $ZnCl_2$  E SUA APLICAÇÃO NA  
ADSORÇÃO DE FENOL**

---

**Sabrina Frantz Lütke**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS - Brasil**

**2019**

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DA  
CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.) POR  
ATIVÇÃO QUÍMICA COM  $ZnCl_2$  E SUA APLICAÇÃO NA  
ADSORÇÃO DE FENOL**

**por**

**SABRINA FRANTZ LÜTKE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2019

**Universidade Federal do Rio Grande - FURG**  
**Escola de Química e Alimentos**  
**Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental**

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

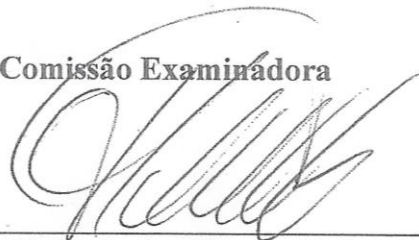
**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DE  
CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (ACACIA MEARNsii DE WILD.) POR  
ATIVACÃO QUÍMICA COM  $ZnCl_2$  E SUA APLICAÇÃO NA  
ADSORÇÃO DE FENOL**

Elaborado por

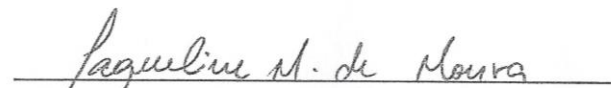
**Sabrina Frantz Lütke**

Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e  
Ambiental

Comissão Examinadora



**Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Júnior**  
(Presidente-Orientador)



**Prof. Dr. Jaqueline Motta de Moura - FURG**



**Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto - UFSM**

Rio Grande, 25 de fevereiro de 2019.

## DEDICATÓRIA

---

---

Dedico este trabalho aos meus pais, Astor e Evani, e minha irmã, Juliana.

## **AGRADECIMENTOS**

---

---

### **A Deus**

...pelas oportunidades colocadas em minha vida e por estar comigo nas dificuldades.

### **Aos meus pais, Astor e Evani**

...pelo incentivo e apoio nessa trajetória. Por nunca me deixarem desistir frente aos obstáculos. Por serem meus exemplos de responsabilidade, respeito, humildade, honestidade e tudo aquilo que contribuiu para formação da pessoa que sou hoje. E, principalmente, pelo amor incondicional. Devo tudo a vocês.

### **À minha irmã, Juliana**

...por sempre ser presente, mesmo distante geograficamente há quase 15 anos. Por ser meu maior exemplo de comprometimento.

### **Ao meu orientador, Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior**

...por ter acreditado no meu potencial e por toda confiança depositada em mim. Pelos ensinamentos e conselhos ao longo destes 4 anos que fiz parte do Laboratório de Tecnologia Industrial, sob sua orientação. Parte do meu crescimento e dos objetivos que atingi devo a ti.

### **Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto**

...pelo valioso aprendizado que tive com o senhor. Pelos ensinamentos profissionais e pessoais, os quais levarei pelo resto da minha vida. Agradeço pela confiança, tempo e paciência.

### **As minhas IC's Luana, Estéfani, Loreane e Stephany**

...por toda ajuda e dedicação neste trabalho e por terem me dado a oportunidade de compartilhar meu conhecimento.

**Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Industrial**

...pela amizade, companheirismo, ajuda e troca de conhecimento. Este apoio foi de fundamental importância para eu chegar até aqui.

**Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental**

...pelos conhecimentos passados.

**A FURG**

...pela estrutura física e por propiciar ensino e pesquisa de qualidade.

**A CAPES**

...pelo auxílio financeiro.

Muito obrigada!

## EPÍGRAFE

---

---

“Cada um de nós é, sob uma perspectiva cósmica, precioso. Se um humano discorda de você, deixe-o viver. Em cem bilhões de galáxias, você não vai achar outro.”

(Carl Edward Sagan)

# SUMÁRIO

---

---

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Justificativa.....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Histórico do Laboratório.....</b>	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Objetivo.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>21</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>22</b>
<b>3.1 Fenol.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2 Adsorção.....</b>	<b>24</b>
3.2.1 Cinética de Adsorção.....	26
3.2.2 Mecanismo de Transferência de Massa.....	27
3.2.3 Equilíbrio de Adsorção.....	29
3.2.4 Termodinâmica de Adsorção.....	31
<b>3.3 Carvão Ativado.....</b>	<b>32</b>
<b>3.4 Produção de Carvão Ativado.....</b>	<b>35</b>
3.4.1 Material Precursor.....	36
3.4.2 Carbonização.....	37
3.4.3 Ativação.....	37
<b>3.5 Utilização de Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Carvão     Ativado.....</b>	<b>40</b>
<b>3.6 Bagaço da Casca de Acácia-Negra.....</b>	<b>44</b>
<b>3.7 Adsorção de Fenol por Carvão Ativado.....</b>	<b>45</b>



<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>48</b>
<b>4.1 Material</b> .....	<b>48</b>
<b>4.2 Produção do Carvão Ativado</b> .....	<b>48</b>
<b>4.3 Caracterização do Material Precursor e do Carvão Ativado</b> .....	<b>52</b>
<b>4.4 Experimentos de Adsorção</b> .....	<b>53</b>
4.4.1 Experimentos do Delineamento Fatorial Fracionário.....	53
4.4.2 Experimentos Cinéticos.....	54
4.4.3 Análise de Weber e Morris.....	55
4.4.4 Experimentos de Equilíbrio.....	55
4.4.5 Parâmetros Termodinâmicos.....	56
<b>4.5 Análise de Regressão</b> .....	<b>56</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>5.1 Produção do Carvão Ativado</b> .....	<b>57</b>
<b>5.2 Caracterização</b> .....	<b>63</b>
<b>5.3 Cinética de Adsorção</b> .....	<b>68</b>
<b>5.4 Análise de Weber e Morris</b> .....	<b>70</b>
<b>5.5 Equilíbrio de Adsorção</b> .....	<b>72</b>
<b>5.6 Termodinâmica de Adsorção</b> .....	<b>74</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>77</b>
<b>APÊNDICE A. Curva de Calibração do Fenol</b> .....	<b>90</b>
<b>APÊNDICE B. Produção Bibliográfica</b> .....	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Representação da estrutura do fenol.....	22
<b>Figura 2.</b> Termos utilizados em adsorção.....	24
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção.....	28
<b>Figura 4.</b> Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida.....	30
<b>Figura 5.</b> Representação da estrutura do carvão ativado.....	33
<b>Figura 6.</b> Representação dos diferentes tipos de poros em um sólido.....	34
<b>Figura 7.</b> Alguns grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado...35	
<b>Figura 8.</b> Processo de produção do carvão ativado.....	36
<b>Figura 9.</b> Ativação física do carvão utilizando CO <sub>2</sub> como gás oxidante.....	38
<b>Figura 10.</b> Ativação química do carvão pela impregnação prévia do agente ativante.....	39
<b>Figura 11.</b> Ciclo da utilização de resíduos lignocelulósicos para produção de carvão ativado.....	41
<b>Figura 12.</b> Bagaço da casca da acácia-negra.....	45
<b>Figura 13.</b> Possíveis interações entre as moléculas de fenol e o carvão ativado.....	46
<b>Figura 14.</b> Etapas da produção do carvão ativado.....	49
<b>Figura 15.</b> Pré-tratamento do bagaço da casca de acácia-negra.....	50
<b>Figura 16.</b> Impregnação do agente ativante e carbonização do material precursor.....	50
<b>Figura 17.</b> Lavagem do carvão ativado.....	51
<b>Figura 18.</b> Gráfico de Pareto para a resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio.....	59
<b>Figura 19.</b> Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização ( $T_c$ ), tempo de carbonização ( $t_c$ ) e percentual de agente ativante (%AT).....	61
<b>Figura 20.</b> Cubo de resposta para a combinação dos fatores tempo de carbonização ( $t_c$ ), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão ( $t_i$ ).....	61
<b>Figura 21.</b> Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização ( $T_c$ ), tempo de carbonização ( $t_c$ ) e tempo de imersão ( $t_i$ ).....	62

<b>Figura 22.</b> Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização ( $T_c$ ), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão ( $t$ ).....	62
<b>Figura 23.</b> Imagens de MEV do (a) bagaço da casca de acácia-negra e (b) carvão ativado.....	64
<b>Figura 24.</b> Espectro de EDS do carvão ativado.....	65
<b>Figura 25.</b> Espectro de infravermelho do bagaço da casca de acácia-negra.....	66
<b>Figura 26.</b> Espectro de infravermelho do carvão ativado.....	67
<b>Figura 27.</b> Curvas cinéticas da adsorção de fenol em carvão ativado.....	68
<b>Figura 28.</b> Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de fenol em carvão ativado.....	70
<b>Figura 29.</b> Isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol em carvão ativado.....	72
<b>Figura 30.</b> Gráfico de Van't Hoff da adsorção de fenol em carvão ativado.....	74
<b>Figura A1.</b> Curva de calibração do fenol.....	90

## LISTA DE TABELAS

---

---

<b>Tabela 1.</b> Resíduos lignocelulósicos utilizados na produção de carvão ativado. ....	42
<b>Tabela 2.</b> Estudos de adsorção de fenol por carvão ativado. ....	47
<b>Tabela 3.</b> Valores utilizados no delineamento fatorial fracionário $2^{4-1}_{IV}$ .....	52
<b>Tabela 4.</b> Matriz do delineamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ para a produção do carvão ativado.....	52
<b>Tabela 5.</b> Respostas de capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio de acordo com a matriz do delineamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ .....	57
<b>Tabela 6.</b> Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio.....	58
<b>Tabela 7.</b> Propriedades do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário. ....	63
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros cinéticos da adsorção de fenol em carvão ativado. ....	69
<b>Tabela 9.</b> Constantes de difusão do modelo de Weber e Morris para a adsorção de fenol em carvão ativado. ....	71
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros de equilíbrio da adsorção de fenol em carvão ativado.....	73
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fenol em carvão ativado...	74

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

---

1. AGEFLOR, Agência Gaúcha de Empresas Florestais
2. ASTM, Sociedade Americana de Testes e Materiais, do inglês *American Society for Testing and Materials*
3. BPA, bisfenol A, do inglês *Bisphenol A*
4. EDS, espectroscopia de energia dispersiva, do inglês *energy dispersive spectrometry*
5. FTIR, infravermelho com transformada de Fourier, do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*
6. IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
7. IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*
8. MEV, microscopia eletrônica de varredura
9. USEPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, do inglês *United States Environmental Protection Agency*

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

---

1. %AT, percentual de agente ativante (%)
2.  $a$ , velocidade inicial do modelo de Elovich, em  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$
3.  $A_s$ , área superficial específica, em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
4.  $b$ , constante de dessorção do modelo de Elovich, em  $\text{g mg}^{-1}$
5.  $C$ , parâmetro do modelo de Weber e Morris relacionado com a espessura da camada limite do filme
6.  $C_o$ , concentração de adsorbato inicial, em  $\text{mg L}^{-1}$
7.  $C_e$ , concentração de adsorbato no equilíbrio, em  $\text{mg L}^{-1}$
8.  $C_f$ , concentração de adsorbato final, em  $\text{mg L}^{-1}$
9.  $D_p$ , diâmetro médio de partícula, em  $\mu\text{m}$
10.  $EMR$ , erro médio relativo, em %
11.  $k_1$ , constante cinética de pseudoprimeira ordem, em  $\text{min}^{-1}$
12.  $k_2$ , constante cinética de pseudossegunda ordem, em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
13.  $k_D$ , constante de equilíbrio termodinâmico
14.  $k_F$ , constante de Freundlich, em  $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
15.  $k_L$ , constante de Langmuir, em  $\text{L mg}^{-1}$
16.  $k_{WB}$ , constante da taxa de difusão do modelo de Weber e Morris, em  $(\text{mg g}^{-1} \text{t}^{1/2})$
17.  $m$ , massa de adsorvente, em g
18.  $m_B$ , massa de bagaço da casca de acácia-negra, em g
19.  $m_{CA}$ , massa de carvão ativado, em g
20.  $n$ , número de pontos experimentais
21.  $n_F$ , parâmetro do modelo de Freundlich
22.  $q$ , capacidade de adsorção, em  $\text{mg g}^{-1}$
23.  $q_1$ , capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudoprimeira ordem, em  $\text{mg g}^{-1}$
24.  $q_2$ , capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudossegunda ordem, em  $\text{mg g}^{-1}$
25.  $q_e$ , capacidade de adsorção no equilíbrio, em  $\text{mg g}^{-1}$
26.  $q_{i,exp}$ , valor de  $q$  mensurado experimentalmente

27.  $\bar{q}_{i,exp}$ , média dos valores de  $q$  mensurados experimentalmente
28.  $q_{i,modelo}$ , valor de  $q$  predito através do ajuste dos modelos
29.  $q_m$ , capacidade máxima de adsorção de Langmuir, em  $\text{mg g}^{-1}$
30.  $q_t$ , capacidade de adsorção no tempo  $t$ , em  $\text{mg g}^{-1}$
31.  $R$ , constante universal dos gases,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
32.  $R^2$ , coeficiente de determinação
33.  $t$ , tempo, em min
34.  $t_C$ , tempo de carbonização, em h
35.  $t_i$ , tempo de imersão do material precursor no agente ativante, em h
36.  $T$ , temperatura, em K
37.  $T_C$ , temperatura de carbonização, em  $^{\circ}\text{C}$
38.  $V$ , volume da solução, em L
39.  $\Delta G$ , variação da energia livre de Gibbs, em  $\text{kJ mol}^{-1}$
40.  $\Delta H$ , variação da entalpia de adsorção, em  $\text{kJ mol}^{-1}$
41.  $\Delta S$ , variação da entropia de adsorção, em  $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
42.  $\emptyset$ , esfericidade
43.  $\rho$ , massa específica, em  $\text{kg m}^{-3}$

## RESUMO

---

---

**Título: PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DA CASCA DE ACÁCIA-NEGRA (*Acacia mearnsii* De Wild.) POR ATIVAÇÃO QUÍMICA COM  $ZnCl_2$  E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL**

Autor: Sabrina Frantz Lütke

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

Neste trabalho, foi produzido carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra por ativação química utilizando cloreto de zinco. O carvão ativado foi produzido sob diferentes condições de carbonização e ativação, caracterizado e aplicado na adsorção de fenol em meio aquoso. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção de fenol aumentou com o aumento da temperatura de carbonização e com o aumento do percentual de agente ativante, e diminuiu com o aumento do tempo de carbonização. A caracterização mostrou as alterações no bagaço da casca de acácia-negra após o processo de carbonização. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudossegunda ordem. O modelo de Weber e Morris mostrou que a adsorção ocorreu por transferência de massa externa e difusão intrapartícula, e que o aumento na taxa de agitação conduziu a um aumento na transferência de massa externa. O estudo de equilíbrio mostrou que o aumento da temperatura levou ao aumento da capacidade de adsorção de fenol, e o maior valor foi em torno de  $98,57 \text{ mg g}^{-1}$ , obtido na temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ . O modelo de isoterma de Freundlich foi o mais adequado para representar os dados experimentais de equilíbrio. O estudo termodinâmico indicou que a adsorção de fenol no carvão ativado obtido foi espontânea, favorável, endotérmica e controlada entropicamente.

Palavras-chave: adsorção; carvão ativado; bagaço da casca de acácia-negra; fenol



## ABSTRACT

---

---

**Title: ACTIVATED CARBON PRODUCTION FROM BLACK WATTLE BARK WASTE (*Acacia mearnsii* De Wild.) BY CHEMICAL ACTIVATION WITH  $ZnCl_2$  AND ITS APPLICATION IN PHENOL ADSORPTION**

Author: Sabrina Frantz Lütke

Advisor: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Co-Advisor: Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto

In this work, activated carbon was produced from black wattle bark waste by chemical activation with zinc chloride. The activated carbon was produced under different conditions of carbonization and activation, being characterized and applied as an adsorbent for phenol adsorption on aqueous solution. The results showed that phenol adsorption capacity increased with the increase of carbonization temperature and of activating agent ratio, and decreased with the increase of carbonization time. The characterization showed the changes in black wattle bark waste after the carbonization process. The adsorption kinetics followed the pseudo-second order model. The Weber and Morris model showed that the adsorption occurred by external mass transfer and intra-particle diffusion, and the increase in stirring rate led to an increase in external mass transfer. The equilibrium study showed that the increase in temperature led to an increase in phenol adsorption capacity, and the highest value was around of  $98.57 \text{ mg g}^{-1}$ , at 328 K. The Freundlich isotherm was the more suitable to represent the equilibrium data. Thermodynamic study indicated that phenol adsorption onto produced activated carbon was a spontaneous, favorable, endothermic and entropy-controlled process.

Keywords: adsorption; activated carbon; black wattle bark waste; phenol

# 1. INTRODUÇÃO

---

O fenol é encontrado em efluentes gerados por diversas indústrias, como refinarias, petroquímicas, farmacêuticas, indústrias de processamento de carvão, tintas, resinas poliméricas, pesticidas, entre outras (AHMARUZZAMAN, 2008; BUSCA et al., 2008). Este contaminante, mesmo em baixas concentrações, apresenta alta toxicidade, sendo considerado um dos mais perigosos. A inalação, ingestão ou adsorção de fenol pela pele pode causar sérios efeitos aos seres humanos, como coma, convulsão e cianose, podendo também afetar fígado, rins e sistema cardiovascular (BUSCA et al., 2008). Visto que no Brasil o CONAMA (2005) estabelece que a concentração máxima de fenóis permitida em efluentes industriais é de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , este composto deve ser removido antes que os efluentes sejam descartados no meio ambiente. Diversos métodos tem sido usados para o tratamento de efluentes contendo fenol, como por exemplo filtração por membrana (ZAGKLIS et al., 2015), degradação fotocatalítica (TURKI et al., 2015), processos de oxidação avançada (HUSSAIN et al., 2013), biodegradação (PRADEEP et al., 2015) e adsorção (DOTTO et al., 2013). A adsorção, quando comparada com os demais métodos, apresenta vantagens como facilidade de implementação e operação, elevada eficiência e baixo custo (ZAZYCKI et al., 2018).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados (LIN; JUANG, 2009). Este material apresenta boas características, como elevada área superficial e elevado volume de poro. Além disso, o carvão ativado pode conter a presença de grupos funcionais em sua superfície, que podem interagir com as moléculas do contaminante. Estas características fazem do carvão ativado um bom material para ser utilizado em operações de adsorção, apresentando elevada capacidade de adsorção (BHATNAGAR et al., 2013). No que tange a produção do carvão ativado, há um grande interesse no desenvolvimento de pesquisas focadas na utilização de resíduos lignocelulósicos como materiais precursores (DIZBAY-ONAT; VAIDYA; LUNGU, 2017; MIAO et al., 2013; THUE et al., 2016; ZAZYCKI et al., 2018; ZOU et al., 2015). Neste contexto, um resíduo lignocelulósico que pode ser utilizado é o bagaço da casca de acácia-negra.

A extração de taninos, para produção de biocoagulantes, a partir da casca de acácia-negra gera uma grande quantidade de resíduo, denominado bagaço da casca de acácia-negra (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016). Devido ao seu elevado teor de carbono e baixo teor de material inorgânico, o bagaço da casca de acácia-negra pode ser utilizado como material precursor para produção de carvão ativado, agregando valor a este passivo ambiental.

