

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL

**ADSORÇÃO DE FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CARVÕES
ATIVADOS OBTIDO A PARTIR DA CASCA E DO BAGAÇO DA CANA-DE-
AÇÚCAR**

Deyvid Gabriel Machado de Oliveira



**ADSORÇÃO DE FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CARVÕES
ATIVADOS OBTIDO A PARTIR DA CASCA E DO BAGAÇO DA CANA-DE-
AÇÚCAR**

Deyvid Gabriel Machado de Oliveira

Proposta de Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal do Rio
Grande, como parte dos requisitos necessários à
Graduação em Engenharia Agroindustrial:
Agroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Gilber Ricardo Rosa

Santo Antônio da Patrulha

2018

RESUMO

Devido a atuação crescente dos órgãos ambientais, referente à redução dos limites de concentração de compostos fenólicos de efluentes industriais, este trabalho avalia a utilização do resíduo agroindustrial bagaço da cana de açúcar como fonte para produção de carvão ativado. A produção do carvão foi avaliada em temperatura (300, 400 e 500 °C), tempo (20, 40 e 60 min) e massa (3, 5 e 7 g), e a ativação foi feita variando-se em três rotas: ácida (H_3PO_4), básica (KOH) e salina (ZnCl_2). Os melhores resultados na ativação foram com ácido fosfórico, tanto para a casca quanto para o bagaço, com eficiência de remoção de fenol em solução aquosa de 34,2% e 39% respectivamente. No estudo da cinética de equilíbrio, foi avaliado os modelos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula (Weber e Morris), Elovich e Avrami, todos avaliados nas concentrações de 20, 30, 40 e 50 mg/L de fenol em solução aquosa. Para o estudo da avaliação termodinâmica, fez-se com temperatura de 10, 20 e 30°C e concentrações de 20, 30, 40 50 e 60 mg/L, obtendo a partir destes, os ajustes de isoterma de equilíbrio de Langmuir e Freundlich.

Palavras-chave: Adsorção, Fenóis, Cinética de adsorção, Parâmetros termodinâmicos.

ABSTRACT

Due to the increasing performance of the environmental agencies regarding the reduction of the concentration limits of phenolic compounds of industrial effluents, this work evaluates the use of agroindustrial waste sugarcane bagasse as a source for the production of activated carbon. Coal production was evaluated at temperature (300, 400 and 500 °C), time (20, 40 and 60 min) and mass (3, 5 and 7g), and the activation was done by varying in three routes: (H₃PO₄), basic (KOH) and saline (ZnCl₂). The best results in the activation were with phosphoric acid, both for the shell and for the bagasse, with removal efficiency of 34.2% and 39% aqueous solution respectively. In the study of equilibrium kinetics, the models of Pseudo-first order, Pseudo-second order, intraparticle diffusion (Weber and Morris), Elovich and Avrami, all evaluated at concentrations of 20, 30, 40 and 50 mg / L of phenol in aqueous solution. For the study of the thermodynamic evaluation, it was done with a temperature of 10, 20 and 30 °C and concentrations of 20, 30, 40, 50 and 60 mg / L, obtaining from these, the equilibrium isotherm adjustments of Langmuir and Freundlich .

Keywords: Adsorption, Phenols, Adsorption kinetics, Thermodynamic parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Vista esquemática da estrutura interna da superfície do carvão.	18
Figura 2. Conjunto de peneiras utilizadas.	28
Figura 3. Aparato experimental – Isotermas de adsorção	32
Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão da casca de cana-de-açúcar.	35
Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão do bagaço da cana-de-açúcar.	36
Figura 6. Diagrama de Pareto para resposta de carvão da casca de cana-de-açúcar.	39
Figura 7. Cubo de resposta referente ao modelo empírico para produção de carvão da casca de cana-de-açúcar.	40
Figura 8. Avaliação de adsorção do carvão para casca da cana-de-açúcar.	41
Figura 9. Decrescimento da concentração de fenol no líquido <i>versus</i> tempo.	43
Figura 10. Crescimento da concentração de fenol no sólido <i>versus</i> tempo.	44
Figura 11. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem ajustados.	45
Figura 12. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem ajustados.	47
Figura 13. Modelo de Elovich ajustado.	48
Figura 14. Modelo de Avrami ajustados.	50
Figura 15. Modelo de Weber e Morris para concentração de 50 mg/L.	51
Figura 16. Weber e Morris para concentração de 40 mg/L.	52
Figura 17. Weber e Morris para concentração de 30 mg/L.	52
Figura 18. Weber e Morris para concentração de 20 mg/L.	53
Figura 19. Comparação dos modelos cinéticos para o carvão obtido da casca da cana-de-açúcar.	54
Figura 20. Modelo de Langmuir ajustados.	55
Figura 21. Modelo de Freundlich ajustados.	56
Figura 22. Isotermas de adsorção da casca da cana-de-açúcar.	58
Figura 23. Estudo termodinâmico para o carvão da casca da cana-de-açúcar.	59
Figura 24. Diagrama de Pareto para resposta de carvão do bagaço de cana-de-açúcar.	62
Figura 25. Cubo de resposta referente ao modelo empírico para produção de carvão do bagaço de cana-de-açúcar.	63