### **1.1 Justificativa**

O cultivo da acácia-negra, no contexto nacional, ocorre principalmente no estado do Rio Grande do Sul, o qual detém praticamente 100% dos plantios (AGEFLOR, 2017). Segundo o IBGE (2018), no ano de 2017 foram geradas mais de 136 mil toneladas de casca de acácia-negra. A maior parte desta casca é destinada a extração de tanino, assim gerando grande quantidade de bagaço. Devido ao custo gerado pelo descarte deste resíduo, seu uso para produção de carvão ativado figura como uma alternativa promissora para seu aproveitamento.

Entre as aplicações do carvão ativado, está a remoção de contaminantes em meio aquoso através da operação de adsorção (BHATNAGAR et al., 2013). O fenol é considerado um contaminante prioritário pela USEPA (1985). Além disto, este composto orgânico é encontrado em elevadas concentrações em efluentes de diversas indústrias (BUSCA et al., 2008). Sendo assim, tecnologias para remoção de fenol em meio aquoso é um importante tema a ser pesquisado.

### **1.2 Histórico do Laboratório**

Os estudos realizados no Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI) da Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) sobre a remoção de contaminantes em meio aquoso, utilizando a operação de adsorção, vem sendo realizados desde 2007. Nos estudos iniciais foram produzidas quitosanas com diferentes características e aplicadas na adsorção de corantes alimentícios. No ano de 2008, iniciaram-se as pesquisas para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, estudando-se a adsorção de Ferro(III) por

quitosana. Entre os anos de 2009 e 2010, foram testadas quitina e quitosana para adsorção de uma variedade de corantes alimentícios comparando-as a outros adsorventes usuais (carvão ativado, terra ativada e terra diatomácea).

A partir do ano de 2011, a linha de pesquisa foi sendo diversificada, realizando-se estudos utilizando filme de quitosana para a remoção de íons metálicos, como Cromo(VI) e Vanádio(V). Também neste ano, iniciou-se o desenvolvimento de micro e nanopartículas de *S. platensis* para a remoção de corantes alimentícios e metais pela operação de biossorção. Em 2012, iniciaram-se os estudos de adsorção de corantes alimentícios em sistema aquoso binário, utilizando quitosana como adsorvente.

No ano de 2015 foram realizados estudos de recobrimento de partículas inertes com quitosana para a remoção de íons metálicos e corantes alimentícios, em operações de adsorção em coluna de leito fixo. Neste mesmo ano, foram desenvolvidas pesquisas de adsorção de corantes alimentícios e têxteis por filmes e esponjas de quitosana com e sem modificação. No ano de 2016, foram desenvolvidos filmes de quitosana modificados por íons metálicos a fim de utilizar na remoção de corantes alimentícios.

Nos anos seguintes, foram desenvolvidos hidrogéis à base de quitosana para a remoção de corantes alimentícios em sistema aquoso binário. Foi estudada a utilização de filmes de quitosana para remoção de Ferro(III) e Alumínio(III) em sistema binário e em efluente real. Também foram realizados estudos de adsorção de corantes alimentícios em sistema binário e efluente real em coluna de leito fixo, utilizando partículas recobertas com quitosana.

Nesta linha de pesquisa, adsorção de contaminantes em meio aquoso, foram desenvolvidas teses de doutorado e dissertações de mestrado nos Programas de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos (PPG-ECA) e Química Tecnológica e Ambiental (PPG-QTA), e trabalhos de conclusão dos cursos de graduação de Engenharia de Alimentos e Química Bacharelado. Trabalhos relevantes foram publicados em diversos congressos e também em revistas internacionais especializadas no tema.

## 2. OBJETIVO

---

### 2.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho foi produzir carvão ativado, por meio de ativação química com  $ZnCl_2$ , a partir do bagaço da casca de acácia-negra obtido da extração de taninos, e aplicá-lo na adsorção de fenol em meio aquoso.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência dos fatores percentual de agente ativante, tempo de imersão, temperatura e tempo de carbonização na produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, por meio de delineamento experimental fatorial fracionário  $2^{4-1}$ ;
- Caracterizar o carvão ativado obtido;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas de adsorção de fenol e verificar o ajuste dos modelos cinéticos em diferentes taxas de agitação;
- Avaliar o efeito da taxa de agitação na adsorção de fenol através do modelo de Weber e Morris;
- Obter experimentalmente as isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol e verificar o ajuste dos modelos de isotermas em diferentes temperaturas;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção de fenol.

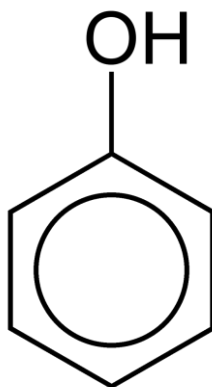
## 3. REVISÃO DA LITERATURA

---

### 3.1 Fenol

O fenol é um composto orgânico aromático, incolor, de odor característico, sólido cristalino em temperatura ambiente, apresentando temperatura de ebulição de 182 °C. É solúvel em diversos solventes polares, no entanto apresenta solubilidade limitada em água (9,3 g<sub>fenol</sub> 100 ml<sub>H<sub>2</sub>O</sub><sup>-1</sup>). Em água, comporta-se como um ácido fraco, apresentando pK<sub>a</sub> 9,89 (BUSCA et al., 2008; DABROWSKI et al., 2005; MICHAŁOWICZ; DUDA, 2007). A estrutura do fenol pode ser observada na Figura 1.

**Figura 1.** Representação da estrutura do fenol.



Fonte: Busca et al. (2008)

Cerca de 6 milhões de toneladas de fenol são produzidas por ano ao redor do mundo (BUSCA et al., 2008), sendo o processo Hock responsável por cerca de 95% deste total. Este processo é realizado através de três etapas: (a) alquilação do benzeno com propeno, formando 1-metiletilbenzeno; (b) oxidação do 1-metiletilbenzeno, formando hidroperoxi-1-metilbenzeno; (c) clivagem do hidroperoxi-1-metilbenzeno, obtendo fenol e propanona simultaneamente (SCHMIDT, 2010). Alguns outros métodos alternativos de obtenção de fenol também são utilizados, como a reação entre clorobenzeno e hidróxido de sódio, e oxidação do tolueno via ácido benzoico. Além disso, o fenol também é encontrado no alcatrão obtido na

produção de carvão, podendo ser separado deste por extração utilizando soluções cáusticas (FRANCK; STADELHOFER, 1989; WITTCOFF; REUBEN, 1996).

Em torno de 35% da utilização do fenol refere-se a produção de resinas poliméricas, como a resina fenol-formaldeído (baquelite), outros 28% são utilizados para obtenção de bisfenol A (BPA) e 16% para obtenção de ciclohexanona, utilizada na produção de *nylon* 6. O fenol também é utilizado como desinfetante, agente peptizante em colas, solvente extrator em refinarias, intermediário petroquímico primário, sendo também convertido em alquilfenóis, xilenois, clorofenois e outros intermediários secundários na produção de surfactantes, fertilizantes, explosivos, tintas, plásticos, entre outros. Na indústria farmacêutica, o fenol é utilizado como bloco construtor na síntese de alguns fármacos, como por exemplo, a aspirina (BUSCA et al., 2008).

Concomitantemente a vasta produção e aplicação desta substância, existem os problemas relativos à toxicidade e, conseqüentemente, ao descarte dos efluentes contendo este composto. O fenol apresenta elevada toxicidade ao ser humano, sendo considerado um contaminante prioritário pela USEPA (1985). A exposição ao fenol através de contato com pele e olhos, inalação e ingestão pode causar queimaduras, coma, convulsão, cianose, afetar rins, fígado e sistema vascular. A ingestão de 1 g de fenol pode ser fatal para o ser humano (BUSCA et al., 2008).

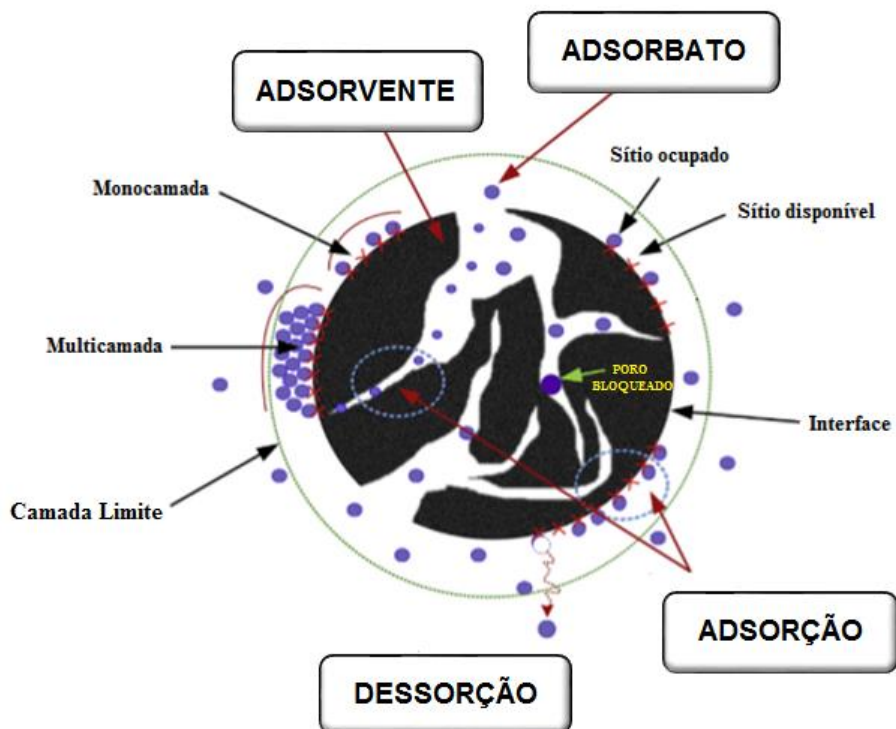
Diversas indústrias geram efluentes contendo elevadas concentrações de fenol, como as refinarias (6-500 mg L<sup>-1</sup>), indústrias de produção de carvão (9-6800 mg L<sup>-1</sup>), petroquímicas (3-1220 mg L<sup>-1</sup>), indústrias farmacêuticas, de tintas e de plásticos (0,1-1600 mg L<sup>-1</sup>) (BUSCA et al., 2008). No Brasil, o CONAMA (2005) estabelece que a concentração máxima de fenóis permitida em qualquer efluente industrial para que possa ser despejado no ambiente é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Dessa forma, é relevante o estudo de tecnologias para remoção deste contaminante dos efluentes. Algumas tecnologias tem sido utilizadas para o tratamento de efluentes contendo fenol, como filtração por membrana (ZAGKLIS et al., 2015), degradação fotocatalítica (TURKI et al., 2015), processos de oxidação avançada (HUSSAIN et al., 2013), biodegradação (PRADEEP et al., 2015) e adsorção (DOTTO et al., 2013). A adsorção, quando comparada com as demais, apresenta algumas vantagens

como facilidade de aplicação, baixo custo e elevada eficiência (ZAZYCKI et al., 2018).

### 3.2 Adsorção

A adsorção é o fenômeno no qual ocorre a transferência espontânea de íons ou moléculas presentes em uma solução (adsorbato) para uma superfície sólida (adsorvente). É resultado de forças não balanceadas na superfície do adsorvente, as quais causam a atração do adsorbato. O adsorbato permanece na superfície do adsorvente, não se dissolvendo no mesmo (RUTHVEN, 1984). A Figura 2 apresenta alguns termos comumente utilizados em adsorção.

**Figura 2.** Termos utilizados em adsorção.



Fonte: adaptado de Tran et al. (2017)

Quanto as forças responsáveis, a adsorção pode ser classificada em adsorção química e adsorção física. Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre a efetiva troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato, ou seja, ocorre a



formação de ligações químicas. A adsorção química caracteriza-se pela liberação de uma quantidade de energia considerável, com variação de entalpia superior a 40 kJ mol<sup>-1</sup>. Forma-se uma única camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, é geralmente lenta e irreversível. Na adsorção física, ou fisissorção, as forças atuantes são forças eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. A adsorção física libera uma quantidade de energia relativamente baixa, com variação de entalpia inferior a 40 kJ mol<sup>-1</sup>, pode ser formada mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, é geralmente reversível e o equilíbrio é atingido rapidamente (FOUST et al., 1982; RUTHVEN, 1984).

Como o fenômeno de adsorção na interface adsorvente-adsorbato conduz a uma alteração na concentração da solução, a quantidade de adsorbato adsorvida é calculada através do balanço de massa dado pela Equação 1.

$$q = \left( \frac{C_o - C_f}{m} \right) V \quad (1)$$

onde  $q$  é a capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>),  $C_o$  e  $C_f$  são as concentrações de adsorbato inicial e final, respectivamente (mg L<sup>-1</sup>),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

A capacidade de adsorção é dependente de diversos fatores como propriedades do adsorvente (porosidade, área superficial, tamanho de partícula, grupos funcionais), propriedades do adsorbato (estrutura, solubilidade, carga iônica, pK<sub>a</sub>, polaridade) e condições da solução (pH, temperatura, força iônica, concentração do adsorbato, competitividade do adsorbato com outros componentes da solução) (SOTO et al., 2011).

A adsorção em sistema descontínuo (batelada) é geralmente estudada em relação a cinética, equilíbrio de adsorção, através da obtenção das isotermas de equilíbrio, e comportamento termodinâmico.

### 3.2.1 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética é de fundamental importância, visto que a cinética controla a eficiência da operação de adsorção, fornece informações sobre a velocidade em que a adsorção acontece e sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (CRINI; BADOT, 2008). Alguns dos modelos cinéticos mais utilizados são os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

O modelo cinético de pseudoprimeira assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 2 (HO; G. MCKAY, 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

onde  $q_t$  é a capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$  é a constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $q_1$  é a capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudoprimeira ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa e, geralmente, é adequado em processos de quimissorção. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 3 (HO; G. MCKAY, 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (3)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $q_2$  é a capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudossegunda ordem ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo de Elovich é adequado em processos que envolvem quimissorção e quando a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da

camada superficial. Este modelo pode ser representado pela Equação 4 (HO; G. MCKAY, 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (4)$$

onde  $a$  é a velocidade inicial do modelo de Elovich devido  $(dq/dt) = a$  quando  $qt = 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de dessorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ), que indica e extensão da cobertura da superfície.

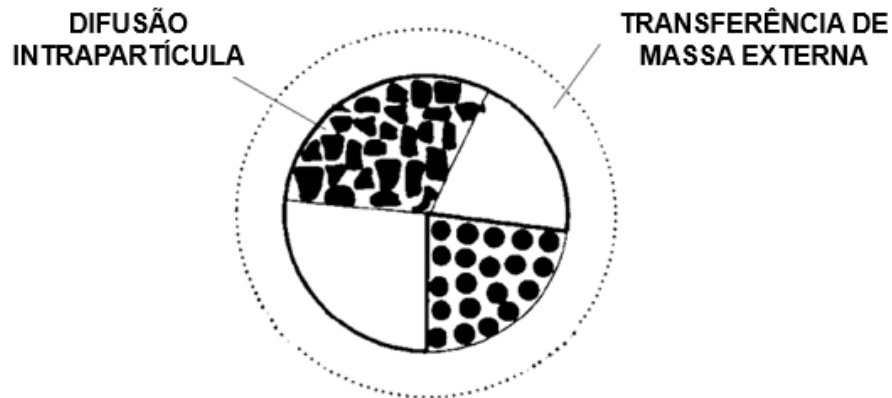
### 3.2.2 Mecanismo de Transferência de Massa

A elucidação dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem no fenômeno de adsorção é relevante, pois possibilita o conhecimento da maneira pela qual o adsorbato interage com o adsorvente (CRINI; BADOT, 2008). Em geral, os mecanismos envolvidos na adsorção são:

- I. Transferência de massa externa;
- II. Difusão intrapartícula;
- III. Adsorção nos sítios ativos.

A representação esquemática da Figura 3 mostra uma partícula adsorvente com os mecanismos de transferência de massa envolvidos na adsorção.

**Figura 3.** Representação esquemática dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção.



FONTE: adaptado de Ruthven, 1984

Na transferência de massa externa ocorre a migração das moléculas de adsorbato do seio da solução até a superfície externa do adsorvente (MCKAY, BLAIR e FINDON, 1986). Neste caso, a resistência à transferência de massa está na fase líquida, e é mensurada através do coeficiente de transferência de massa externo (SUZUKI, 1990). Na difusão intrapartícula, as moléculas de adsorbato difundem-se a partir da superfície da partícula do adsorvente, migrando pela estrutura interna de poros do material (RUTHVEN, 1984). Nesta região, a resistência à transferência de massa está na fase sólida, sendo determinada pela difusividade intrapartícula (SUZUKI, 1990).

Quando a resistência à transferência de massa está na fase líquida, a resistência à difusividade no interior da partícula pode ser negligenciada. Já quando a resistência a transferência de massa é interna, a difusão intrapartícula controla o processo (QIU et al., 2009).

Para identificar os mecanismos de transferência de massa, geralmente é utilizada a teoria de Weber e Morris (1963). De acordo com Weber e Morris (1963), o gráfico da capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) em função da raiz quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ) apresenta multilinearidade, sendo que cada porção representa um mecanismo de transferência de massa. O modelo de Weber e Morris pode ser

representado pela Equação 5 (DOTTO; PINTO, 2011; WEBER; MORRIS, 1963; ZHU et al., 2016).

$$q_t = k_{WB}t^{1/2} + C \quad (5)$$

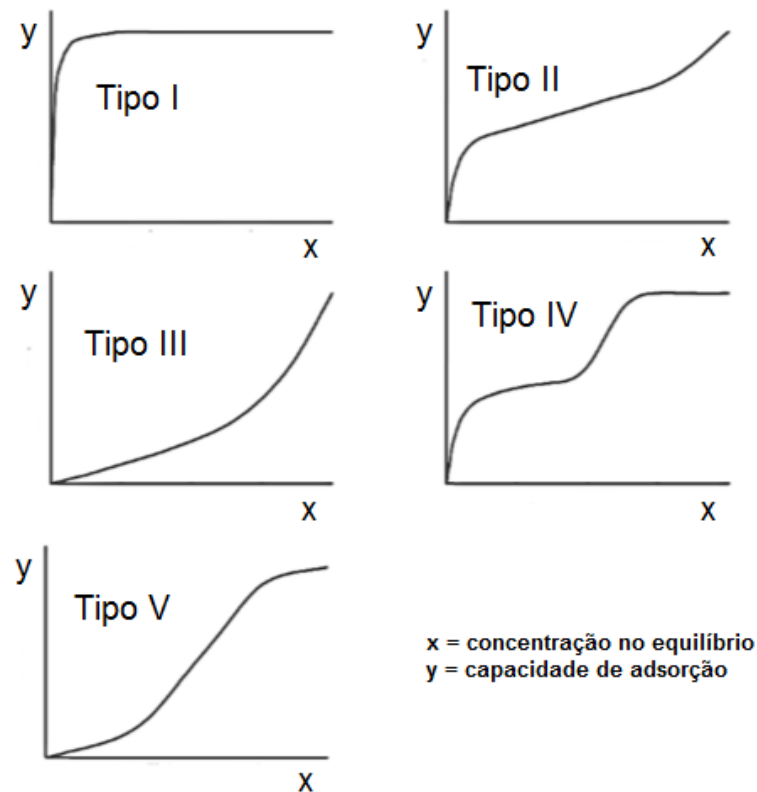
onde  $k_{WB}$  é a constante da taxa de difusão do modelo de Weber e Morris ( $\text{mg g}^{-1} \text{t}^{1/2}$ ), e  $C$  é um parâmetro do modelo de Weber e Morris relacionado com a espessura aparente da camada limite do filme.