Figura 26. Avaliação de adsorção do carvão para bagaço da cana-de-açúcar.....	63
Figura 27. Decrescimento da concentração de fenol no líquido <i>versus</i> tempo.	65
Figura 28. Crescimento da concentração de fenol no sólido <i>versus</i> tempo.	66
Figura 29. Modelos ajustados de PPO	67
Figura 30. Ajustes do modelo de PSO para o bagaço da cana-de-açúcar.....	69
Figura 31. Ajustes do modelo de Elovich para o bagaço da cana-de-açúcar.....	70
Figura 32. Ajustes do modelo de Avrami para o bagaço da cana-de-açúcar.	72
Figura 33. Modelo de Weber e Morris para concentração de 50 mg/L.....	73
Figura 34. Modelo de Weber e Morris para concentração de 40 mg/L.....	74
Figura 35. Modelo de Weber e Morris para concentração de 30 mg/L.....	74
Figura 36. Modelo de Weber e Morris para concentração de 20 mg/L.....	75
Figura 37. Comparação dos modelos ajustados para o carvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar.	76
Figura 38. Modelo linearizado para PPO - Casca.	84
Figura 39. Modelo linearizado para PSO – Casca.	85
Figura 40. Modelo linearizado de Elovich - Casca.	85
Figura 41. Modelo Avrami linearizado - Casca.....	86
Figura 42. Modelo linearizado para PPO - Bagaço.	86
Figura 43. Modelo linearizado de PSO - Bagaço.	87
Figura 44. Modelos linearizados para Elovich - Bagaço.....	87
Figura 45. Modelo linearizados de Avrami - Bagaço.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis e fatores do planejamento fatorial completo 2^3 para o bagaço e para a casca da cana-de-açúcar	26
Tabela 2. Matriz experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central ...	26
Tabela 3. Matriz experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, decodificada, para resposta da casca de cana-de-açúcar.	33
Tabela 4. Matriz experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, decodificada, para resposta do bagaço de cana-de-açúcar.	34
Tabela 5. Isotermas de adsorção BET.	36
Tabela 6. Cálculos dos efeitos do modelo linear com interação de segunda ordem e seus respectivos índices estatísticos.	38
Tabela 7. Dados de adsorção de fenol em meio aquoso de diferentes matérias-primas.	42
Tabela 8. Concentração e tempo de equilíbrio no sólido.	44
Tabela 9. Dados dos ajustes PPO.	46
Tabela 10. Dados dos ajustes PSO	47
Tabela 11. Dados dos ajustes para o modelo de Elovich.	49
Tabela 12. Dados dos ajustes do modelo de Avrami.	50
Tabela 13. Resposta dos parâmetros de ajuste da isoterma de Langmuir.	55
Tabela 14. Resposta dos parâmetros de ajuste da isoterma de Freundlich.	57
Tabela 15. Dados para avaliação dos parâmetros termodinâmicos.	58
Tabela 16. Dados dos parâmetros termodinâmicos.	59
Tabela 17. Cálculos dos efeitos do modelo linear sem interação e seus respectivos índices estatísticos.	61
Tabela 18. Concentração e tempo de equilíbrio no sólido.	66
Tabela 19. Dados relativos aos ajustes de PPO para bagaço da cana-de-açúcar.	68
Tabela 20. Dados referentes aos ajustes do modelo PSO.	69
Tabela 21. Dados referente ao ajuste do modelo de Elovich.	71
Tabela 22. Dados referentes aos ajuste do modelo de Avrami.	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Comparação entre modelos empíricos gerados da matriz experimental da casca de cana-de-açúcar.	37
Quadro 2. Comparação entre modelos empíricos gerados da matriz experimental do bagaço de cana-de-açúcar.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

q_t	Quantidade de adsorvato removida em um dado tempo t em (mg.g ⁻¹);
q_e	Quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio (mg g ⁻¹);
q_{Av}	Capacidade teórica de adsorção de Avrami (mg.g ⁻¹);
q_0	Quantidade máxima de fenol adsorvido na fase sólida (mg.g ⁻¹);
q_i	Quantidade de fenol adsorvido na fase sólida (mg.g ⁻¹);
t	Tempo (min)
k_1	Constante cinética de pseudo-primeira ordem(min ⁻¹);
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹);
k_d	Constante cinética de Weber e Morris(g.mg ⁻¹ .min ^{-0,5});
k_{Av}	Constante cinética de Avrami (min ⁻¹);
k_F	Constante de equilíbrio da adsorção de Freundlich (mg.g ⁻¹)
k_e	Constante de equilíbrio;
C	Constante de espessura da camada limite (mg.g ⁻¹);
C_i	Concentração de fenol na fase líquida (mg.L ⁻¹);
α	Taxa de adsorção inicial (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹);
β	Constante de dessorção (mg.min ⁻¹);
n_{Av}	Expoente fracionário de Avrami;
b	Constante de energia de adsorção (L.mg ⁻¹);
n	Constante de intensidade de adsorção (favorável em 2 < n < 10);
R	Constante universal dos gases ideais (8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹);
ΔH°	Variação de entalpia (J);

ΔG° Variação da energia de Gibbs (J);

ΔS° Variação da entropia (J);

D_p Diâmetro médio da partícula (mm);

D_{retido} Diâmetro da malha que reteve a maior quantidade de partículas (mm);

$D_{passante}$ Diâmetro da malha imediatamente superior a que reteve mais partículas (mm).

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo geral	13
2.2. Objetivos específicos	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1. Cana-de-Açúcar	13
3.2. Bagaço de Cana-de-Açúcar	14
3.3. Legislação Ambiental Brasileira.....	15
3.4. Tratamento de Efluentes Líquidos	15
3.5. Adsorção	16
3.6. Carvão Ativado	17
3.7. Modelos cinéticos de adsorção	19
3.7.1. Modelo pseudo-primeira ordem	19
3.7.2. Modelo pseudo-segunda ordem.....	20
3.7.3. Modelo de difusão intrapartícula.....	21
3.7.4. Modelo de Elovich	21
3.7.5. Modelo de Avrami.....	22
3.8. Isotermas de adsorção	23
3.8.1. Isoterma de Langmuir.....	23
3.8.2. Isoterma de Freundlich	24
3.9. Avaliação dos parâmetros termodinâmicos	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1. Resíduos agroindustriais	25
4.2. Obtenção do Carvão.....	26
4.3. Diâmetro médio do carvão.....	27
4.4. Ativação do Carvão	28

4.5.	Caracterização do adsorvente	28
4.6.	Preparo da Solução de Fenol	29
4.7.	Determinação da concentração em Espectrofotômetro.....	29
4.8.	Avaliação da adsorção de fenol em meio aquoso	29
4.9.	Estudo da cinética de equilíbrio.....	30
4.10.	Isotermas de adsorção	31
4.11.	Avaliação dos parâmetros termodinâmicos.....	32
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1.	Obtenção do carvão	33
5.2.	Diâmetro médio das partículas do carvão.....	34
5.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise BET.....	35
5.4.	Padronização para produção do carvão da casca de cana-de-açúcar	37
5.4.1.	Avaliação da ativação na matriz casca da cana-de-açúcar	40
5.4.2.	Cinéticas de equilíbrio de adsorção para o carvão de casca da cana-de-açúcar.	42
5.4.3.	Modelagem cinética de Pseudo-Primeira Ordem (PPO)	45
5.4.4.	Modelagem cinética de Pseudo-Segunda Ordem (PSO).	46
5.4.5.	Modelagem cinética de Elovich	48
5.4.6.	Modelagem cinética de Avrami.....	49
5.4.7.	Modelagem cinética de Difusão Intrapartícula.....	51
5.4.8.	Comparação dos modelos cinéticos de adsorção para o carvão obtido da casca da cana-de-açúcar.....	53
5.4.9.	Isoterma de Langmuir.....	54
5.4.10.	Isoterma de Freundlich	56
5.4.11.	Avaliação dos parâmetros termodinâmicos	57
5.5.	Padronização para produção do carvão do bagaço de cana-de-açúcar.	60
5.5.1.	Avaliação da ativação na matriz bagaço da cana-de-açúcar.....	63
5.5.2.	Cinéticas de equilíbrio de adsorção para o carvão do bagaço da cana-de-açúcar.	

5.5.3.	Modelagem cinética de Pseudo-Primeira Ordem (PPO).....	67
5.5.4.	Modelagem cinética de Pseudo-Segunda Ordem (PSO).....	68
5.5.5.	Modelagem cinética de Elovich	70
5.5.6.	Modelagem cinética de Avrami.....	71
5.5.7.	Modelagem cinética de Difusão Intrapartícula.....	73
5.5.8.	Comparação dos modelos cinéticos de adsorção para o carvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar.....	75
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE 1	84

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a preservação do meio ambiente tem sido o foco de muitas das discussões mundiais nos últimos anos (POTT et al., 2017). Dessa forma, espera-se que o poder público faça legislações que sejam cada vez mais restritivas, disciplinando as condutas ambientais e fiscalizando de forma eficaz o cumprimento destas leis.

Sendo um dos principais causadores de impactos ambientais, as atividades industriais se destacam como responsáveis por milhões de toneladas de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos resultantes de seus processos produtivos, onde a maioria é nociva ao meio ambiente (SCHNEIDER, 2008). Dentre os contaminantes de efluentes industriais, podemos destacar os componentes fenólicos, comumente encontrados nos ramos das indústrias de refinarias, petroquímicas, farmacêuticas, têxtil, tintas, polímeros, entre outros (AHMARUZZAMAN, 2008; NOURI; OUEDERNI, 2013).

Efluentes que contém compostos fenólicos apresentam sérios problemas ambientais devido à sua alta toxicidade e acumulação no ambiente. O fenol é um composto químico perigoso sendo facilmente absorvido por inalação e pelas rotas dermal e oral, causando severas lesões. Devido a sua alta toxicidade, sua concentração em efluentes de descarte de águas residuais é regulamentada por órgãos ambientais (DĄBROWSKI et al., 2005; SCHNEIDER, 2008; ZHENG et al., 2008).

O tratamento de compostos fenólicos em efluentes, pode ser realizado através de diversos métodos, como exemplo têm-se: adsorção, oxidação química, oxidação eletroquímica, osmose reversa, coagulação química e tratamento biológico. Em destaque, o mais utilizado é a adsorção por carvão ativado, pois apresenta afinidade em adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como por exemplo os fenóis (DĄBROWSKI et al., 2005; GAO et al., 2017). Outra característica importante do carvão ativado, é que possui alta heterogeneidade superficial e porosidade que vão depender da matéria-prima usada e das condições de ativação. As matérias primas para obtenção do carvão ativado são quase que exclusivamente de origem vegetal, que possuam alto teor de carbono, como por exemplo: madeira, casca de coco, resíduos agroindustriais, entre outros (AQUINO, 2015; SCHNEIDER, 2008).

Dentre os materiais disponíveis como possíveis fontes de carbono para produção de carvão ativado, observa-se que o Brasil se destaca como maior produtor de cana-de-açúcar do mundo (FAO, 2016), matéria-prima que é utilizada principalmente na indústria de açúcar e álcool. Como resultado desse processo, gera-se um resíduo, o bagaço da cana, que pode ser utilizado como fonte de carbono para a produção de carvão ativado.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar a eficiência de remoção de fenóis em solução aquosa utilizando carvão ativado produzido a partir da casca e do bagaço da cana-de-açúcar.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir carvão ativado a partir dos resíduos agroindustriais gerados na cultura da cana-de-açúcar (casca e bagaço);
- Caracterizar o carvão obtido empregando técnicas de análise superficial, tais como, microscopia eletrônica de varredura e determinação de área superficial;
- Avaliar ativação do carvão tanto para casca quanto para o bagaço da cana-de-açúcar.
- Determinar os ajustes cinéticos para pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, Avrami e difusão intrapartícula;
- Avaliar ajustes da isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich;
- Obter os parâmetros termodinâmicos, tais como entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) envolvidos no processo de adsorção do fenol aquoso pelos carvões ativados produzidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta da família das gramíneas, espécie *Saccharum officinarum*, originária da Ásia Meridional, muito cultivada em países tropicais e subtropicais

(SOARES et al., 2015). O cultivo no Brasil teve boa adaptação devido ao clima com estações bem definidas (UMEBARA, 2010).

Oriundo de colônias caribenhas, a cana-de-açúcar chegou ao Brasil logo após seu descobrimento, com objetivo de pôr um fim no monopólio francês no suprimento mundial de açúcar, mas somente a partir da segunda metade do século XVI a cultura ganhou importância econômica, quando os engenhos do nordeste brasileiro passaram a operar em Pernambuco, Bahia, Alagoas, Sergipe e Paraíba (CANABRAVA, 2005).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2018), no ano de 2017 o Brasil teve uma produção de aproximadamente 633 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e mesmo com uma redução 3,6% da safra anterior, ainda se destaca como sendo o maior produtor mundial. No País, as maiores áreas plantadas estão distribuídas nos estados de São Paulo com 55,14% (349,200 milhões de toneladas), seguido por Goiás com 11,15% (70,622 milhões de toneladas), Minas Gerais com 10,27% (65,017 milhões de toneladas), Mato Grosso do Sul com 7,41% (46,94 milhões de toneladas), Paraná com 5,92% (37,477 milhões de toneladas) e Mato Grosso com 2,54% (16,101 milhões de toneladas).