A primeira porção linear é relacionada com a transferência de massa externa, a segunda porção é relacionada com a difusão intrapartícula e a terceira porção linear representa o equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula desacelera em função da concentração muito baixa de adsorbato na solução (DOTTO; PINTO, 2011). Se a primeira porção linear não passar pela origem, indica que a adsorção é governada por difusão intrapartícula. Valores positivos do parâmetro  $C$  são atribuídos a uma adsorção inicialmente muito rápida (ZHU et al., 2016).

### 3.2.3 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é estudado através da obtenção das isotermas de adsorção, as quais descrevem como o adsorbato entra em contato com a superfície do adsorvente, sendo importantes para aperfeiçoar o uso do adsorvente. Além disso, por meio das isotermas de equilíbrio pode-se determinar a capacidade máxima de adsorção em uma determinada condição (CRINI; BADOT, 2008). Blázquez et al. (2010) apresentaram cinco tipos de isotermas de adsorção em fase líquida, como pode ser observado na Figura 4.

**Figura 4.**Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida.



Fonte: adaptado de Blázquez et al. (2010)

A isoterma do tipo I apresenta um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de monocamada em adsorventes não porosos ou microporosos. As isotermas do tipo II e III indicam a formação de multicamadas geralmente em adsorbente com uma grande variedade de tamanho de poros. A isoterma do tipo IV é relativa a adsorção em multicamadas via condensação em mesoporos. A isoterma do tipo V é observada considerando os efeitos de atração intermolecular entre o adsorbente e adsorbato (BLÁZQUEZ et al., 2010).

Existem vários modelos de isotermas de equilíbrio para analisar os dados experimentais e descrever o equilíbrio de adsorção, sendo que os modelos de Langmuir e Freundlich estão entre os mais utilizados.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que um adsorbente possui sítios de adsorção específicos, homogêneos e energeticamente idênticos, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorbente. Tendo então o adsorbente uma capacidade finita de adsorver determinado adsorbato, a saturação

da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) é representada pela Equação 6 (LANGMUIR, 1918; ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

onde  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ), e  $q_e$  e  $C_e$  são a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a concentração de adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, e é representada pela Equação 7 (FREUNDLICH, 1907; ZHANG et al., 2010).

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

onde  $k_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) e  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade.

### 3.2.4 Termodinâmica de Adsorção

A termodinâmica de adsorção é estudada a partir dos parâmetros, os quais fornecem informações sobre o tipo e o mecanismo de adsorção. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação da entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação da entropia de adsorção ( $\Delta S$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). Estes valores indicam se o processo é espontâneo, se é endotérmico ou exotérmico, e oferecem informações sobre a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente. A variação da energia livre Gibbs pode ser calculada através da Equação 8 (ELWAKEEL, 2009; LIU, 2009).

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

onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $k_D$  é a constante de equilíbrio termodinâmico, a qual pode ser obtida pela adimensionalização da razão  $q_e/C_e$ , a qual pode ser realizada multiplicando-se esta relação pela massa específica da solução (aproximadamente  $1000 \text{ g L}^{-1}$ ).

De acordo com a termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs é a diferença entre a entalpia de adsorção e a entropia de adsorção, a uma temperatura constante. Aplicando este conceito à Equação 8, os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser determinados através da relação de Van't Hoff, representada pela Equação 9 (ELWAKEEL, 2009).

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (9)$$

### 3.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo amorfo, que possui uma estrutura interna de poros bem desenvolvida, elevada área superficial e pode possuir a presença de grupos funcionais em sua superfície, que constituem os sítios ativos (BHATNAGAR et al., 2013). Devido a estas características, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, possuindo elevada capacidade de adsorção para diversos tipos de adsorbato (LIN; JUANG, 2009).

Quanto a estrutura, o carvão ativado é formado de camadas distorcidas de anéis aromáticos de átomos de carbono, que estão empilhadas de forma irregular e unidas entre si formando uma rede tridimensional, como mostra a representação da Figura 5. Os espaços ociosos entre essas camadas consistem nos poros do carvão ativado (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).



**Figura 5.** Representação da estrutura do carvão ativado.



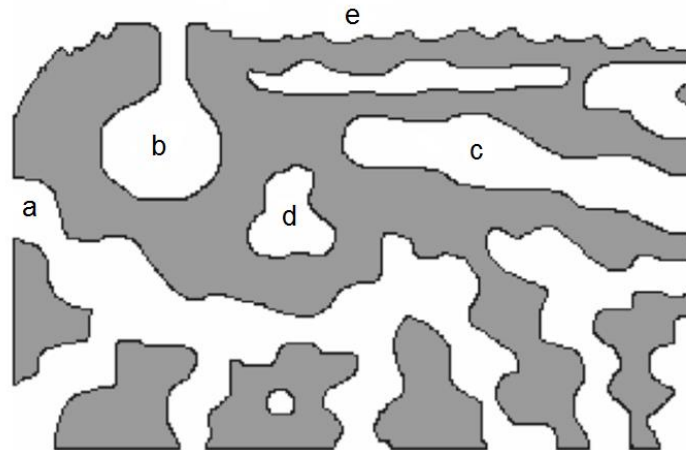
Fonte: Rodríguez-Reinoso e Molina-Sabio (1998)

Estes poros, quanto a dimensão, são classificados segundo a IUPAC (1985) em micro, meso e macroporos, sendo:

- I. Microporos: poros com diâmetro inferior a 2 nm;
- II. Mesoporos: poros com diâmetro entre 2 e 50 nm;
- III. Macroporos: poros com diâmetro superior a 50 nm.

Quanto à forma, os poros podem ser classificados como poros abertos e poros fechados, de acordo com a sua disponibilidade a um fluido externo, como representado na Figura 6. Os poros abertos (Figura 6 (a, b e c)) se comunicam com a superfície externa, já os poros fechados (Figura 6 (d)) apresentam-se isolados. Se um poro aberto permite o fluxo de um fluido, ele é designado poro de transporte (Figura 6 (a)). Quando um poro aberto não contribui para o fluxo de um fluido, ou seja, apresenta abertura em apenas uma das extremidades, ele é denominado poro tipo gaiola (Figura 6 (b e c)). A rugosidade de superfície (Figura 6 (e)) também pode ser considerada um tipo de porosidade (FERREIRA et al., 2007; GREGG; SING, 1982).

**Figura 6.** Representação dos diferentes tipos de poros em um sólido.



Fonte: Ferreira et al. (2007)

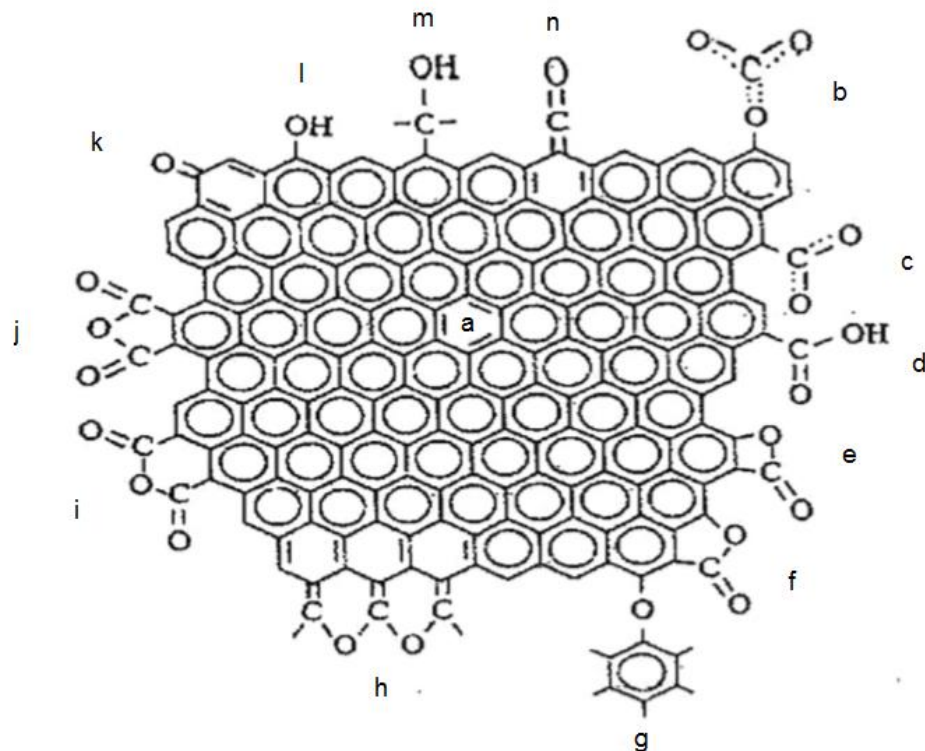
O carvão ativado é constituído principalmente de átomos de carbono, cujo percentual pode variar de 40 a 97%, podendo conter a presença de outros átomos como oxigênio, enxofre, hidrogênio, nitrogênio, halogênios, presentes como grupos funcionais (BHATNAGAR et al., 2013). O oxigênio é predominantemente encontrado, presente na forma de grupos carboxílicos, fenólicos, éter, lactônicos, entre outros (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Os grupos funcionais e a quantidade de oxigênio presentes na superfície do carvão ativado dependem do material precursor utilizado para produção do carvão ativado, e também das condições de tratamento térmico (DIAS et al., 2007). Os grupos oxigenados ácidos (ácido carboxílico, lactona) e os grupos oxigenados não ácidos (éter, quinona) liberam  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , respectivamente, durante o tratamento térmico. Os grupos fenólicos, embora sejam ácidos, liberam  $\text{CO}$  e os grupos anidridos podem liberar tanto  $\text{CO}$  como  $\text{CO}_2$ . Dessa forma, dependendo das condições do tratamento térmico, estes grupos podem estar presentes no carvão ativado ou serem decompostos (GONZALEZ-SERRANO et al., 2004).

Em relação a carga dos grupos presentes na superfície do carvão ativado, podem existir grupos protonados ( $\text{C-OH}_2^+$ ), neutros ( $\text{COH}$ ) e ionizados ( $\text{CO}^-$ ). Os carvões com superfície protonada são denominados do tipo-H e os carvões com superfície ionizada são denominados do tipo-L (NIK et al., 2006).

A Figura 7 apresenta alguns dos grupos comumente encontrados na superfície do carvão ativado, sendo (a) aromático; (b) e (c) carboxil-carbonatos; (d) ácido carboxílico; (e) e (f) lactonas; (g) e (h) éteres; (i) e (j) anidridos; (k) quinona; (l) fenol; (m) álcool e (n) cetona (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

**Figura 7.** Alguns grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.

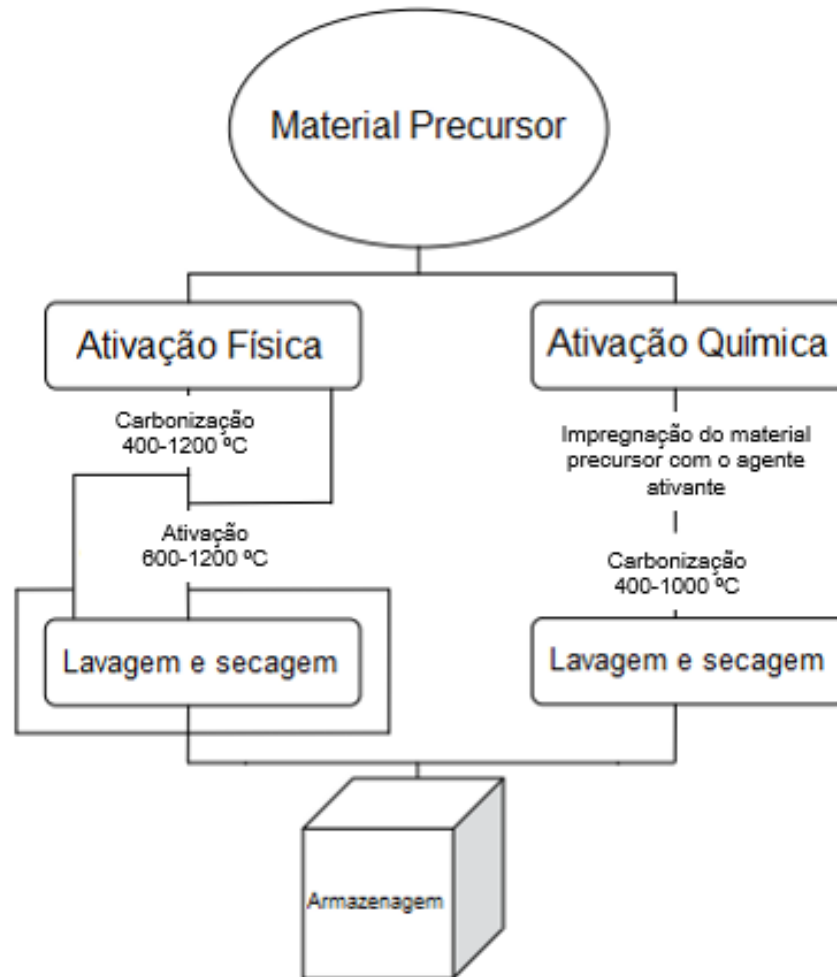


Fonte: Yahya, Al-Qodah e Ngah (2015)

### 3.4 Produção de Carvão Ativado

Em geral, a produção de carvão ativado consiste em duas etapas principais, sendo estas a carbonização do material precursor e a ativação, a qual pode ser física ou química (MOHAMAD NOR et al., 2013). A Figura 8 apresenta um esquema do processo de produção do carvão ativado.

**Figura 8.** Processo de produção do carvão ativado.



Fonte: adaptado de Gupta; Suhas (2009)

### 3.4.1 Material Precursor

Um bom material precursor para produção de carvão ativado deve possuir elevado teor de carbono e baixo teor de material inorgânico (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016). Neste sentido, diversos estudos referentes à produção de carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos das indústrias florestais e agrícolas vem sendo desenvolvidos. A produção de carvão ativado a partir destes resíduos, além de acrescentar valor econômico aos mesmos, elimina os problemas relativos ao seu descarte (DEMIRBAS, 2009; DENG et al., 2011).

### 3.4.2 Carbonização

A carbonização, ou pirólise, consiste no tratamento térmico do material precursor, sendo este realizado em temperaturas entre 400 e 1200 °C, geralmente sob atmosfera inerte. Durante a carbonização, ocorre a decomposição da celulose, hemicelulose, lignina e de outros compostos presentes no material precursor, com desprendimento de compostos químicos voláteis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), e formação do esqueleto carbônico (EL-SHEIKH et al., 2004). Assim, com a formação de aglomerados de anéis ligados aleatoriamente, a estrutura torna-se mais carbonácea e mais aromática (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998). Pequenas quantidades de outros átomos, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, presentes no material precursor, podem permanecer ligados à estrutura do carvão, situando-se na superfície das lâminas dos anéis aromáticos (ROUQUEROL, ROUQUEROL, SING, 1999).

A temperatura de carbonização, geralmente, tem maior efeito sob as características do carvão produzido. Outros fatores, como taxa de aquecimento, fluxo de nitrogênio (no caso da carbonização realizada em atmosfera inerte) e tempo de carbonização também apresentam influência (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

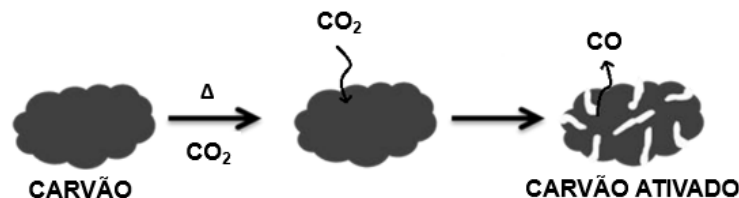
O carvão obtido na carbonização já é poroso, mas pode apresentar poros parcialmente bloqueados por alcatrão e outros compostos não voláteis oriundos da decomposição dos constituintes do material precursor. Dessa forma, torna-se importante a etapa de ativação para obtenção de um carvão ativado com elevada porosidade e elevada área superficial (RODRÍGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1998).

### 3.4.3 Ativação

A ativação visa melhorar as características de porosidade e área superficial do carvão, através da eliminação dos produtos de decomposição que bloqueiam os poros (ROCHA et al., 2006). Dois diferentes métodos de ativação tem sido utilizados: a ativação física e a ativação química (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

A ativação física do carvão requer duas etapas. Inicialmente, é realizada a carbonização do material precursor e, em seguida, a ativação. A ativação física é realizada na presença de gases oxidantes, como dióxido de carbono, vapor d'água, ar ou uma combinação destes, em temperaturas entre 600 e 1200 °C (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; MOHAMAD NOR et al., 2013). O gás oxidante reage com os produtos de decomposição, eliminando-os na forma de monóxido de carbono. Assim, os poros são desobstruídos e ocorre aumento da porosidade do carvão (MOHAMAD NOR et al., 2013). A Figura 9 representa um processo de ativação física do carvão, utilizando CO<sub>2</sub> como gás oxidante.

**Figura 9.** Ativação física do carvão utilizando CO<sub>2</sub> como gás oxidante.



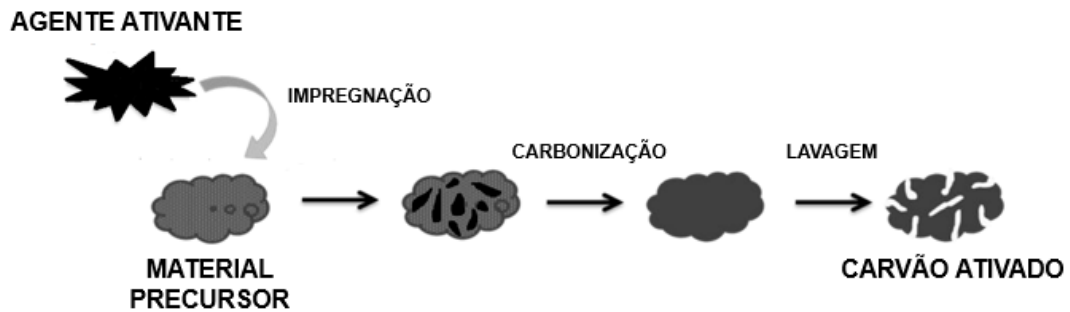
Fonte: adaptado de Giusto (2015)

A ativação química é realizada, geralmente, pela impregnação prévia do material precursor com um agente ativante, sendo posteriormente realizado o tratamento térmico em temperaturas entre 400 e 1000 °C. Dentre os agentes ativantes mais utilizados encontrados na literatura, pode-se citar o cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Os agentes ativantes incorporados ao interior da partícula do material precursor influenciam em sua decomposição, visto que reagem com seus compostos constituintes. Durante a carbonização, o agente ativante previamente impregnado promove a desidratação ou oxidação dos compostos constituintes do material precursor, reduzindo a formação de produtos de decomposição que bloqueiam os poros (MOHAMAD NOR et al., 2013; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Após a carbonização, deve ser realizada a lavagem do carvão obtido, visto que a maior parte do agente ativante permanece nas partículas do mesmo. Conseqüentemente,

obtém-se um carvão com elevada porosidade (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). A Figura 10 apresenta um esquema de ativação química.