3.2. Bagaço de Cana-de-Açúcar

A utilização da biomassa vegetal como fonte de matéria-prima para a produção de novos materiais vem despertando grande interesse devido a sua abundância e pelo fato de existirem muitas reservas renováveis (MORAIS; CAMPANA FILHO, 1999; TROMBETA; CAIXETA FILHO, 2017).

Gerado do processamento de moagem da cana-de-açúcar, o bagaço representa aproximadamente 30% da cana integral (SOARES et al., 2015), apresentando em sua fibra vegetal a celulose (26,6 – 54,3%), lignina (22,7 – 29,7%) e hemicelulose (14,3 – 24,4%) (SILVA; GOMES; ALSINA, 2007; YUAN, 2016).

Segundo a Norma Brasileira 10004 (NBR 10004), aprovada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), o bagaço da cana é classificado como resíduo de classe II A, significando que é um resíduo não perigoso e não inertes, ou seja, possui biodegradabilidade (ABNT, 2004). Porém, o bagaço de cana se destaca como o resíduo agroindustrial em maior quantidade produzido no Brasil. Dentre seus principais usos, se

destaca a utilização para geração de energia em caldeiras, fabricação de papel, ração animal, produção de biomassa microbiana, entre outros (SILVA; GOMES; ALSINA, 2007).

3.3. Legislação Ambiental Brasileira

O Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) foi instituído em 31 de agosto de 1981, através da Lei nº 6.938, e é composto por uma série de órgãos hierarquizados desde a Presidência da República até o município e tem como responsabilidade a proteção e melhoria da qualidade ambiental (BRASIL, 1981). O órgão colegiado de caráter consultivo e deliberativo do SISNAMA é o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA - vinculado ao Ministério do Meio Ambiente. Um dos atos cabíveis ao CONAMA é a emissão de Resoluções que estabelecem normas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais (BRASIL, 2018). No âmbito do Estado do Rio Grande do Sul, a Secretaria Estadual do Ambiente e Desenvolvimento Sustentável coordena o Conselho Estadual do Meio Ambiente - CONSEMA - que tem como função a aprovação e acompanhamento da implementação da Política Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA, 2018).

Atualmente estão em vigor duas importantes Resoluções que estabelecem valor máximo permitido para o fenol, analito estudado neste trabalho:

- Resolução CONAMA 357/05 (complementada e alterada pela Resolução 430/2011) (BRASIL, 2011) que 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. Esta legislação estabelece o valor máximo para fenóis totais em águas doces como $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (CONAMA, 2005)
- Resolução CONSEMA 128/06, que dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Esta legislação, ainda mais restritiva, estabelece o valor máximo permitido de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenóis totais no lançamento de efluentes líquidos (CONSEMA, 2006).

3.4. Tratamento de Efluentes Líquidos

Segundo ABNT NBR 9800, define-se como efluente líquido o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial,

águas de refrigeração poluída, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. O tratamento a utilizar varia de acordo com o ramo de atividade industrial, mas deve contemplar a remoção dos poluentes nele presentes, visando atender às legislações ambientais pertinentes (ABNT, 1987). Os processos se dão em uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) e podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos, em função da natureza dos poluentes.

Abaixo estão listadas as principais etapas do tratamento de efluentes clássico (BERNARDO; DANTAS, 2005).

- **Tratamento preliminar:** Consiste na remoção de sólidos grosseiros presentes no efluente, como pedaços de plástico, madeira, papel etc. através de gradeamento ou peneiras. Essa separação física é fundamental para que não ocorra obstrução das canalizações ou bombas utilizadas no transporte do efluente.
- **Tratamento primário:** A forma mais utilizada para clarificar um efluente é através da sedimentação. Este processo ocorre pela adição de um produto químico com poder coagulante ao efluente, seguido da floculação das partículas sólidas e, então, da sua sedimentação, clarificando, assim, o efluente.
- **Tratamento secundário:** Objetiva remover a matéria orgânica dissolvida e em suspensão do efluente. Pode ser feita através de processos biológicos aeróbios (em presença de oxigênio) ou anaeróbios (ausência do mesmo).
- **Tratamento terciário:** Trata-se da remoção de poluentes específicos ou daqueles que não foram eficazmente removidos nas etapas anteriores. Dentre os possíveis processos encontra-se a eletrólise, a fotocatalise, a ozonização e a adsorção.

3.5. Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996; DIAS, 2013). Existem basicamente dois tipos de adsorção, a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção e em algumas situações podem ocorrer estes dois tipos de adsorção de forma simultânea (VALENCIA, 2007).

Ocorre a fisissorção quando estão presentes forças de Van der Waals, isto é quando as forças de atração das moléculas do fluido são menores que as forças de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido. Portanto, moléculas do fluido aderem-se à

superfície do sólido estabelecendo o equilíbrio entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. Já a quimissorção ocorre quando se formam ligações do tipo covalente entre o adsorvente e o adsorvato, tendendo o último a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato (NUNES, 2014).