**Figura 10.** Ativação química do carvão pela impregnação prévia do agente ativante.



Fonte: adaptado de Giusto (2015)

Normalmente, na ativação química, o agente ativante e a proporção entre o agente ativante e o material precursor são os fatores que apresentam maior afeito nas características do carvão ativado obtido. A quantidade e a distribuição do agente ativante incorporado ao material precursor governa a porosidade do carvão, tornando a ativação muito flexível para a preparação de um carvão ativado com diferentes distribuições de tamanho de poro (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

A ativação química, quando comparada com a ativação física, apresenta a vantagem de requerer um menor consumo energético, visto que é realizada apenas uma etapa em elevada temperatura (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Além disso, a ativação química geralmente requer menores temperaturas e menores tempos durante o tratamento térmico (MOHAMAD NOR et al., 2013).

O cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) é um notório agente ativante, amplamente empregado na produção de carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; MIAO et al., 2013). O  $ZnCl_2$  primeiramente causa a degradação do material celulósico presente no precursor do carvão ativado e, durante a carbonização, atua como agente desidratante promovendo a extração de moléculas de água, resultando na aromatização do esqueleto carbônico e criação da estrutura porosa (UÇAR et al., 2009; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Allwar, Noor e Nawi (2008) produziram carvões ativados a partir de casca de palmeira ativados com  $ZnCl_2$  e, segundo os autores, este agente ativante causa ação eletrolítica, dilatando a estrutura da celulose presente no material precursor. Este processo é consequência da quebra de ligações laterais das moléculas de celulose e resulta no aumento de espaços inter- e intramicela. Estes interespaços presentes entre as camadas de carbono desenvolvem a elevada porosidade do carvão ativado. Ainda, segundo estes autores, o  $ZnCl_2$  poderia aumentar o calor da energia na carbonização, contribuindo também desta forma para o desenvolvimento da porosidade.

AlOthoman, Habila e Ali (2011) afirmaram que o  $ZnCl_2$  também pode atuar como ácido de Lewis. Assim, o  $ZnCl_2$  aumenta as reações de condensação aromática, auxiliando na eliminação de  $H_2$  a partir dos compostos constituintes do material precursor.

### **3.5 Utilização de Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Carvão Ativado**

O emprego de resíduos lignocelulósicos como materiais precursores para produção de carvão ativado tem sido recorrente na literatura, sendo esta uma alternativa para eliminar estes passivos ambientais. Segundo Dabrowski et al (2005), estes resíduos podem ser utilizados na produção de carvão ativado, pois:

- I. Possuem baixo teor de material inorgânico;
- II. São facilmente ativados;
- III. Possuem baixa degradabilidade quando armazenados;
- IV. Estão disponíveis em grande quantidade.

O carvão ativado obtido a partir destes resíduos florestais e agrícolas pode ser empregado no tratamento de efluentes contendo diversos tipos de contaminantes, como aqueles provenientes da indústria de fertilizantes, formando-se assim um ciclo como demonstrado pela Figura 11 (TAN et al., 2015).



**Figura 11.** Ciclo da utilização de resíduos lignocelulósicos para produção de carvão ativado.



Fonte: adaptado de Tan et al. (2015)

Na literatura é reportado o uso de diversos resíduos como materiais precursores para produção de carvão ativado, como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1.** Resíduos lignocelulósicos utilizados na produção de carvão ativado.

<b>Resíduo</b>	<b>Ativante</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
Casca de mangostão	ZnCl <sub>2</sub>	500-800 °C	0,5-2 h	Azul de metileno	Nasrullah et al. (2019)
Sabugo de milho	ZnCl <sub>2</sub>	600 °C	2 h	Hg <sup>0</sup>	Duan et al. (2019)
Bagaço de cana de açúcar	KOH	500-800 °C	1 h	CO <sub>2</sub>	Han et al. (2019)
Casca de pistache	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	500-900 °C	0,5-3 h	Hg(II)	Sajjadi et al. (2018)
Resíduo de flor de algodão	KOH	600 °C	1,5 h	Laranja Reativo 84	Charola et al. (2018)
Medula de girassol	NaOH ou KOH	700 °C	1 h	Azul de metileno	Baysal et al. (2018)
Caule de tomate	FeCl <sub>2</sub>	500-800 °C	1 h	Vermelho congo	Fu et al. (2017)
Casca de castanha	KOH	750 °C,	1 h	CO <sub>2</sub>	Ruiz, Ferrera-Lorenzo e Fuente (2017)
Bagaço de uva	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	400-600 °C	1 h	Cu(II)	Demiral (2016)
Casca de amendoim	KOH	800 °C	2 h	2,4-D	Trivedi, Kharkar e Mandavgane (2016)
Casca de pomelo	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	450 °C	1 h	Ciprofloxacino	Sun et al. (2016)
Caroço de damasco	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e HNO <sub>3</sub>	200-900 °C	1-2 h	Azul de metileno e alaranjado de metila	Djilani et al. (2015)

---

Bagaço de azeitona	KOH	300 °C	2 h	Bisfenol A e Cr (III)	Bautista-Toledo et al. (2014)
Palha de soja	ZnCl <sub>2</sub>	500 °C	1 h	Fenol	Miao et al. (2013)
Haste de algodão	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150 °C	8 h	Azul de metileno	Deng et al. (2011)

---

Apesar dos diversos estudos relativos à utilização de resíduos lignocelulósicos para produção de carvão ativado, o bagaço da casca de acácia ainda foi pouco explorado. Linhares, Marcílio e Melo (2016) investigaram a produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, sem e com ativação química, utilizando  $H_3PO_4$ . No entanto, até o momento nenhuma aplicação foi dada para o carvão ativado obtido a partir deste material precursor.

### 3.6 Bagaço da Casca de Acácia-Negra

A acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) é a terceira espécie florestal de maior plantio no Brasil, sendo superada apenas por espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* (MORA, 2002). No contexto nacional, o estado do Rio Grande do Sul detém praticamente 100% do plantio desta espécie para fins comerciais (AGEFLOR, 2017).

O cultivo da acácia-negra está relacionado a extração da madeira e do tanino. A madeira da acácia-negra pode ser utilizada para diferentes finalidades, como fabricação de celulose, papel, aglomerado e carvão vegetal (TONIETTO; STEIN, 1997). Os taninos constituem em torno cerca de 35 a 45 % da casca da acácia-negra (SIMON, 2005), sendo obtidos a partir desta por explosão à vapor (ARBENZ; AVÉROUS, 2015). Os taninos são utilizados para produção de coagulantes biodegradáveis, os quais são amplamente aplicados no tratamento de água (MANGRICH et al., 2014).

A extração do tanino a partir da casca da acácia-negra gera um resíduo sólido lignocelulósico, denominado bagaço da casca de acácia-negra (Figura 12) (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016). Segundo o IBGE (2018), no ano de 2017 foram geradas mais de 136 mil toneladas de casca de acácia-negra. Como a maior parte desta casca é destinada a extração de tanino, grande quantidade de bagaço é gerado pelas indústrias extratoras do tanino. Este resíduo acaba sendo destinado à compostagem orgânica, combustão ou é disposto em aterros, o que gera custos para as indústrias (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016). Neste cenário, buscar destinos alternativos que visem agregar valor a este passivo ambiental, torna-se importante.

**Figura 12.** Bagaço da casca da acácia-negra.



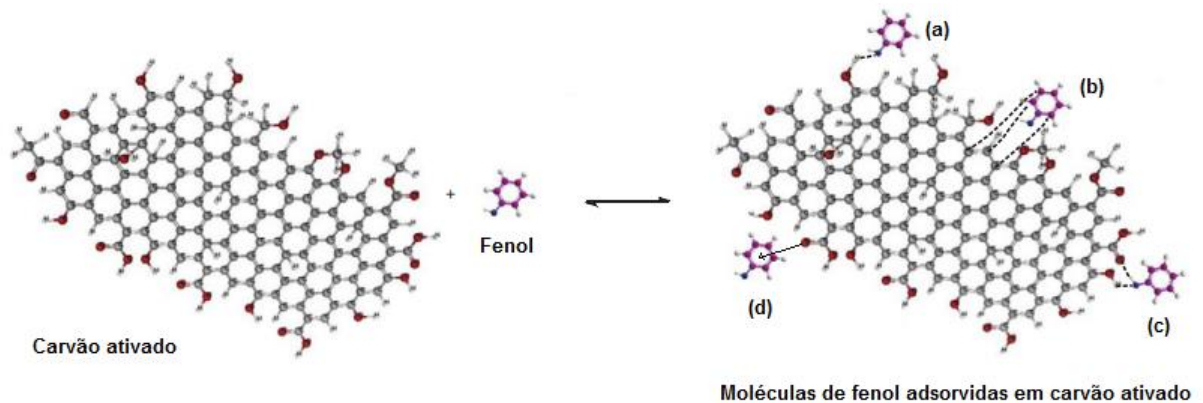
O bagaço da casca de acácia-negra é constituído de celulose, hemicelulose, lignina, taninos residuais e 2% de material inorgânico (SILVA et al., 2018). Desta forma, devido ao alto teor de carbono e baixo teor de material inorgânico, a utilização do bagaço da casca de acácia-negra como material precursor para produção de carvão ativado figura como uma alternativa potencial para o seu aproveitamento.

### **3.7 Adsorção de Fenol por Carvão Ativado**

O carvão ativado é o adsorvente mais usualmente empregado na adsorção de fenol. Este adsorvente possui boa capacidade de adsorção para compostos orgânicos de relativa baixa massa molar, como o fenol, por exemplo (DABROWSKI et al., 2005). Apesar de bastante estudado, o mecanismo de adsorção de fenol em carvão ativado ainda não é bem compreendido. As seguintes possíveis interações, demonstradas na Figura 13, entre o fenol e o carvão ativado são propostas (THUE et al., 2016):

- (a) Ligações de hidrogênio;
- (b) Interação  $\pi$ - $\pi$ ;
- (c) Interações polares;
- (d) Formação de um complexo doador-aceptor.

**Figura 13.** Possíveis interações entre as moléculas de fenol e o carvão ativado.



Fonte: adaptado de Thue et al. (2016)

A interação entre os elétrons  $\pi$  do fenol e do carvão ativado foi proposto por Laszlo, Cielny e Dabrowski (2003). Os elétrons  $\pi$  localizados nas camadas aromáticas do carvão ativado podem interagir por forças de dispersão com os elétrons  $\pi$  das moléculas de fenol (LASZLO; CIELNY; DABROWSKI, 2003). Essa teoria, segundo os autores é suportada por Mahajan, Moreno-Castilla e Walker Jr. (2006), os quais verificaram que a substituição de boro nos anéis aromáticos do carvão ativado, com conseqüente diminuição de elétrons  $\pi$ , causou diminuição na capacidade de adsorção do fenol (LASZLO; CIELNY; DABROWSKI, 2003).

Já Mattson et al. (1969), por meio de análises de espectroscopia de infravermelho, propuseram que a interação entre o fenol e o carvão ativado ocorre por meio da formação de um complexo doador-aceptor. Segundo os autores, os grupos oxigenados básicos presentes na superfície do carvão ativado atuam como doadores de elétrons e o anel aromático das moléculas de fenol, com densidade de carga positiva, atua como aceptor de elétrons (MATTSON et al., 1969).

A Tabela 2 apresenta alguns estudos de adsorção de fenol em carvão ativado obtidos a partir de diferentes materiais precursores.

**Tabela 2.** Estudos de adsorção de fenol por carvão ativado.

<b>Material Precursor</b>	<b>pH</b>	<b>Dosagem (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Casca de arroz	-	1	25	27,5	Shen e Fu (2018)
Casca de amendoim	6,0	2	-	21,0	Gama et al. (2018)
Casca de coco	-	10	25	144,9	Zhang, Huo e Liu (2016)
Caroço de abacate	6	2	25	90,0	Rodrigues et al. (2011)
Resíduo de tabaco	7	2	20	17,9	Kilic, Apaydin-Varol e Pütün (2011)
Bagaço da casca de acácia-negra	6,5	1	55	98,6	Neste trabalho

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

---

### 4.1 Material

O bagaço da casca de acácia-negra, material precursor para produção do carvão ativado, foi cedido pela empresa TANAC, localizada em Montenegro, Rio Grande do Sul. O bagaço da casca de acácia-negra utilizado foi resíduo proveniente do processo de extração de taninos por explosão a vapor com água.

O etanol (P.A.-A.C.S., pureza de 99,50%), utilizado para lavagem do bagaço, foi adquirido da Synth (Brasil). O  $\text{ZnCl}_2$  ( $136,30 \text{ g mol}^{-1}$ , pureza de 97,00%), usado como agente ativante, foi adquirido da marca Dinâmica (Brasil).

O fenol ( $94,11 \text{ g mol}^{-1}$ , pureza de 99,00%) foi adquirido da marca Synth (Brasil). Para quantificação do fenol, a curva de calibração, apresentada na Figura A1 do apêndice A, foi obtida no comprimento de onda de 270 nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão).

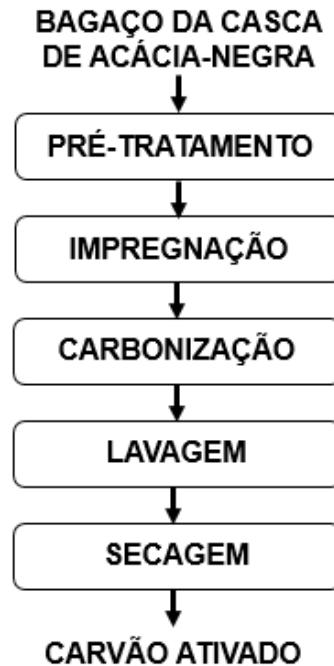
O carvão ativado comercial, utilizado para fins de comparação, foi adquirido da Vetec (Brasil) e possui diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ) de  $68 \pm 6 \mu\text{m}$ , área superficial específica ( $A_s$ ) de  $650,00 \pm 10,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , esfericidade ( $\phi$ ) de  $0,75 \pm 0,05$  e massa específica ( $\rho$ ) de  $1100 \pm 10 \text{ kg m}^{-3}$ .

### 4.2 Produção do Carvão Ativado

Os carvões ativados foram produzidos a partir do bagaço da casca de acácia-negra através da realização do pré-tratamento do material precursor, impregnação do  $\text{ZnCl}_2$ , carbonização, lavagem e secagem, como mostra a Figura 14.

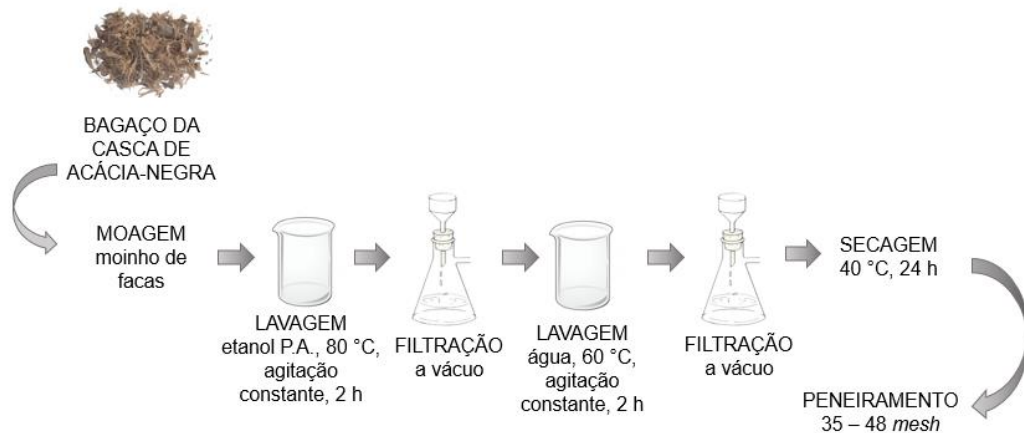


**Figura 14.** Etapas da produção do carvão ativado.



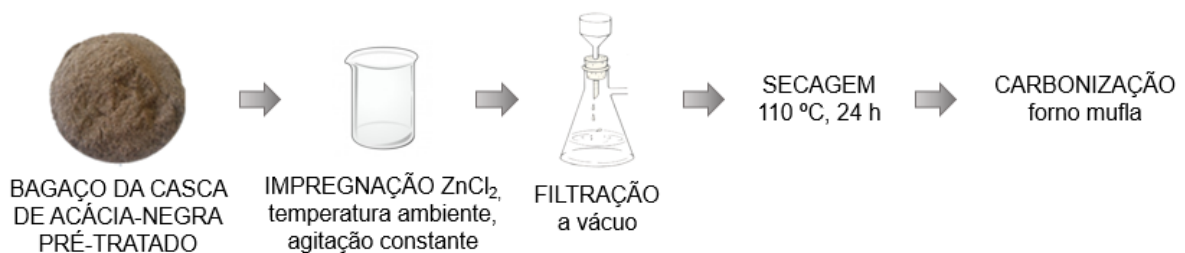
Inicialmente, o bagaço da casca de acácia-negra passou por um pré-tratamento, cujas etapas podem ser resumidas pela Figura 15. Para isto, o bagaço foi triturado em moinho de facas (*Willey*, nº 3, EUA), utilizando-se malha de 1 mm. Em seguida, foram realizadas lavagens do bagaço com água destilada, na temperatura de 80 °C, e após com etanol P.A., na temperatura de 60 °C, sendo ambas realizadas sob agitação constante, por um período de 2 h. As lavagens foram realizadas com o intuito de remover impurezas e reduzir o teor de cinzas. Após, o bagaço foi seco em estufa a 40 °C, por 24 h e separado entre peneiras (série *Tyler*), sendo utilizada a fração passante na malha 35 *mesh* (425 µm) e retida na malha 48 *mesh* (300 µm).

**Figura 15.** Pré-tratamento do bagaço da casca de acácia-negra.



Após a etapa de pré-tratamento, para a produção do carvão ativado, o material precursor foi inicialmente impregnado com  $ZnCl_2$  e, posteriormente, submetido à carbonização, conforme mostra a Figura 16. Para a impregnação, o bagaço da casca de acácia-negra foi imerso em uma solução de  $ZnCl_2$ , em diferentes percentuais de agente ativante em relação a massa do material precursor, e mantido sob agitação constante a temperatura ambiente, por diferentes tempos de imersão. Após a impregnação, o material foi filtrado e seco em estufa a 110 °C por 24 h. A carbonização foi realizada em forno mufla (Q.318.24, Quimis) em diferentes temperaturas e tempos.

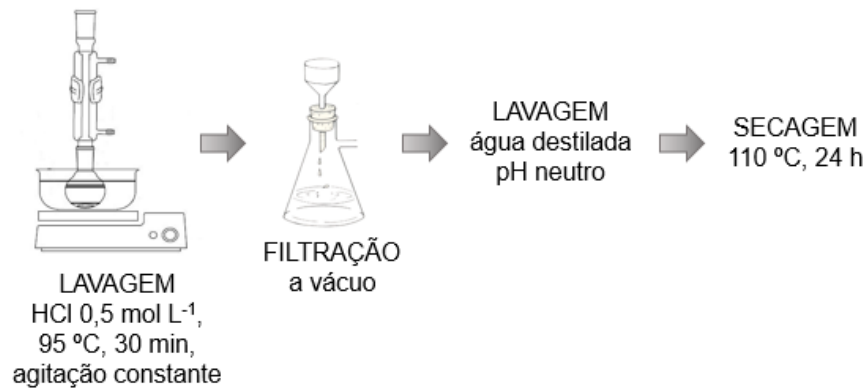
**Figura 16.** Impregnação do agente ativante e carbonização do material precursor.



Após obtidos, os carvões ativados foram tratados com  $HCl$  0,5 mol  $L^{-1}$  para remover o  $Zn$  (II) anteriormente impregnado. Esta lavagem foi realizada em sistema de refluxo a 95 °C, sob agitação constante por um tempo de 30 min. Em seguida, os carvões ativados foram lavados com água destilada até atingir pH neutro e secos em

estufa a 110 °C por 24 h (DURAL et al., 2011). A Figura 17 apresenta as etapas de lavagem do carvão ativado obtido.