Diversos são os fatores que podem influenciar no processo de adsorção, dentre os quais se podem citar:

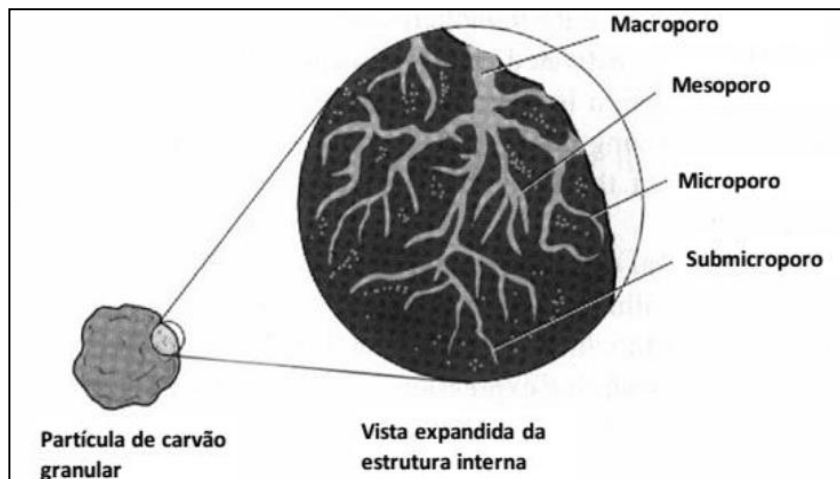
- Natureza da interação (fisissorção ou quimissorção);
- Área superficial e volume dos poros do adsorvente;
- Tamanho da molécula do adsorvato;
- Tempo de contato entre as fases;
- Temperatura do processo.

O grande uso de materiais adsorventes se dá pelo alto grau de purificação e seletividade que podem ser alcançado, pois o adsorvente tem capacidade de adsorver tanto compostos orgânicos (fenóis, pesticidas, complexos orgânicos sintéticos entre outros) quanto inorgânicos (diversos tipos de metais). Sendo assim, é amplamente utilizado no final de muitos tratamentos, principalmente de águas residuais (DIAS, 2013; JUNIOR, 2010).

3.6. Carvão Ativado

O carvão ativado (CA) é um material carbonáceo poroso que possui forma microcristalina, na qual apresenta uma pequena presença de heteroátomos, principalmente oxigênio, ligado aos átomos de carbono. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (MACHADO, 2010). A porosidade interna do CA é classificada de acordo com o tamanho dos poros (Figura 1): aqueles com diâmetro menor que 2 nanômetros são chamados de microporosos e são formados por fissuras devido à remoção completa ou parcial das lamelas gráficas durante a ativação da estrutura microcristalina do carbono ou devido ao alinhamento não paralelo dessas camadas, dentro da classe dos microporosos, existe uma subclasse que representa os microporos mais estreitos, que são eles os ultramicroporos (<0,7 nm) (SOTOMAYOR; CYCHOSZ; THOMMES, 2018); já os que possuem diâmetro entre 2 e 50 nanômetros são denominados mesoporosos e têm formas menos regulares, compreendendo os vazios entre os cristalitos onde se localizavam os compostos voláteis e carbono não-grafitizado, aqueles que apresentam diâmetro maior que 50 nanômetros são designados macroporosos e também têm formas irregulares (NUNES, 2014).

Figura 1. Vista esquemática da estrutura interna da superfície do carvão.



Fonte: (MACHADO, 2010)

Visando o aumento de área superficial do material, tamanho dos poros e sítios ativos, a ativação é o processo onde o material carbonáceo é submetido a formas de impregnação, ou seja, o material é colocado em contato com um agente de ativação, seja químico ou físico, onde, através de reações secundárias, ocorre um aumento da área superficial (CLAUDINO, 2003).

A ativação física é normalmente conduzida a partir da carbonização seguida pela ativação com vapor de água ou CO_2 . Durante a carbonização, o material é pirolisado para remover outros elementos presentes na composição da matéria-prima, seguindo pela ativação que ocorre em temperaturas entre $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, usando gases que abrem e desenvolvem a porosidade do material carbonizado (DIAS, 2007).

Já a ativação química é um método de uma única etapa, que consiste na carbonização em presença de um agente desidratante, como por exemplo, cloreto de zinco (ZnCl_2), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou carbonato de potássio (K_2CO_3). Os agentes químicos ajudam a desenvolver a porosidade do CA por meio de desidratação e degradação na qual a mistura do agente químico com o material carbonoso é, então, aquecida em temperaturas de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. O uso de temperatura mais baixa, comparado ao método físico, é compensado pela interação entre os ativantes e o esqueleto carbonáceo. As principais vantagens do método químico são: o maior rendimento, temperatura mais baixa de ativação (menor gasto de energia), menor tempo de ativação e,

geralmente, poros mais abertos, adequados para a adsorção de moléculas grandes. Entre as desvantagens estão os gastos com ativadores e a necessidade de realizar um estágio adicional de lavagem para remover o agente químico (DIAS, 2007).

3.7. Modelos cinéticos de adsorção

O comportamento da adsorção ao longo do tempo fornece dados importantes na avaliação do adsorvente. Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para demonstrar o percurso da adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Neste sentido, foram utilizados neste trabalho os modelos de Pseudo primeira-ordem, Pseudo segunda-ordem, difusão intrapartícula (Weber e Morris), Elovich e Avrami (CARDOSO, 2010; SCHNEIDER, 2008; SRIVASTAVA et al., 2006).

3.7.1. Modelo pseudo-primeira ordem

Partindo de expressões originalmente desenvolvidas por Lagergren (1898), a pseudo-primeira ordem é descrita conforme Equação 3.1 apresentada a seguir:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)^1 \quad (3.1)$$

Em que: q_t é a quantidade de adsorvato removida em um dado tempo t em (mg/g), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem (1/min) e t é o tempo de contato (min).

A integração da Equação 3.1, nos limites de integração $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, fornecendo a expressão que descreve o comportamento do processo, a forma não linear e linear é descrita conforme as equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3.2)$$

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10}(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right) t \quad (3.3)$$

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, pode ser obtida com o coeficiente angular da reta resultante do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t .

3.7.2. Modelo pseudo-segunda ordem

A expressão do modelo de pseudo-segunda ordem, é fundamentada conforme a Equação 3.4. Assim como o modelo de pseudo-primeira ordem, se baseia na capacidade de adsorção do sólido no equilíbrio. (HO; MCKAY, 1999; SCHNEIDER, 2008).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.4)$$

Em que: k_2 é a constante da taxa de pseudo-segunda ordem (g/mg.min). Considerando os mesmos limites de integração aplicadas para o modelo de pseudo-primeira ordem, gerando a Equação 3.5. A forma linearizada da expressão é descrita conforme Equação 3.6.

$$q_t = \frac{tk_2q_e^2}{1 + tk_2q_e} \quad (3.5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6)$$

A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, pode ser obtida com o coeficiente angular da reta resultante do gráfico de $\frac{1}{q_t}$ versus t .

3.7.3. Modelo de difusão intrapartícula

Weber e Morris (1963) (Equação 3.7) propuseram um modelo de difusão de transferência de massa externa (lei de Fick), descrevendo o fenômeno de transporte do adsorvato à superfície das partículas do adsorvente. No geral, a adsorção pode ser controlada por uma ou mais etapas, por exemplo por filme ou difusão externa, difusão dos poros e por difusão superficial (ISABEL; DANIEL, 2009; SRIHARI; DAS, 2008).

$$q_t = k_d t^{0,5} + C \quad (3.7)$$

Em que: k_d é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{g/mg.min}^{0,5}$) e C é a constante de espessura da camada limite (mg/g). As constantes da Equação 3.7 são obtidas através da constante linear e angular do gráfico de q_t versus $t^{0,5}$.

A dependência matemática é obtida considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorvato. É assumido que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo (SCHNEIDER, 2008).

3.7.4. Modelo de Elovich

Conforme Equação 3.8, este modelo é caracterizado por seguir a cinética de adsorção com o comportamento de quimissorção, apresentando melhores resultados com taxas lentas de adsorção (CARDOSO, 2010; VAGHETTI, 2009).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (3.8)$$

Em que: α é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min) e β é a constante de dessorção (mg/min). Integrando a Equação 3.8 e aplicando os limites de integração $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, tem-se a expressão linear da função, conforme Equação 3.9.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.9)$$

A reta descrita pelo gráfico q_t versus $\ln(t)$ fornece as informações necessárias para obter as constantes α e β .

3.7.5. Modelo de Avrami

A equação de Avrami é uma proposta às cinéticas fracionárias, em que na maioria dos casos, os parâmetros cinéticos apresentam modificações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial e do tempo de adsorção, bem como na ordem de adsorção (LOPES et al., 2003). Nesse sentido, a Equação 3.10 utiliza uma função exponencial de decomposição térmica de sólidos (LOPES et al., 2003; VAGHETTI, 2009).

$$q_t = q_{Av} \{1 - \exp[-(k_{Av} t)^{n_{Av}}]\} \quad (3.10)$$

Em que: k_{Av} é a constante cinética de Avrami (1/min), q_{Av} é a capacidade teórica de adsorção de Avrami (mg/g) e n_{Av} é o expoente fracionário. A expressão linearizada da Equação 3.10 é apresentada na Equação 3.11.

$$\ln \left(\ln \left(\frac{q_{Av}}{q_{Av} - q_t} \right) \right) = n_{Av} \ln(k_{Av}) + n_{Av} \ln(t) \quad (3.11)$$

As constantes podem ser obtidas pela relação da reta obtida do gráfico $\ln \left(\ln \left(\frac{q_{Av}}{q_{Av} - q_t} \right) \right)$ versus $\ln(t)$.

3.8. Isotermas de adsorção

Também denominadas isotermas de equilíbrio, a isoterma de adsorção é o estudo realizado com a finalidade de conhecer e definir a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente/adsorbato bem como seu comportamento em equilíbrio. Existem vários tipos de isotermas de adsorção com vários mecanismos e equações propostas das quais destacam-se: a de Langmuir e a de Freundlich. (DIAS, 2013; NUNES, 2014).

3.8.1. Isoterma de Langmuir

A Equação 3.12 proposta por Langmuir em 1918, foi o primeiro modelo de isoterma a demonstrar durante o processo de adsorção, o surgimento de uma monocamada na superfície do material adsorvente. Onde destaca pontos importantes como: a adsorção de todas as moléculas sobre sítios definidos do adsorvente; cada molécula do adsorbato pode ocupar apenas um sítio de adsorção; a energia de adsorção não difere de um sítio para outro permanecendo sempre igual e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (NUNES, 2014; SCHNEIDER, 2008)

$$q_i = \frac{q_0 b C_i}{1 + b C_i} \quad (3.12)$$

Em que: q_i representa a quantidade de fenol adsorvido na fase sólida (mg/g), q_0 representa a quantidade máxima de fenol adsorvido na fase sólida (mg/g), b é a constante de energia de adsorção (L/mg) e C_i representa a concentração de fenol na fase líquida (mg/L). É necessário salientar que q_0 e b são ajustados aos dados experimentais.

3.8.2. Isoterma de Freundlich

Proposto por Freundlich, foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (NUNES, 2014; SCHNEIDER, 2008)

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_i = k_F C_i^{\frac{1}{n}} \quad (3.13)$$

Em que: k_F representa a constante de equilíbrio da adsorção (mg/g) e n representa a constante de intensidade de adsorção (favorável em $2 < n < 10$), ambas são constantes do modelo que são ajustados aos dados obtidos através dos experimentos realizados.

3.9. Avaliação dos parâmetros termodinâmicos

Dentro do processo de adsorção, a estimativa dos valores termodinâmicos é de grande utilidade e importância, pois fornece:

- Se o processo é espontâneo;
- Se é regido por contribuições maioritárias da entalpia ou entropia;
- Estimativas da capacidade de adsorção máxima do adsorvente;
- Informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- A natureza do processo (fisissorção ou quimissorção), além de favorecer o entendimento do estudo mecanístico.

Para este último ponto, aspectos cinéticos precisam ser considerados (LIMA et al., 2019; NASCIMENTO et al., 2014) .

A equação de Van't Hoff mede as mudanças na constante de equilíbrio com variações da temperatura, como descrito pela Equação 3.14.

$$\frac{d\ln(k_e)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.14)$$

Em que: k_e constante de equilíbrio, T temperatura (K), ΔH° é a variação de entalpia (J) e R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/K.mol).

A variação da energia de Gibbs (uma função auxiliar) é definida como sendo (FOGLER, 2012):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.15)$$

Em que: ΔG° é a variação da energia de Gibbs (J) e ΔS° é a variação da entropia (J).