**Figura 17.** Lavagem do carvão ativado.



O rendimento dos carvões ativados produzidos foi determinado através do balanço de massa dado pela Equação 10.

$$\text{Rendimento} = \left( \frac{m_{CA}}{m_B} \right) 100 \quad (10)$$

onde  $m_{CA}$  é a massa de carvão ativado produzida (g) e  $m_B$  é a massa de bagaço da casca de acácia-negra utilizada (g).

Para o estudo das condições de produção do carvão ativado, foi realizado um delineamento experimental fatorial fracionário  $2^{4-1}$  (BOX; HUNTER; HUNTER, 1984). Foram avaliadas a influência dos fatores temperatura de carbonização ( $T_C$ ), tempo de carbonização ( $t_C$ ), percentual de agente ativante em relação a massa do material precursor ( $\%AT$ ) e tempo de imersão no agente ativante ( $t_I$ ). A Tabela 3 apresenta os valores dos fatores estudados, na forma real e na forma codificada, e a Tabela 4 apresenta a matriz do delineamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ . Os fatores e níveis foram selecionados por testes preliminares e dados da literatura (DURAL et al., 2011; MIAO et al., 2013). Todos os experimentos foram realizados em triplicata ( $n = 3$ ).

**Tabela 3.** Valores utilizados no delineamento fatorial fracionário  $2^{4-1}_V$ .

Fatores	Código	-1	+1
Temperatura de carbonização (°C)	$T_c$	500	700
Tempo de carbonização (h)	$t_c$	2	4
Percentual de agente ativante (%)	%AT	5	20
Tempo de imersão (h)	$t_i$	12	24

**Tabela 4.** Matriz do delineamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  para a produção do carvão ativado.

Exp (nº)	$T_c$ (°C)*	$t_c$ (h)*	%AT (m/m)*	$t_i$ (h)*
1	-1 (500)	-1 (2)	-1 (5)	-1 (12)
2	+1 (700)	-1 (2)	-1 (5)	+1 (24)
3	-1 (500)	+1 (4)	-1 (5)	+1 (24)
4	+1 (700)	+1 (4)	-1 (5)	-1 (12)
5	-1 (500)	-1 (2)	+1 (20)	+1 (24)
6	+1 (700)	-1 (2)	+1 (20)	-1 (12)
7	-1 (500)	+1 (4)	+1 (20)	-1 (12)
8	+1 (700)	+1 (4)	+1 (20)	+1 (24)

\*valor codificado (valor real)

As respostas foram as capacidades de adsorção de fenol no equilíbrio ( $q_e$ ). Os dados obtidos foram estatisticamente testados usando análise de variância (ANOVA) ao nível de confiança de 95% ( $p \leq 0,05$ ). A análise estatística foi realizada através do *software Statistica 7.0* (Statsoft, EUA).

#### 4.3 Caracterização do Material Precursor e do Carvão Ativado

O diâmetro médio de partícula do carvão ativado foi determinado por peneiramento, utilizando peneiras série *Tyler* (CREMASCO, 2012), a esfericidade foi determinada por permeamtria (MASSARANI, G., 2002) e a massa específica de acordo com a literatura (SILVEIRA Jr. et al., 2018).

A área superficial, o tamanho médio de poro e o volume total de poros do carvão ativado obtido foram determinadas por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio na temperatura de 77 K, utilizando-se um analisador de alta velocidade de sorção de gás (Nova 4200e Quantachrome Instruments, EUA). Antes das análises, as amostras foram submetidas a degasagem por 12 h a 573 K (THUE et al., 2016).

As características texturais do bagaço da casca de acácia-negra e do carvão ativado obtido foram determinadas através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a realização da análise, as amostras foram depositadas em um *stub* através de uma fita adesiva dupla face e foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM 6610LV, Japão), operando a 15 kV (DIZBAYONAT; VAIDYA; LUNGU, 2017). A composição elementar da superfície do carvão ativado foi obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (LINHARES; MARCÍLIO; MELO, 2016).

Para verificar os grupos funcionais presentes na superfície do bagaço da casca de acácia-negra e do carvão ativado obtido, foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro (Shimadzu 01722, IR Prestige, Japão). Para a realização das análises empregou-se a técnica de refletância difusa, onde as amostras foram maceradas com brometo de potássio (KBr) e os espectros foram registrados a temperatura ambiente, na região de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ , com 45 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  (ASADULLAH et al., 2010).

#### **4.4 Experimentos de Adsorção**

Os experimentos de adsorção de fenol foram conduzidos em três etapas: experimentos do delineamento fatorial fracionário, experimentos cinéticos e experimentos de equilíbrio.

##### **4.4.1 Experimentos do Delineamento Fatorial Fracionário**

Para a escolha da condição mais adequada de produção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra, foram realizados ensaios de adsorção

de fenol utilizando-se os oito carvões ativados obtidos de acordo com o delineamento experimental (Tabela 4). Para a realização dos experimentos, a concentração inicial de fenol foi de 500 mg L<sup>-1</sup> (BUSCA et al., 2008) e a dosagem do adsorvente foi de 1 g L<sup>-1</sup>. O pH do meio foi de 6,5, sendo que este manteve-se constante durante toda a operação de adsorção. Este valor de pH é característico da solução aquosa de fenol. Além disso, visto que o pH é o inferior ao valor de pKa da molécula de fenol, o grau de dissociação da mesma é insignificante. O pH manteve-se constante durante toda a operação de adsorção. A temperatura foi de 25 ± 1 °C e a taxa de agitação foi de 150 rpm, sendo utilizado um agitador orbital (Nova Ética, 109-1, Brasil), por um tempo de contato de 24 h. Nestas mesmas condições também foram realizados experimentos de adsorção utilizando o carvão ativado comercial, para fins de comparação. Após os experimentos, as soluções foram filtradas em papel filtro, e a concentração de fenol remanescente na fase aquosa foi determinada por espectroscopia UV-Vis a 270 nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão).

#### 4.4.2 Experimentos Cinéticos

As curvas cinéticas de adsorção foram obtidas utilizando-se o carvão ativado produzido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário, na dosagem de 1 g L<sup>-1</sup>. A concentração inicial de fenol foi de 500 mg L<sup>-1</sup>, pH de 6,5 e a temperatura foi de 25 ± 1 °C. Foram estudadas as taxas de agitação de 100, 150 e 200 rpm, sendo utilizado um agitador orbital (Nova Ética, 109-1, Brasil). Alíquotas foram retiradas em tempos pré-estabelecidos (5-120 min), sendo imediatamente filtradas em papel filtro. A concentração de fenol remanescente na fase aquosa foi determinada por espectroscopia UV-Vis a 270 nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão). Os experimentos foram realizados em triplicata (n = 3). A capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) foi determinada através da Equação 11.

$$q_t = \left( \frac{C_o - C_t}{m} \right) V \quad (11)$$

onde  $C_o$  e  $C_t$  são as concentrações do adsorbato inicial e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

Para correlacionar os dados cinéticos de adsorção, foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 2), pseudossegunda ordem (Equação 3) e Elovich (Equação 4), apresentados na Revisão Bibliográfica.

#### 4.4.3 Análise de Weber e Morris

Para verificar as etapas de transferência de massa envolvidas na adsorção foi utilizado o modelo de Weber e Morris (Equação 5) apresentado na Revisão Bibliográfica.

#### 4.4.4 Experimentos de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram construídas em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55 °C) com soluções de fenol em diferentes concentrações (50, 100, 200, 300, 400 e 500  $\text{mg L}^{-1}$ ), utilizando-se o carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário, na dosagem de 1 g  $\text{L}^{-1}$ . As soluções foram agitadas a 150 rpm utilizando um agitador termostatizado (FANEM, 315 SE, Brasil), por um tempo de 24 h. Após, as soluções foram filtradas em papel filtro e a concentração de fenol remanescente na fase aquosa foi determinada por espectroscopia UV-Vis a 270 nm, utilizando-se um espectrofotômetro (Shimadzu, UV240, Japão). Os experimentos foram realizados em triplicata ( $n = 3$ ). A capacidade de adsorção no tempo equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada através da Equação 12.

$$q_e = \left( \frac{C_o - C_e}{m} \right) V \quad (12)$$

onde  $C_o$  e  $C_e$  são as concentrações do adsorbato inicial e no equilíbrio, respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorbente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

A fim de estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio, foram utilizados os modelos de Langmuir (Equação 6) e Freundlich (Equação 7) apresentados na Revisão Bibliográfica.

#### 4.4.5 Parâmetros Termodinâmicos

O comportamento termodinâmico da adsorção foi verificado através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação da entalpia ( $\Delta H$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ,  $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ), obtidas por meio das Equações 8 e 9, respectivamente, apresentadas na Revisão Bibliográfica.

### 4.5 Análise de Regressão

Os parâmetros foram estimados através do ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos por regressão não linear utilizando o método de estimação *Quasi-Newton*. O *software Estatística 7.0 (Statsoft, EUA)* foi utilizado para realização dos cálculos. A qualidade do ajuste foi avaliada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (Equação 13) e do erro médio relativo (*EMR*) (Equação 14).

$$R^2 = \left( \frac{\sum_i^n q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}}^2 - \sum_i^n q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod elo}}^2}{\sum_i^n q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}}^2} \right) \quad (13)$$

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_i^n \left| \frac{q_{i,\text{mod elo}} - q_{i,\text{exp}}}{q_{i,\text{exp}}} \right| \quad (14)$$

onde  $q_{i,\text{modelo}}$  é cada valor de  $q$  predito através do ajuste dos modelos,  $q_{i,\text{exp}}$  é cada valor de  $q$  mensurado experimentalmente,  $\bar{q}_{i,\text{exp}}$  é a média dos valores de  $q$  mensurados experimentalmente e  $n$  é o número de pontos experimentais.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Produção do Carvão Ativado

O rendimento do carvão ativado, para todas as condições do delineamento experimental realizado (Tabela 4) foi em torno de 25%.

Para avaliar os efeitos da temperatura de carbonização, tempo de carbonização, percentual de agente ativante e tempo de imersão, na produção do carvão ativado, foi utilizado um delineamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ . A Tabela 5 apresenta a matriz do delineamento utilizado e os respectivos resultados de capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio.

**Tabela 5.** Respostas de capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio de acordo com a matriz do delineamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ .

Exp (nº)	$T_c$ (°C)*	$t_c$ (h)*	%AT (m/m)*	$t_i$ (h)*	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )**
1	-1 (500)	-1 (2)	-1 (5)	-1 (12)	38,37 ± 0,47
2	+1 (700)	-1 (2)	-1 (5)	+1 (24)	57,49 ± 0,65
3	-1 (500)	+1 (4)	-1 (5)	+1 (24)	13,20 ± 0,99
4	+1 (700)	+1 (4)	-1 (5)	-1 (12)	44,66 ± 0,91
5	-1 (500)	-1 (2)	+1 (20)	+1 (24)	41,54 ± 0,89
6	+1 (700)	-1 (2)	+1 (20)	-1 (12)	76,19 ± 1,02
7	-1 (500)	+1 (4)	+1 (20)	-1 (12)	29,95 ± 0,97
8	+1 (700)	+1 (4)	+1 (20)	+1 (24)	72,76 ± 1,19

\*valor codificado (valor real)

\*\*média ± desvio padrão (n = 3)

Pode ser observado na Tabela 5 que o maior valor de capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio foi de 76,19 ± 1,02 mg g<sup>-1</sup>, sendo este obtido no experimento nº 6, o qual foi realizado nas condições de temperatura de carbonização de 700 °C, tempo de carbonização de 2 h, percentual de agente ativante de 20 % e tempo de imersão do material precursor no agente ativante de

12 h. Sendo assim, o carvão ativado obtido nestas condições foi definido para a realização dos experimentos de adsorção de fenol.

Para fins de comparação, também foi realizada a adsorção de fenol utilizando o carvão ativado comercial nas mesmas condições experimentais. O carvão ativado comercial apresentou capacidade de adsorção de fenol de  $128,70 \pm 1,09 \text{ mg g}^{-1}$ . Este maior valor de capacidade de adsorção pode ser explicado em virtude do carvão ativado comercial possuir maior área superficial específica ( $650,00 \pm 10,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) quando comparado com o carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5), a qual foi de  $305,51 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (Tabela 7). Apesar da menor capacidade de adsorção, o carvão ativado obtido no experimento nº 6 da Tabela 5 apresenta-se como um adsorvente promissor para remoção de fenol em meio aquoso.

Para avaliar a significância dos fatores de estudo sobre a resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio foi realizada a análise de variância. Os resultados, expressos pelo Quadro de ANOVA, são mostrados na Tabela 6.

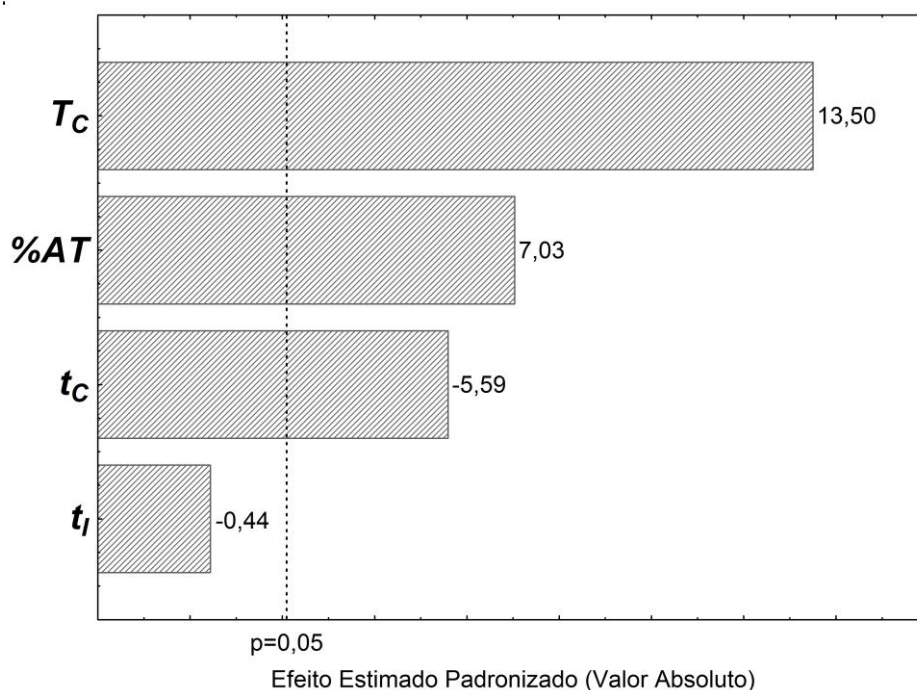
**Tabela 6.** Quadro de ANOVA para a resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio.

<b>Fator</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>Teste F</b>	<b>p</b>
$T_c$	6147,20	1	6147,20	182,31	<0,0001
$t_c$	1054,17	1	1054,17	31,26	<0,0001
%AT	1668,67	1	1668,67	49,49	<0,0001
$t_i$	6,53	1	6,53	0,19	0,6648
Erro	640,64	19	33,72		
Total	9517,21	23			

Através dos dados apresentados na Tabela 6 pode ser verificado que os fatores temperatura de carbonização, tempo de carbonização e percentual de agente ativante foram significativos ao nível de 95% de confiança ( $p \leq 0,05$ ). A fim de verificar como os fatores de estudo influenciaram a resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio, foi utilizado o gráfico de Pareto, apresentado na

Figura 18. Através desse gráfico é possível observar, além da significância dos fatores de estudo, se os mesmos afetaram positivamente ou negativamente a resposta.

**Figura 18.** Gráfico de Pareto para a resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio.



A temperatura de carbonização foi o fator que mais influenciou a capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio (Figura 18). Além disso, é possível verificar que este fator apresentou efeito positivo na resposta, ou seja, o aumento da temperatura de carbonização levou ao aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio. Este comportamento pode ser explicado em vista de que maiores temperaturas de carbonização levam a um aumento na decomposição dos compostos constituintes do material precursor, com maior liberação de compostos voláteis, resultando em uma maior formação de poros no carvão ativado obtido e em uma maior área superficial (MOHANTY et al., 2005). Saygılı e Güzel (2016) ao produzirem carvão ativado a partir do resíduo de processamento de tomate por ativação química com  $ZnCl_2$ , obtiveram o mesmo comportamento em relação a temperatura de carbonização, verificando que o aumento de 400 °C para 600 °C

ocasionou o aumento da área superficial de  $648 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para  $1092 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e do volume total de poros de  $0,756 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para  $1,569 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

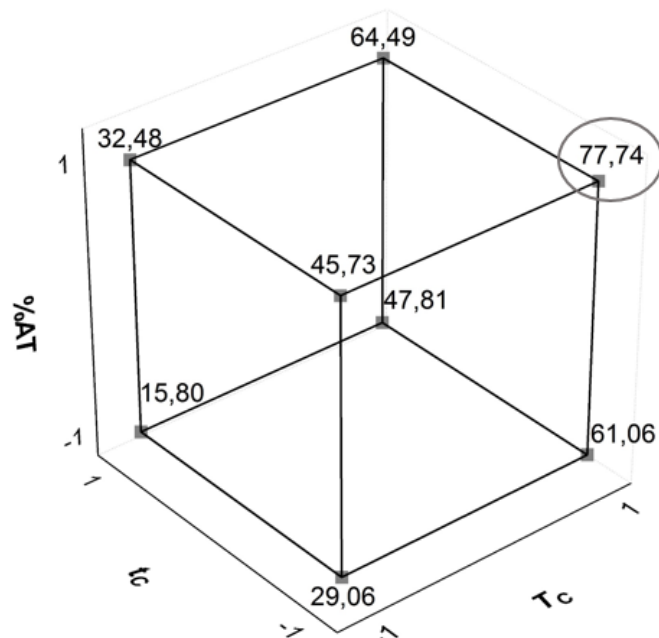
Em relação ao fator tempo de carbonização, foi observado um efeito negativo sobre a capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio (Figura 18). Este comportamento pode ser resultado de um efeito de sinterização ocorrido em tempos de carbonização excessivos, ocasionando assim o encolhimento do carvão ativado e, conseqüente, a redução dos volume de poros e da área superficial (MOHANTY et al., 2005). Este mesmo comportamento foi observado por Nasrullah et al. (2019) e Saygili e Güzel (2016).

O percentual de agente ativante apresentou efeito positivo na resposta (Figura 18). O aumento no percentual de cloreto de zinco, de 5% para 20%, conduziu a um aumento na capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio. O Zn(II) impregnado no material precursor promove a dilatação da estrutura da celulose, prevenindo o encolhimento da partícula e promovendo a formação de uma estrutura porosa. Após as lavagens com ácido clorídrico, o Zn(II) impregnado foi então removido e os espaços previamente ocupados pelo mesmo tornaram-se livres, resultando na formação dos poros (DEMIRAL; DEMIRAL, 2008; VIJAYARAGHAVAN et al., 2004). Miao et al. (2013) produziram carvão ativado a partir de palha de soja por ativação química com  $\text{ZnCl}_2$  avaliando diferentes razões do agente ativante em relação a massa do material precursor e aplicaram na adsorção de fenol em meio aquoso. Os autores verificaram que o aumento desta razão conduziu a um aumento na porosidade e área superficial do carvão obtido, e também na capacidade de adsorção de fenol (MIAO et al., 2013).

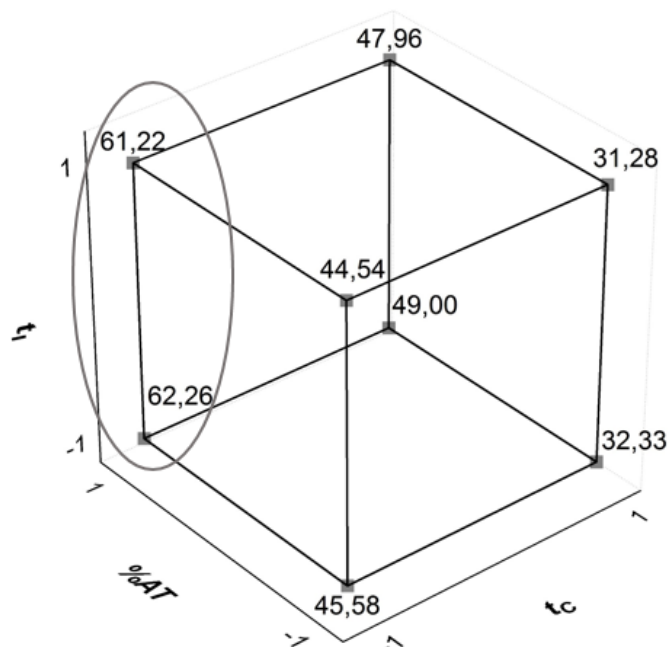
O tempo de imersão não apresentou efeito significativo na resposta capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio ( $p > 0,05$ ) (Figura 18). Isto pode ser explicado em virtude do tempo de 12 h de imersão ter sido suficiente para que o agente ativante impregnasse no material precursor, atingindo o equilíbrio. O mesmo comportamento foi observado por Nasrullah et al., (2019).

Os cubos de resposta para a capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio são apresentados pelas Figuras 19, 20, 21 e 22. As arestas dos cubos representam os fatores e nos vértices estão os valores matemáticos da resposta para cada combinação dos fatores.

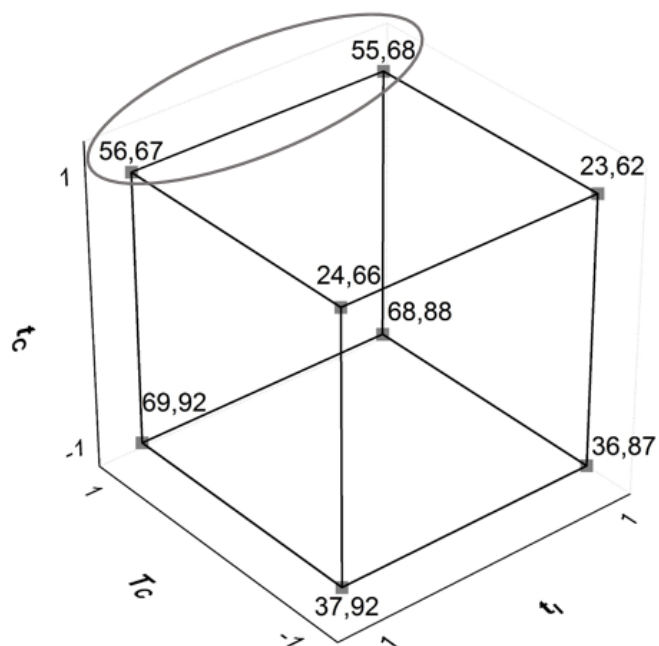
**Figura 19.** Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização ( $T_C$ ), tempo de carbonização ( $t_c$ ) e percentual de agente ativante ( $\%AT$ ).



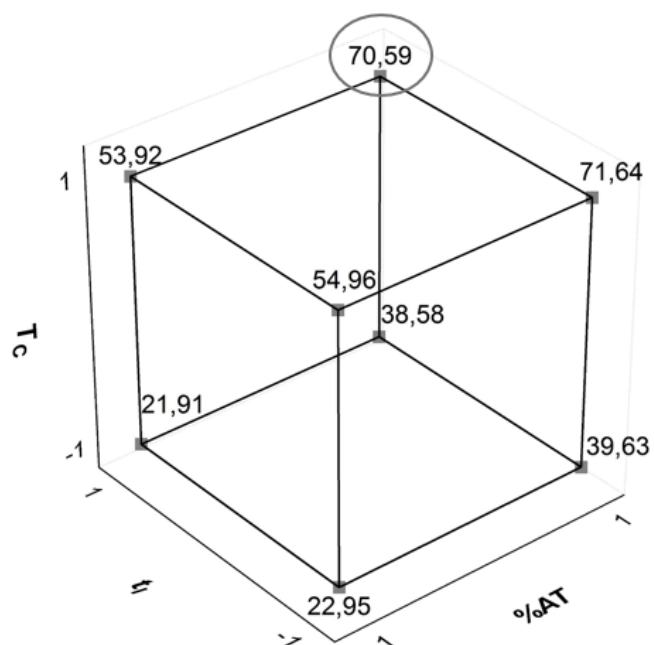
**Figura 20.** Cubo de resposta para a combinação dos fatores tempo de carbonização ( $t_c$ ), percentual de agente ativante ( $\%AT$ ) e tempo de imersão ( $t_i$ ).



**Figura 21.** Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização ( $T_C$ ), tempo de carbonização ( $t_C$ ) e tempo de imersão ( $t_I$ ).



**Figura 22.** Cubo de resposta para a combinação dos fatores temperatura de carbonização ( $T_C$ ), percentual de agente ativante (%AT) e tempo de imersão ( $t_I$ ).



## 5.2 Caracterização

As propriedades área superficial específica ( $A_s$ ), tamanho médio de poro, volume total de poros, diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ), esfericidade ( $\phi$ ) e massa específica ( $\rho$ ) do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5) são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Propriedades do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário.

Propriedade	
$A_s$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	305,51
Tamanho médio de poros (nm)	1,329
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,2031
$D_p$ (μm)*	180,54 ± 10,12
$\phi$ *	0,67 ± 0,07
$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )*	1100 ± 10

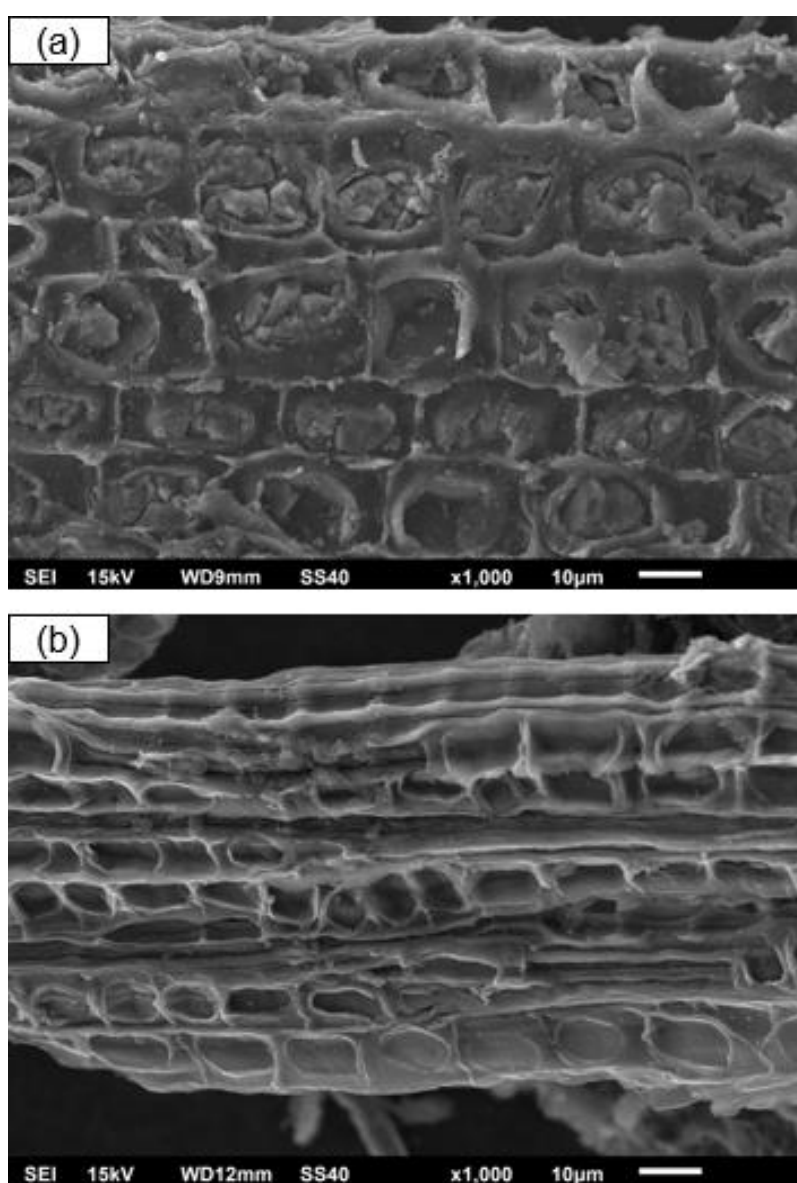
\*média ± desvio padrão (n = 3)

Os valores de área superficial e volume total de poros apresentados na Tabela 7 são similares aos valores reportados por Miao et al. (2013), os quais obtiveram os valores de área superficial e de volume total de poros de 326 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e 0,168 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente, ao produzirem carvão ativado a partir de palha de soja utilizando 25% de cloreto de zinco em relação a massa do material precursor.

Em relação ao tamanho poro, de acordo com a classificação IUPAC, o carvão ativado obtido pode ser classificado como microporoso, uma vez que apresenta poros com tamanho inferior a 2 nm (Tabela 7). Este resultado está de acordo com o proposto por Ahmadpour e Do (1996) e Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio (1992). Segundo estes autores, quando são utilizadas baixas proporções de ZnCl<sub>2</sub> em relação a massa do material precursor (< 50%), apenas microporos são desenvolvidos na matriz carbonácea. Mesmo resultado foi observado por Miao et al. (2013).

Com a finalidade de obter informações acerca das alterações sofridas no bagaço da casca de acácia-negra após o processo de carbonização, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 23 apresenta as imagens de MEV do bagaço da casca de acácia-negra (Figura 23a) e do carvão ativado (Figura 23b) obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5).

**Figura 23.** Imagens de MEV do (a) bagaço da casca de acácia-negra e (b) carvão ativado.

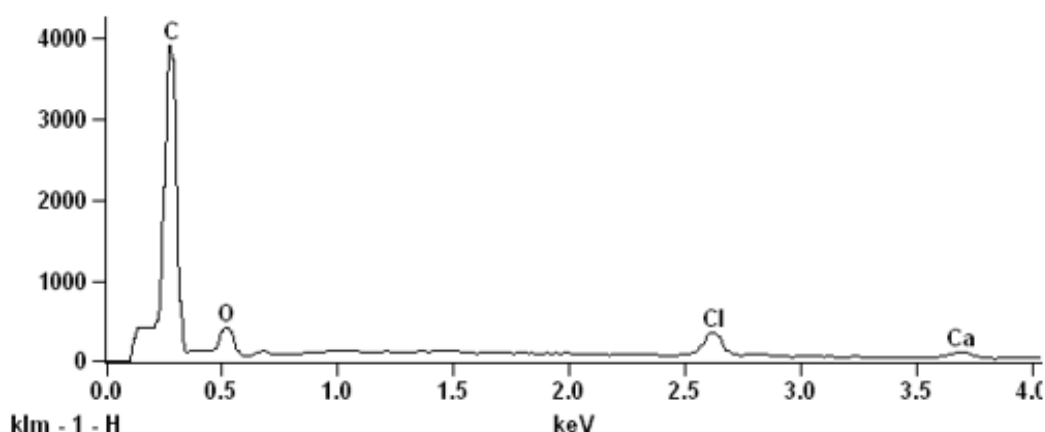




Pode ser observado na Figura 23 que o carvão ativado manteve a estrutura fibrosa cilíndrica, bem como as cavidades presentes no material precursor. A presença destas cavidades no carvão ativado é favorável para operações de adsorção, uma vez que permitem a penetração das moléculas no adsorbato no adsorvente. No entanto, o carvão ativado apresentou uma superfície menos rugosa quando comparado ao bagaço da casca de acácia-negra. Esta “limpeza” nas cavidades, ao longo de toda a superfície é resultado da decomposição dos compostos constituintes do material precursor durante a carbonização.

Na Figura 24 é apresentado o espectro de EDS do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5).

**Figura 24.** Espectro de EDS do carvão ativado.

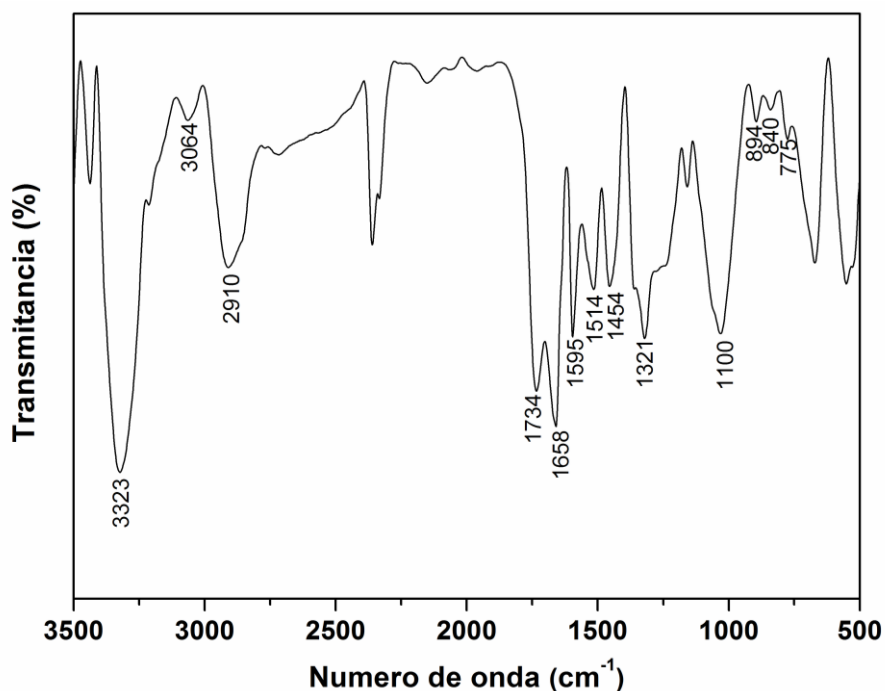


No espectro apresentado na Figura 24 é possível verificar que os elementos majoritários foram carbono e oxigênio. A ausência de sinal relativo ao elemento zinco comprova a eficiência da etapa de lavagem do carvão ativado. A presença do elemento cloro na superfície do carvão ativado deve-se ao fato de ter sido utilizado HCl na lavagem.

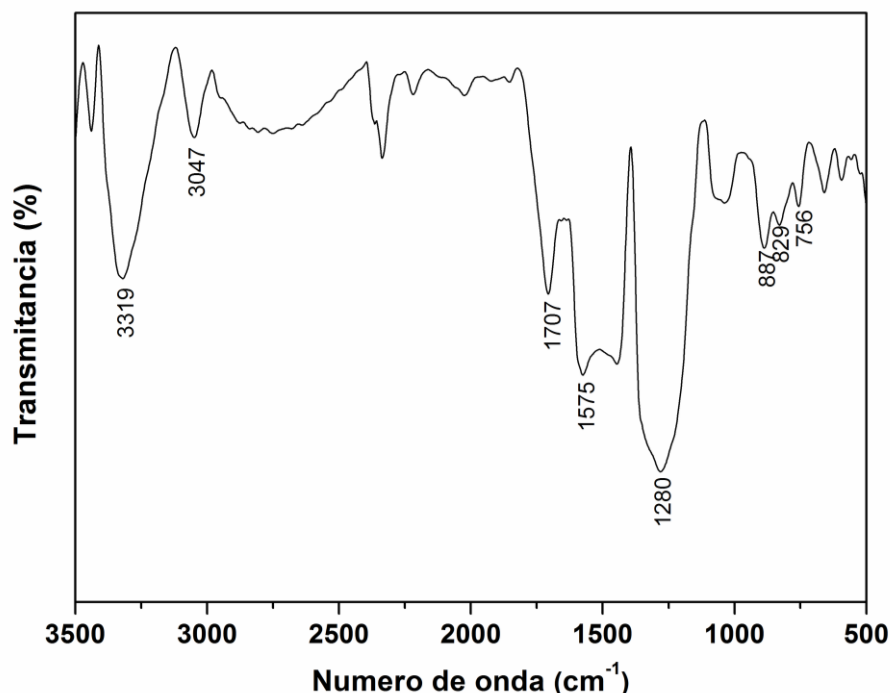
Para avaliar as alterações em relação aos grupos funcionais de superfície ocorridas no bagaço da casca de acácia-negra após a carbonização, e verificar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado que possam estabelecer interações com as moléculas de fenol, foram realizadas análises de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro de infravermelho do

bagaço da casca de acácia-negra e espectro de infravermelho do carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5), são apresentados nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

**Figura 25.** Espectro de infravermelho do bagaço da casca de acácia-negra



No espectro de FTIR obtido para o bagaço da casca de acácia-negra (Figura 25) é possível observar as bandas características de celulose, hemicelulose e lignina. A banda em  $3323\text{ cm}^{-1}$  é relativa o estiramento de ligações O-H. As bandas em  $3064\text{ cm}^{-1}$  e  $2910\text{ cm}^{-1}$  são relativas aos estiramentos das ligações  $\text{sp}^2$  C-H e  $\text{sp}^3$  C-H, respectivamente. Em  $1734\text{ cm}^{-1}$  é possível observar a banda do estiramento C=O de cetonas. As bandas em  $1321\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  são devido ao estiramento C-O. As bandas entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  ocorrem devido ao estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos. Entre  $900$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  observa-se bandas relativas ao estiramento C-H de anéis aromáticos (ABREU, 1995; PASTORE et al., 2008).

**Figura 26.** Espectro de infravermelho do carvão ativado.

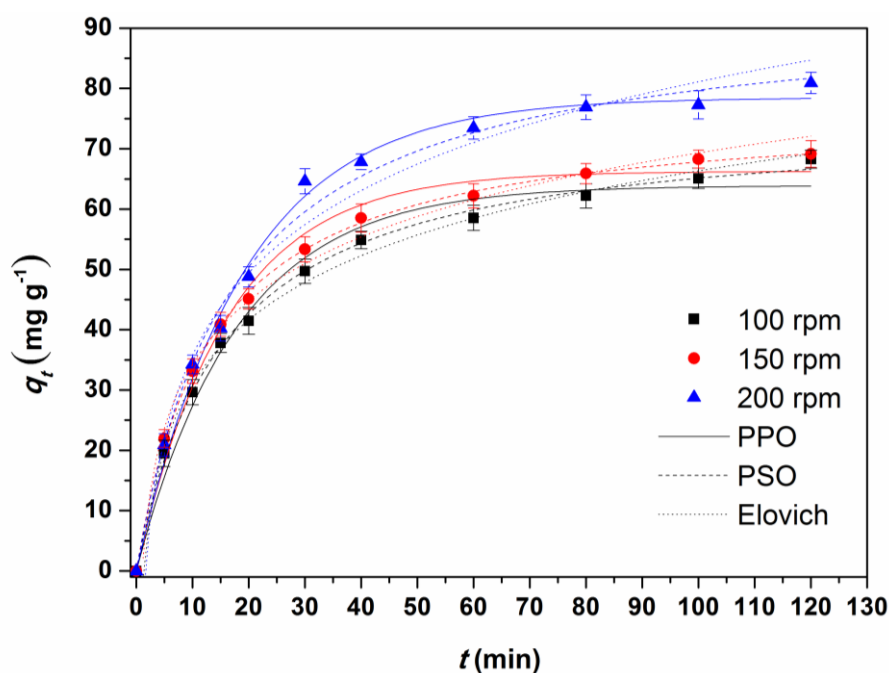
Alterações podem ser verificadas no espectro de FTIR após a carbonização (Figura 26). No espectro de FTIR obtido para o carvão ativado pode ser observada uma diminuição na banda relativa ao estiramento da ligação O-H, em 3319 cm<sup>-1</sup>. O acréscimo na intensidade das bandas entre 900 e 700 cm<sup>-1</sup>, relativas ao estiramento de ligações C-H de anéis aromáticos, pode indicar um aumento da aromaticidade após a carbonização (ASADULLAH et al., 2010). A banda em 1707 cm<sup>-1</sup> é relativa ao estiramento de ligações C=O de grupamentos lactona e a banda e 1757 cm<sup>-1</sup> é relativa ao estiramento de ligações C=O de grupamentos quinona (AHMAD; LOH; AZIZ, 2007; TSAI et al., 2001).