Fazendo a integração da Equação 3.14, e combinando com a Equação 3.15, tem-se a Equação 3.16:

$$\ln(k_e) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.16)$$

Os parâmetros ΔH° e ΔS° são determinados com o gráfico de $\ln(k_e)$ versus $\frac{1}{T}$ (FOGLER, 2012; LIMA et al., 2019).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no laboratório de físico-química da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Campus de Santo Antônio da Patrulha – RS.

4.1. Resíduos agroindustriais

Os resíduos agroindustriais necessários foram adquiridos de pequenos produtores rurais, localizados no interior do município de Santo Antônio da Patrulha – RS. Depois de recebidos, foi separado o bagaço da casca, fazendo a imersão em água destilada, para retirada dos contaminantes. Em seguida, a amostra foi levada à estufa de marca Quimis Q314M-242 com circulação de ar, por 24 h a temperatura de 105 °C. Após este período, a matéria-prima

foi dimensionada em tamanhos menores, por peneiramento, conforme item 4.3, para assim serem feitos os testes seguintes.

4.2. Obtenção do Carvão

Primeiramente, para obtenção do carvão, se fez o uso da técnica de planejamento experimental, na qual se avaliam as variáveis de processo, obtendo-se uma rota de produção padrão para carbonização do carvão de maneira mais eficiente. Neste caso, as variáveis são: tempo, temperatura e massa inicial de matéria-prima, conforme Tabela 1. Na Tabela 2 tem-se a matriz do planejamento experimental completo 2^3 com triplicata no ponto central.

Tabela 1. Níveis e fatores do planejamento fatorial completo 2^3 para o bagaço e para a casca da cana-de-açúcar

Fatores	-1	0	+1
Temperatura (°C)	300	400	500
Tempo (min)	20	40	60
Massa inicial(g)	3	5	7

Tabela 2. Matriz experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa (g)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

O carvão obtido foi pesado e lavado com água destilada para remoção das cinzas contidas e posteriormente levada à estufa por 24 h a temperatura de 105 °C. A interpretação dos resultados obtidos foi feita utilizando a metodologia superfície de resposta (MSR), com o *software Statistica v. 10.0*[®].

4.3. Diâmetro médio do carvão

Para determinação do diâmetro médio das partículas de carvão foi utilizado um conjunto de peneiras para análise granulométrica de marca Bertel[®], conforme Figura 2.

A obtenção do diâmetro médio de partículas em ensaios de peneiramento pode ser descrita pela Equação 4.3:

$$Dp = \frac{D_{retido} + D_{passante}}{2} \quad (4.3)$$

Em que: ***Dp*** é diâmetro médio da partícula, ***D_{retido}*** é o diâmetro da malha que reteve a maior quantidade de partículas e ***D_{passante}*** é o diâmetro da malha imediatamente superior (CREMASCO, 2012).

Figura 2. Conjunto de peneiras utilizadas.



Após peneiramento, este foi lavado com água destilada até não mais apresentar liberação de carvão pulverizado. Logo em seguida foi colocado em estufa a 105 °C por 24 horas, para secagem.

4.4. Ativação do Carvão

Os ativantes utilizados foram o ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de zinco (ZnCl_2). Variando entre um ácido uma base e um sal, a fim de avaliar qual possui melhor função para ativação.

Para ativação, utilizou-se a proporção de 0,08 (2 g de carvão / 25 mL do ativante 2 molar) sob agitação de 100 rpm por 24 h, em seguida lavado com água destilada e levado à estufa para desidratação a 105 °C por 24 h, fazendo a pesagem até não haver alteração na massa (ARAMPATZIDOU; DELIYANNI, 2016).

4.5. Caracterização do adsorvente

A morfologia dos adsorventes foi determinada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde as amostras foram previamente depositadas sobre uma fita de carbono e então metalizadas com uma fina camada de ouro (DEDAVID; GOMES;

MACHADO, 2007). O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico JEOL modelo JSM 6610 com energia dispersiva de raios X acoplado a detector EDS Noran (20 kV), com tempo de aquisição de 100 s e ampliação de 1500 X. O recobrimento das amostras foi feito com ouro. As imagens foram geradas no Centro de Microscopia da Zona Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Rio Grande – RS.

Na determinação da área superficial, volume e o tamanho dos poros, os carvões foram preparados serão caracterizados por adsorção de N_2 a 77 K, utilizando equipamento Micromeritics TriStar II 3020 do Instituto de Química da UFRGS. O método fundamenta-se nos trabalhos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER, 1943).

4.6. Preparo da Solução de Fenol

A partir de uma solução-padrão de fenol feita de 100 mg/L, as demais soluções foram preparadas através de sucessivas diluições.

4.7. Determinação da concentração em Espectrofotômetro

As soluções de fenol aquoso foram determinadas no método UV em espectrofotômetro, com cubeta de quartzo em comprimento de onda de 270 nm.

4.8. Avaliação da adsorção de fenol em meio aquoso

Os experimentos de adsorção foram feitos variando o adsorvente (casca e bagaço de cana-de-açúcar) nas formas *In Natura*, carbonizada, carbonizada ativada KOH, carbonizada ativada $ZnCl_2$ e carbonizada ativada H_3PO_4 .

Para execução dos experimentos, pesou-se um grama do adsorvente, transferindo em um erlenmeyer adicionando-se em seguida 25 mL da solução de fenol à 50 mg/L. Para todas amostras fez-se uma prova em branco utilizando água. Após transcorrido o tempo de 1 h sob agitação de 100 rpm, retirou-se uma alíquota e sua concentração foi determinada através do método UV, em espectrofotômetro a 270 nm (Cubeta de quartzo). Para obter a concentração final do fenol, primeiramente fez-se a curva de calibração (10, 20, 30, 40 e 50 mg/L) com o auxílio do *software Excel (Microsoft® Office)*, em seguida usa-se a Equação 4.4.

$$C_F = \left(\frac{Abs_{Fenol} - Abs_{Branco}}{a} \right) x df \quad (4.4)$$

Em que: C_F é a concentração final de fenol em meio aquoso, Abs_{Fenol} é a determinação da concentração com o método UV da solução que contém o fenol em meio aquoso com o adsorvente, Abs_{Branco} é a determinação da concentração com o método UV que contém água e o adsorvente, a é o coeficiente angular obtido da curva de calibração e df é o fator de diluição.