A presença de grupos oxigenados lactona e quinona conferem uma densidade de carga negativa à superfície do carvão ativado. Estes grupos podem formar uma interação doador-receptor com as moléculas de fenol, onde os grupos oxigenados atuam como doadores de elétrons e o anel aromático do fenol atua como receptor de elétrons (MATTSON et al., 1969).

### 5.3 Cinética de Adsorção

O comportamento cinético de adsorção de fenol, utilizando o carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5), foi estudado nas taxas de agitação de 100, 150 e 200 rpm. As curvas cinéticas obtidas são apresentadas na Figura 27.

**Figura 27.** Curvas cinéticas da adsorção de fenol em carvão ativado.



Pode ser observado na Figura 27 que, em todas as taxas de agitação estudadas, a adsorção de fenol foi inicialmente rápida, atingindo cerca de 75% da saturação do adsorvente nos primeiros 30 min de experimento. Após, ocorreu um decréscimo gradual da taxa de adsorção. O aumento da taxa de agitação promoveu a diminuição da resistência à transferência de massa externa, facilitando a migração das moléculas de fenol para a superfície do carvão ativado (Dotto e Pinto, 2011, 2012).

Para melhor compreender o comportamento cinético da adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Elovich foram ajustados aos dados experimentais cinéticos. Os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Parâmetros cinéticos da adsorção de fenol em carvão ativado.

Modelo	Taxa de agitação (rpm)		
	100	150	200
Pseudoprimeira ordem			
$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	63,69	65,39	78,48
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,056	0,063	0,052
$R^2$	0,985	0,990	0,994
$EMR$ (%)	5,60	5,52	3,89
Pseudossegunda ordem			
$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	75,07	76,74	93,04
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0009	0,0010	0,0006
$R^2$	0,998	0,999	0,992
$EMR$ (%)	2,05	3,2	2,96
Elovich			
$a$ (g mg <sup>-1</sup> )	0,060	0,058	0,050
$b$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	9,14	10,53	11,81
$R^2$	0,995	0,994	0,990
$EMR$ (%)	3,05	3,39	6,36

Baseando-se nos dados de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio relativo ( $EMR$ ) apresentados na Tabela 8, todos os modelos cinéticos utilizados apresentara um bom ajuste aos dados experimentais. Porém, devido aos menores valores de erro médio relativo, pode ser concluído que o modelo de pseudossegunda ordem foi o mais adequado para representar os dados cinéticos de adsorção de fenol no carvão ativado obtido.

O modelo de pseudossegunda ordem tem a mesma equação para o mecanismo de transferência de massa externa e interna (HO; G. MCKAY, 1998; QIU et al., 2009). Desta maneira, o bom ajuste deste modelo aos dados experimentais sugere que a adsorção de fenol no carvão ativado obtido ocorreu por ambos os mecanismos de transferência de massa, externo e interno.

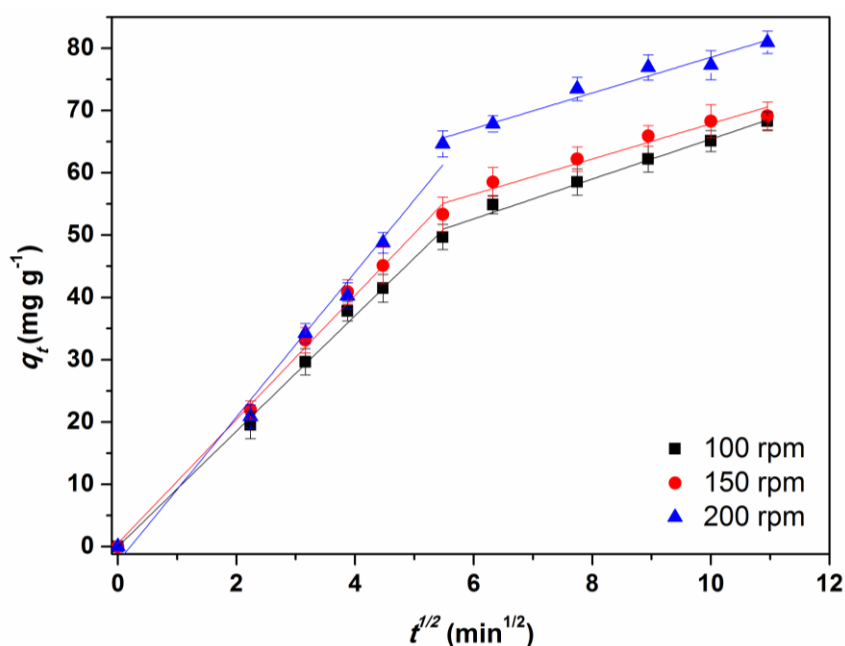
Muitos autores demonstraram que este modelo foi o mais adequado para descrever os dados experimentais cinéticos da adsorção de fenol em carvão

ativado, como por exemplo Fu et al. (2019), Kumar e Jena (2016), Lorenc-Grabowska, Diez e Gryglewicz (2016) e Zhang, Huo e Liu (2016).

#### 5.4 Análise de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris foi utilizado para diferenciar as etapas de transferência de massa externa e difusão intrapartícula na adsorção de fenol, utilizando o carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5), e verificar de melhor forma o efeito da taxa de agitação. O gráfico de Weber e Morris, para as três taxas de agitação estudadas, é apresentado na Figura 28.

**Figura 28.** Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de fenol em carvão ativado.



O gráfico da Figura 28 apresentou dois diferentes regimes, cada um mostrando um comportamento linear. Isto mostra que tanto transferência de massa externa como difusão intrapartícula ocorrem na adsorção de fenol no carvão ativado obtido. Este resultado corrobora com o melhor ajuste apresentado pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem aos dados experimentais obtidos.

Pode-se observar também, na Figura 28, que em todas as taxas de agitação estudadas, a transferência de massa externa ocorreu até o tempo de 30 minutos.

As constantes de difusão obtidas através do ajuste do modelo de Weber e Morris com a primeira ( $k_{WB1}$ ) e com a segunda ( $k_{WB2}$ ) porções lineares do gráfico, são apresentadas na Tabela 9. Os valores do coeficiente de determinação evidenciam que o modelo de Webber e Morris apresentou um bom ajuste às duas porções lineares.

**Tabela 9.** Constantes de difusão do modelo de Weber e Morris para a adsorção de fenol em carvão ativado.

Taxa de agitação (rpm)	$k_{WB1}$ (mg g <sup>-1</sup> t <sup>-1/2</sup> )	$R^2$	$k_{WB2}$ (mg g <sup>-1</sup> t <sup>-1/2</sup> )	$R^2$
100	9,51	0,996	2,92	0,998
150	10,09	0,995	2,66	0,958
200	10,72	0,988	2,87	0,966

O aumento na taxa de agitação conduziu a um aumento na constante relativa à transferência de massa externa ( $k_{WB1}$ ), como poder ser observado na Tabela 9. Isto ocorreu porque o aumento na taxa de agitação diminuiu a resistência à transferência de massa externa, facilitando a difusão das moléculas de fenol para a superfície do adsorvente e, conseqüentemente, levando ao aumento da taxa de adsorção (DOTTO; PINTO, 2011). A similaridade dos valores de  $k_{WB2}$  apresentados na Tabela 9 mostra que a difusão intrapartícula foi independente da taxa de agitação. A difusão intrapartícula depende principalmente das propriedades de superfície do adsorvente utilizado, sendo independente da taxa de agitação (DOTTO; PINTO, 2011).

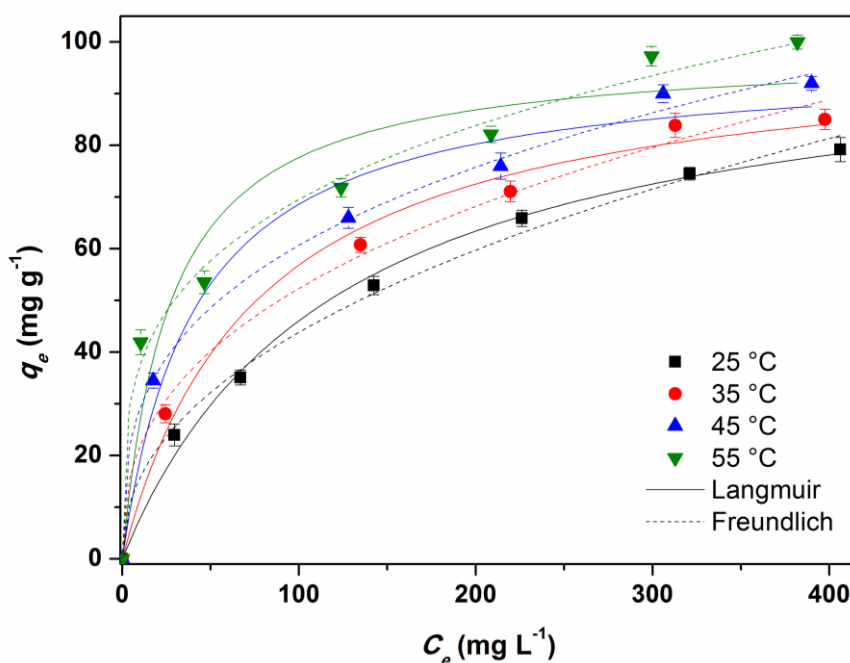
Comparando os valores das constantes apresentadas na Tabela 9, pode-se verificar que, em todas as taxas de agitação estudadas, a adsorção foi controlada por difusão intrapartícula ( $k_{WB1} > k_{WB2}$ ). Além disso, corroborando com este resultado obtido, na Figura 28 pode ser observado que primeira porção linear do gráfico de Weber e Morris passa pela origem. Este resultado está de acordo com a literatura, a qual apresenta que, usualmente, a difusão intrapartícula é a etapa limitante na adsorção de fenol por carvão ativado (LORENC-GRABOWSKA;

GRYGLEWICZ; DIEZ, 2013). Esse comportamento pode ser explicado em virtude do carvão ativado obtido possuir microporos (ZHU et al., 2016).

### 5.5 Equilíbrio de Adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol para o carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5) foram obtidas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, com soluções de fenol de concentrações entre 50 e 500 mg L<sup>-1</sup>. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 29.

**Figura 29.** Isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol em carvão ativado.



As curvas observadas no gráfico da Figura 29 são curvas típicas do Tipo I, o que indica alta afinidade entre as moléculas de fenol e os sítios ativos do carvão ativado (BLÁZQUEZ et al., 2010). Curvas semelhantes foram encontradas por Din, Hameed e Ahmad (2009) e por Zhang, Huo e Liu (2016) na adsorção de fenol por carvão ativado. Na Figura 29 pode-se verificar também que o aumento na temperatura levou ao aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio, sendo que os maiores valores (em torno de 98,57 mg g<sup>-1</sup>) foram atingidos na temperatura de



55 °C. Estes resultados sugerem que a adsorção de fenol no carvão ativado obtido apresenta caráter endotérmico, o que será confirmado pelo estudo termodinâmico.

Os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio e os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Parâmetros de equilíbrio da adsorção de fenol em carvão ativado.

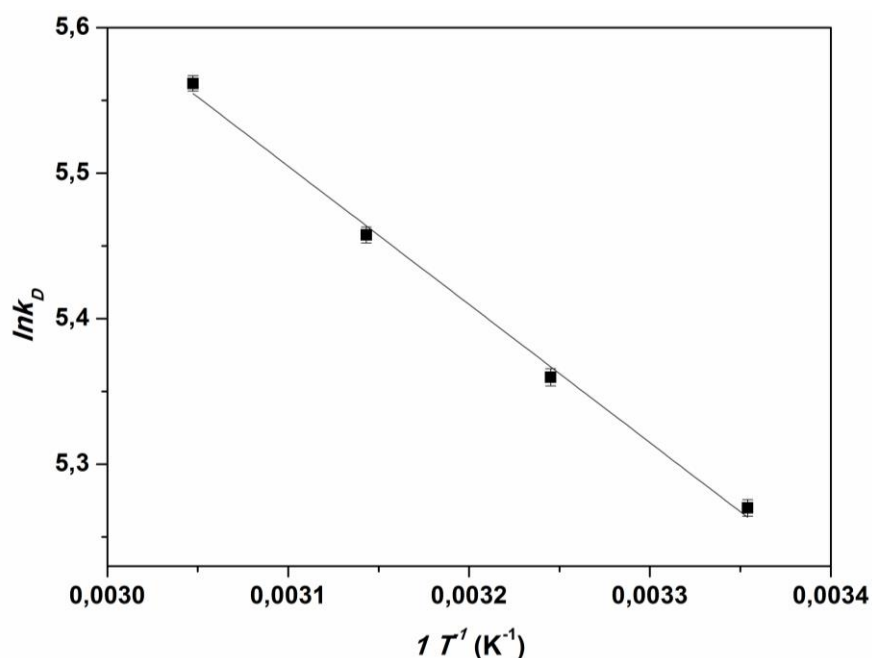
Modelo	Temperatura (°C)			
	25	35	45	55
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	85,75	91,48	96,60	98,57
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0083	0,0218	0,0244	0,0372
$R^2$	0,994	0,967	0,976	0,932
$EMR$ (%)	3,78	7,99	7,32	12,14
Freundlich				
$k_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	5,66	13,45	13,87	20,14
$n_F$	2,25	3,20	3,12	3,71
$R^2$	0,995	0,968	0,998	0,993
$EMR$ (%)	3,20	7,31	1,42	3,87

Pode ser verificado na Tabela 10, que os maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os menores valores de erro médio relativo ( $EMR$ ) foram encontrados para o ajuste do modelo de Freundlich. Desta forma, este modelo foi escolhido como o mais adequado para representar os dados de equilíbrio de adsorção. A Tabela 10 mostra também que os valores de  $k_F$  aumentaram com o aumento da temperatura, confirmando que a adsorção de fenol foi favorecida na temperatura de 55 °C.

## 5.6 Termodinâmica de Adsorção

Para compreender o comportamento termodinâmico da adsorção de fenol utilizando o carvão ativado obtido na condição mais adequada do delineamento fatorial fracionário (experimento nº 6 da Tabela 5), foram determinados os parâmetros termodinâmicos variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ). A Figura 30 apresenta o gráfico de Van't Hoff obtido e a Tabela 11 apresenta os parâmetros termodinâmicos.

**Figura 30.** Gráfico de Van't Hoff da adsorção de fenol em carvão ativado.



**Tabela 11.** Parâmetros termodinâmicos da adsorção de fenol em carvão ativado.

Temperatura (°C)	$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$ *	$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
25	$-12,20 \pm 0,09$		
35	$-13,72 \pm 0,08$		
45	$-14,42 \pm 0,05$	7,89	0,070
55	$-15,17 \pm 0,03$		

\*média  $\pm$  desvio padrão (n = 3)

O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da relação de Vant' Hoff (Figura) foi de 0,996. Os valores negativos de variação da energia livre de Gibbs (Tabela 11), mostram que a adsorção de fenol foi um fenômeno espontâneo e favorável (LIU, 2009). Além disso, o valor mais negativo de variação da energia livre de Gibbs encontrado para a temperatura de 55 °C também confirma que a adsorção foi favorecida com o aumento da temperatura. Os valores positivos de variação da entalpia de adsorção (Tabela 11) indicam que a adsorção de fenol foi endotérmica. Este comportamento é resultado da dessolvatação de moléculas de água da superfície do carvão ativado, que ocorre anteriormente à adsorção de moléculas de fenol (TRAVLOU et al., 2013). A magnitude do valor de variação da entalpia sugere que ocorreu fisissorção entre o fenol e o carvão ativado (LIU, 2009; SUN; WANG, 2010). Os valores positivos de variação da entropia de adsorção (Tabela 11) indicam que a desordem na interface sólido-líquido aumenta após a adsorção. Além disso, verifica-se que apenas a entropia contribui para a obtenção de valores negativos de variação da energia livre do Gibbs, o que mostra que a adsorção de fenol no carvão ativado obtido é entropicamente controlada. Comportamento termodinâmico semelhante foi verificado por (THUE et al., 2016) na adsorção de fenol por carvão ativado obtido a partir de lascas de madeira.

## 6. CONCLUSÕES

---

Neste trabalho, o bagaço da casca de acácia-negra foi utilizado como material precursor para produção de carvão ativado. As condições de produção do carvão ativado foram estudadas, sendo que a condição mais adequada foi de temperatura de carbonização de 700 °C, tempo de carbonização de 2 h, percentual de agente ativante de 20% e tempo de imersão no agente ativante de 12 h. O carvão ativado obtido nestas condições apresentou área superficial de 305,51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tamanho médio de poro de 1,33 nm, volume total de poros de 0,2031 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, esfericidade de 0,67, tamanho médio de partícula de 180,5 µm e massa específica de 1100 kg m<sup>-3</sup>. Foi demonstrado que a carbonização causou alterações na morfologia da superfície do bagaço da casca de acácia-negra e nos grupamentos funcionais. O carvão ativado obtido os grupos funcionais oxigenados lactona e quinona, que conferem densidade de carga negativa à superfície do mesmo e podem estabelecer interações com as moléculas de fenol.

Foi verificado que a adsorção de fenol foi inicialmente rápida, atingindo cerca de 75% da saturação no tempo de 30 min. O modelo de pseudossegunda ordem foi o mais adequado para descrever os dados cinéticos de adsorção de fenol em todas as taxas de agitação estudadas. A análise de Weber e Morris demonstrou que ambos os mecanismos, transferência de massa externa e difusão intrapartícula, ocorrem na adsorção de fenol no carvão ativado obtido, e que o aumento na taxa de agitação causou aumento na constante relativa à transferência de massa externa. O estudo de equilíbrio mostrou que o aumento da temperatura levou ao aumento da capacidade de adsorção de fenol e o maior valor de capacidade de adsorção no equilíbrio foi em torno de 98,57 mg g<sup>-1</sup>, sendo este obtido na temperatura de 55 °C. O modelo de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. De acordo com o estudo termodinâmico, a adsorção de fenol no carvão ativado obtido foi espontânea, favorável e endotérmica. A entropia controlou a operação e a magnitude da variação da entalpia sugeriu que ocorreu fisissorção.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

- AGÊNCIA GAÚCHA DE EMPRESAS FLORESTAIS (AGEFLOR). **A Indústria de Base Florestal no Rio Grande do Sul 2017**. Disponível em: <<http://www.ageflor.com.br/noticias/wp-content/uploads/2017/08/A-INDUSTRIA-DE-BASE-FLORESTAL-NO-RS-2017.pdf>>. Acesso em: 09 jan. 2019.
- ABREU, H. S. Determinação do teor de lignina por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier para as madeiras *Lactescens*, *Gallesia*, *Gorazema*, *Peltogyne paniculata*, *Aspidosperma macrocarpum* e *A. polyneuron*. **Revista da Universidade Rural**, v. 17, p. 45-49, 1995.
- AHMAD, A. L.; LOH, M. M.; AZIZ, J. A. Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methyl Blue adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 263-272, 2007.
- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, p. 471–479, 1996.
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, p. 48–67, 2008.
- ALLWAR; NOOR, A. B. M.; NAWI, M. A. B. M. Textural characteristics of activated carbons prepared from oil palm shells activated with ZnCl<sub>2</sub> and pyrolysis under nitrogen and carbon dioxide. **Journal of Physical Science**, v. 19, p. 93–104, 2008.
- ALOTHOMAN, Z. A.; HABILA, M. A.; ALI, R. **Preparation of activated carbon using the copenolysis of agricultural and municipal solid wastes at a low carbonization temperature**. International Conference on Biology. **Anais...**2011
- ARBENZ, A.; AVÉROUS, L. Chemical modification of tannins to elaborate aromatic biobased macromolecular architectures. **Green Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 2626–2646, 2015.

ASADULLAH, M. et al. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 437-443, 2010.

BAUTISTA-TOLEDO, M. I. et al. Cooperative adsorption of bisphenol-A and chromium (III) ions from water on activated carbons prepared from olive-mill waste. **Carbon**, v. 73, p. 338–350, 2014.

BAYSAL, M. et al. Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. **Biochemical Pharmacology**, v. 6, p. 1702–1713, 2018.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499–511, 2013.

BLÁZQUEZ, G. et al. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615–622, 2010.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building**. New York: Wiley, 1978.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. COMSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. 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. Diário Oficial da União, Brasília, 2005.

BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 265–288, 2008.

CHAROLA, S. et al. Fixed-bed adsorption of Reactive Orange 84 dye onto activated carbon prepared from empty cotton flower agro-waste. **Sustainable Environment**

**Research**, v. 28, p. 298–308, 2018.

CREMASCO, M. A. *Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos*. São Paulo: Blucher, 2012.

CRINI, G.; BADOT, P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399–447, 2008.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. **Chemosphere**, v. 58, p. 1049–1070, 2005.

DEMIRAL, H. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 2016.

DEMIRAL, H.; DEMIRAL, I. Surface properties of activated carbon prepared from wastes. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, p. 612–615, 2008.

DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions : A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 1–9, 2009.

DENG, H. et al. Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 326–334, 2011.

DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833–846, 2007.

DIN, A. T. M.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1522–1529, 2009.

DIZBAY-ONAT, M.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. Preparation of industrial sisal

fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 583–590, 2017.

DJILANI, C. et al. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 112–121, 2015.

DOTTO, G. L. et al. Biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina sp.* LEB 18. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 407, p. 450–456, 2013.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164–170, 2011.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 68, p. 85–90, 2012.

DUAN, X.-L. et al. Removal of elemental mercury using large surface area microporous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. **Fuel**, v. 239, p. 830–840, 2019.

DURAL, M. U. et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 77–85, 2011.

EL-SHEIKH, A. H. et al. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 151–164, 2004.

ELWAKEEL, K. Z. Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, p. 383–392, 2009.

FERREIRA, O. et al. Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais



porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, p. 464–467, 2007.

FOUST, S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FRANCK, H. G.; STADELHOFER, J. W. **Industrial Aromatic Chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1989.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, p. 385–470, 1907.

FU, K. et al. Activated carbon from tomato stem by chemical activation with FeCl<sub>2</sub>. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 529, p. 842–849, 2017.

FU, Y. et al. Science of the total environment activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1567–1577, 2019.

GAMA, B. M. V. et al. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 219–228, 2018.

GIUSTO, L. A. R. **Obtenção de carvão ativado a partir de fuligem de bagaço de cana-de-açúcar para aplicações ambientais**. 94 f. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, 2015.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393–1414, 2018.

GONZALEZ-SERRANO, E. et al. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. **Water Research**, v. 38, p. 3043–3050, 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HAN, J. et al. The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO<sub>2</sub> adsorption. **Industrial Crops & Products**, v. 128, p. 290–297, 2019.

HO, Y. S.; G. MCKAY. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183–191, 1998.

HUSSAIN, S. N. et al. Oxidation of phenol and the adsorption of breakdown products using a graphite adsorbent with electrochemical regeneration. **Electrochimica Acta**, v. 92, p. 20–30, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2017**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2017>>. Acesso em: 17 dez. 2018.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603–619, 1985.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Æ. Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1966–2005, 2007.

KILIC, M.; APAYDIN-VAROL, E.; PÜTÜN, E. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 397–403, 2011.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 1246–1259, 2016.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LASZLO, K.; CIELNY, P. P.; DABROWSKI, A. Heterogeneity of polymer-based active carbons in adsorption of aqueous solutions of phenol and 2,3,4-trichlorophenol. **Langmuir**, v. 19, p. 5287–5294, 2003.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1336–1349, 2009.

LINHARES, F. DE A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia Cum Industria**, v. 4, p. 74–79, 2016.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? **Journal of Chemical Engineering**, v. 54, p. 1981–1985, 2009.

LORENC-GRABOWSKA, E.; DIEZ, M. A.; GRYGLEWICZ, G. Influence of pore size distribution on the adsorption of phenol on PET-based activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 469, p. 205–212, 2016.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G.; DIEZ, M. A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons. **Fuel**, v. 114, p. 235–243, 2013.

MAHAJAN, O. P.; MORENO-CASTILLA, C.; WALKER Jr., P. L. Separation science and technology surface-treated activated carbon for removal of phenol from water. **Separation Science and Technology**, v. 15, p. 1733–1752, 2006.

MANGRICH, A. S. et al. Química verde no tratamento de águas: Uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, v.

6, p. 2–15, 2014.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. 2. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.

MATTSON, J. A. et al. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 31, p. 116–130, 1969.

MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; FINDON, A. Adsorption of metal ions by chitosan. In: ECCLES, H.; HUNT, S. **Immobilisation of ions by bio-adsorption**. Chichester: Ellis Horwood, 1986, p. 59–69.

MIAO, Q. et al. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 458–465, 2013.

MICHAŁOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols – Sources and toxicity. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, p. 347–362, 2007.

MOHAMAD NOR, N. et al. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 658–666, 2013.

MOHANTY, K. et al. Preparation and characterization of activated carbons from *Terminalia Arjuna* nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 4128–4138, 2005.

MORA, A. L. **Aumento da produção de sementes geneticamente melhoradas de *Acacia mearnsii* De Wild. (Acácia-negra) no Rio Grande do Sul**. 161 f. Tese (Doutorado). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2002.

NASRULLAH, A. et al. Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 20, p. 1190–1200, 2019.

NIK, W. B. W. et al. **Production of activated carbon from palm oil shell waste and its adsorption characteristics production of activated carbon from palm oil shell waste and its adsorption characteristics**. 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology. **Anais...**2006.

PASTORE, T. C. M.; RUBIN, C. C. K. O.; RUBIN, J.; SANTOS, K. O. Efeito do Bitemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT). **Química Nova**, v. 31, p. 2071-2075, 2008.

PRADEEP, N. V. et al. Biological removal of phenol from wastewaters: A mini review. **Applied Water Science**, v. 5, p. 105–112, 2015.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 10, p. 716–724, 2009.

ROCHA, W. D. et al. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba. **Mineração**, v. 59, p. 409–414, 2006.

RODRIGUES, L. A. et al. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 49–57, 2011.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, v. 30, p. 1111–1118, 1992.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 271–294, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 1. Ed. London: Academic Press, 1999.

RUIZ, B.; FERRERA-LORENZO, N.; FUENTE, E. Valorization of lignocellulosic

wastes from the candied chestnut industry. Sustainable activated carbons for environmental applications. **Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1504–1515, 2017.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984.

SAJJADI, S.-A. et al. Efficient mercury removal from wastewater by pistachio wood wastes-derived activated carbon prepared by chemical activation using a novel activating agent. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 1001–1009, 2018.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: Process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 995–1004, 2016.

SCHMIDT, R. J. Industrial catalytic processes – Phenol production. **Applied Catalysis A**, v. 280, p. 89–103, 2010.

SHEN, Y.; FU, Y. KOH-activated rice husk char via CO<sub>2</sub> pyrolysis for phenol adsorption. **Materials Today Energy**, v. 9, p. 397–405, 2018.

SILVA, J. S. DA et al. Preparation of an alternative adsorbent from *Acacia mearnsii* wastes through acetosolv method and its application for dye removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 180, p. 386–394, 2018.

SILVEIRA Jr. et al. Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: kinetics and thermodynamics analyses, **Chemical Engineering Communications**, v. X, p.1 - 11, 2018

SIMON, A. A. A cadeia produtiva da acácia-negra, aspectos econômicos, sociais e ambientais. In: STROHSCHOEN, A.G.; REMPEL, C. **Reflorestamento e recuperação ambiental - Ambiente e tecnologia: o desenvolvimento sustentável em foco**. Lajeado: Univates, 2005.

SOTO, M. L. et al. Recovery , concentration and purification of phenolic compounds

by adsorption : A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1–27, 2011.

SUN, C. L.; WANG, C. S. Estimation on the intramolecular hydrogen-bonding energies in proteins and peptides by the analytic potential energy function. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 956, p. 38-43, 2010.

SUN, Y. et al. Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 217, p. 239–244, 2016.

SUZUKY, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.

TAN, X. et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70–85, 2015.

THUE, P. S. et al. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067–1080, 2016.

TONIETTO, L.; STEIN, P. P. Silvicultura da acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild.) no Brasil. **Florestar Estatístico**, v. 4, p. 11–16, 1997.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TRAVLOU, N. A. et al. Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 256-265, 2013.

TRIVEDI, N. S.; KHARKAR, R. A.; MANDAVGANE, S. A. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. XXX, p. XXX–XXX, 2016.

TSAI, W. T. et al. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Chemosphere**, v. 24, p. 51-58, 2001.

TURKI, A. et al. Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO<sub>2</sub> nanomaterials: Kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 404–414, 2015.

UÇAR, S. et al. Applied Surface Science Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Applied Surface Science journal**, v. 255, p. 8890–8896, 2009.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Technical support document for water quality based toxics control**, EPA/440/485032. Washington, 1985.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, p. 223–230, 2004.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. **Journal of Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31–60, 1963.

WITTCOFF, H. A.; REUBEN, B. G.; PLOTKIN, J. S. **Industrial Organic Chemicals**. New Jersey: Willey, 1996.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, 2015.

ZAGKLIS, D. P. et al. Purification of olive mill wastewater phenols through membrane filtration and resin adsorption/desorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 69–76, 2015.

ZAZYCKI, M. A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57–65, 2018.

ZHANG, D.; HUO, P.; LIU, W. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 446–452, 2016.



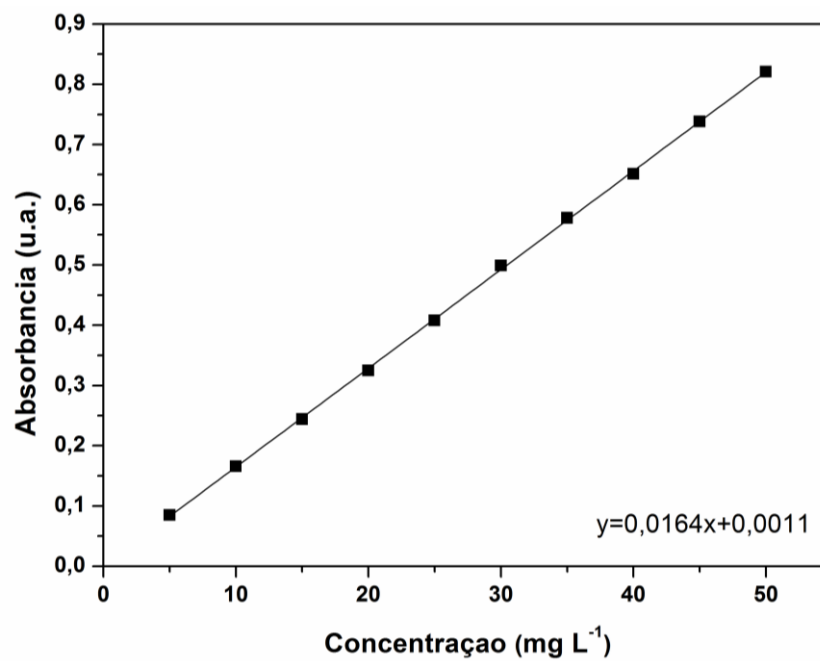
ZHANG, Z. et al. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 2569–2576, 2010.

ZHU, Q. et al. Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 1: Adsorption performance and PFG-NMR studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 67–76, 2016.

ZOU, Z. et al. Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 898–905, 2015.

## APÊNDICE A. Curva de Calibração do Fenol

Figura A1. Curva de calibração do fenol.



## APÊNDICE B. Produção Bibliográfica

### a) Artigos publicados

SILVEIRA, N.; FRANTZ, T. S.; LÜTKE, S. F.; ARABIDIAN, V. C.; CADAVAL, TITO R. S.; PINTO, LUIZ A. A. Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: kinetics and thermodynamics analyses. **Chemical Engineering Communications**, v. X, p.1 - 11, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.135>.

MARQUES, J.L.; LÜTKE, S.F.; FRANTZ, T.S.; ESPINELLI, J.B.S.; CARAPELLI, R.; PINTO, L.A.A.; CADAVAL, T.R.S. Removal of Al (III) and Fe (III) from binary system and industrial effluent using chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1667 - 1673, 2018.  
<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1537267>.

### b) Artigos aceitos para publicação

IGANSI, A. V.; ENGELMANN, J.; LÜTKE, S. F.; PORTO, F. B.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. Adsorption kinetics and thermodynamics of pigments and oxidation products in oil bleaching from catfish waste. **Chemical Engineering Communications**.

### c) Artigos submetidos

LÜTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; PEGORARO, L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. Preparation of a new biochar from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**.  
Manuscript number: JECE-S-18-02859-1.

VIEIRA, M. L. G.; PINHEIRO, C. P.; SILVA, K. A.; LUTKE, S. F.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G. L; PINTO, L. A. A. Chitosan and cyanoguanidine-crosslinked

chitosan coated glass beads and its application in fixed bed adsorption. **Chemical Engineering Communications**. Manuscript ID: GCEC-2018-0377.R1

**d) Trabalhos completos publicados em anais de congressos**

MOREIRA, L. M. K.; ALVES, S. S.; RIOS, E. C.; LÜTKE, S. F.; PINHEIRO, C. P.; CADAVAL JR., T. R. S. **Adsorção de corantes alimentícios em sistema simples e binário em leito fixo utilizando areia recoberta com quitosana**. In: XXVII Congresso de Iniciação Científica, 2018, Pelotas - RS. Anais do XXVII Congresso de Iniciação Científica, 2018.

GONÇALVES, J. O.; RIOS, E. C.; CRISPIM, M.; LÜTKE, S. F.; CADAVAL JR., T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Adsorption isotherms of food red 17 by hydrogels scaffolds based on chitosan**. In: 3º Simpósio Ibero-Americano de Adsorção, 2018, Gijón - Espanha. Anais do 3º Simpósio Ibero-Americano de Adsorção, 2018.

GONÇALVES, J. O.; LÜTKE, S. F.; MARQUES JR., J; FRANTZ, T. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Adsorption of Fe (III) and Al (III) in aqueous binary system and real effluent onto chitosan films**. In: 3º Simpósio Ibero-Americano de Adsorção, 2018, Gijón - Espanha. Anais do 3º Simpósio Ibero-Americano de Adsorção, 2018.

LÜTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; PEGORARO, L.; GRASEL, F.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Adsorption of phenol onto biochar from black wattle shell waste**. In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção (12º EBA), 2018, Gramado - RS. Anais do 12º Encontro Brasileiro de Adsorção (12º EBA), 2018.

IGANSI, A. V.; ENGELMANN, J.; LÜTKE, S. F.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Kinetics and thermodynamics of the adsorption of pigments and oxidation products in oil bleaching from catfish waste**. In: 12º Encontro

Brasileiro de Adsorção (12º EBA), 2018, Gramado - RS. Anais do 12º Encontro Brasileiro de Adsorção (12º EBA), 2018.

SILVEIRA JR., N; FRANTZ, T. S.; LÜTKE, S. F.; ARABIDIAN, V.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. **Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: Kinetics and thermodynamics analyses.** In: 12º Encontro Brasileiro de Adsorção (12º EBA), 2018, Gramado - RS. Anais do 12º Encontro Brasileiro de Adsorção (12º EBA), 2018.

LÜTKE, S. F.; PEGORARO, L.; GRASEL, F.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Adsorção de fenol por carvão ativado obtido a partir do bagaço da casca de acácia-negra.** In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2017, Maringá - PR. Anais do XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2017.

IGANSI, A. V.; PINTO, L. A. A.; LÜTKE, S. F.; CADAVAL JR., T. R. S.; PORTO, F.; AGNOL, I.; ENGELMANN, J. **Cinética da adsorção de carotenóides no branqueamento de óleo de cabeças de bagre (*Netuma barba*).** In: XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2017, Maringá - PR. Anais do XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 2017.

PEGORARO, L.; LÜTKE, S. F.; GRASEL, F.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Efeito da temperatura na adsorção de fenol por carvão ativado obtido a partir do bagaço da casca de acácia-negra.** In: XXVI Congresso de Iniciação Científica, 2017, Pelotas - RS. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica, 2017.

ARABIDIAN, V. C.; LÜTKE, S. F.; SILVEIRA JR., N; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. **Estudo de remoção das impurezas presentes no glicerol proveniente do biodiesel através da adsorção.** In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017, São Carlos - SP. Anais do

Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq IC 2017, 2017.

ARABIDIAN, V. C.; LÜTKE, S. F.; GRASEL, F.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. **Obtenção de carvão ativado a partir do bagaço da casca de acácia-negra e sua aplicação como adsorvente.** In: XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017, São Carlos - SP. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq IC 2017, 2017.

**e) Resumos expandidos publicados em anais de congressos**

RIOS, E. C.; MOREIRA, L. M. K.; ALVES, S. S.; LÜTKE, S. F.; PINHEIRO, C. P.; CAMARA, A. S.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Adsorção do corante amarelo tartrazina em coluna de leito fixo utilizando partículas de areia recobertas com quitosana.** In: XVII Mostra de Produção Universitária, 2018, Rio Grande - RS. Anais da XVII Mostra de Produção Universitária, 2018.

PEGORARO, L.; MOREIRA, L. M. K.; ALVES, S. S.; LÜTKE, S. F.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JR., T. R. S. **Isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol em carvão ativado obtido a partir do bagaço da casca de acácia-negra.** In: XVII Mostra de Produção Universitária, 2018, Rio Grande - RS. Anais da XVII Mostra de Produção Universitária, 2018.

**f) Resumos publicados em anais de congressos**

ARABIDIAN, V.; LÜTKE, S. F.; SILVEIRA JR., N.; FRANTZ, T. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. **Temperature effect on bleaching adsorption kinetics of glycerol from biodiesel production.** In: XI Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, 2017, Valparaíso - Chile.