4.9. Estudo da cinética de equilíbrio

Os testes cinéticos de adsorção foram feitos adicionando-se 1 g do adsorvente em um Elenmeyer contendo 50 mL da solução de fenol com concentrações de 50, 40, 30 e 20 mg/L, respectivamente. Cada mistura com as diferentes concentrações foram levadas a uma mesa agitadora, modelo Oxylab Oxy-304, operando à temperatura ambiente em 100 rpm por 1 h, fazendo o branco para as respectivas amostras. Em determinados intervalos de tempo, inicialmente a cada 5 min, retiraram-se alíquotas que foram determinadas em espectrofotômetro UV-Vis a 270 nm modelo U-2800, marca Hitachi. A concentração residual foi determinada com a utilização da curva de calibração, Absorvância vs. Concentração de fenol.

Para o cálculo da quantidade de fenol adsorvida, foi utilizada a Equação 4.11.

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (4.11)$$

Em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg.g⁻¹), C_0 é a concentração inicial da solução de fenol (mg.L⁻¹), C_t é a concentração no tempo t (mg.L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

A capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio e o percentual adsorvido foram calculados utilizando a Equação 4.12.

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.12)$$

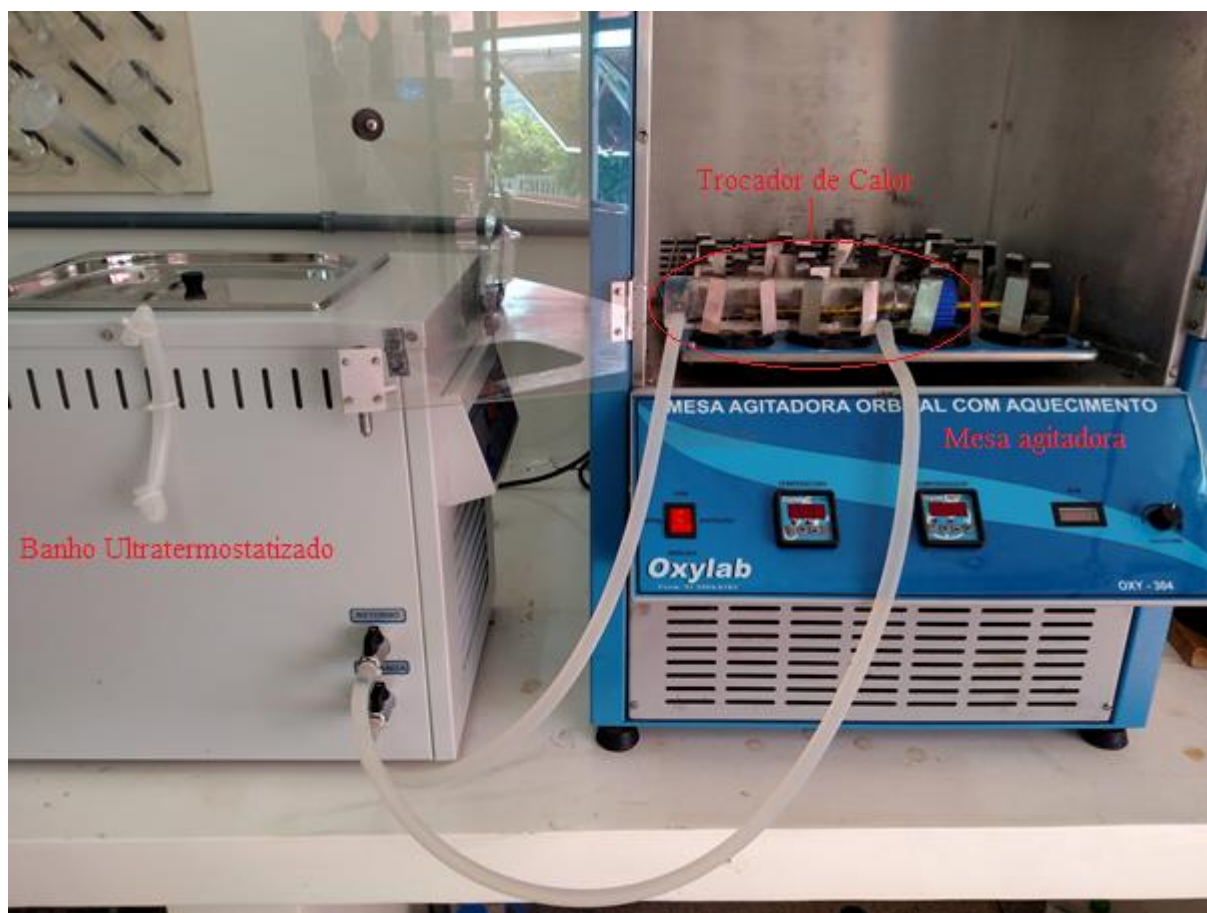
Em que: **R** é o percentual de remoção de fenol (%) e **C₀** e **C_t** são as concentrações de fenol inicial e no equilíbrio (mg.L⁻¹), respectivamente.

A fim de verificar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, e obter um modelo que se ajuste ao processo, foram utilizados os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Weber e Morris, Elovich e Avrami, conforme Equações 3.1, 3.4, 3.6, 3.8 e 3.9, respectivamente (BLANCO, 2001; CARDOSO, 2010; ESQUEDO et al., 2009).

4.10. Isotermas de adsorção

Os experimentos de isotermas foram conduzidos adicionando 1 g do adsorvente em um trocador de calor (Figura 3), com 50 mL da solução de fenol com concentrações de 60, 50, 40, 30 e 20 mg/L, respectivamente. Cada mistura com as diferentes concentrações foram levadas a uma mesa agitadora, modelo Oxylab Oxy-304 (Figura 3), operando 100 rpm até o tempo de equilíbrio das respectivas adsorções do item 4.9, fazendo o branco para as respectivas amostras em seus respectivos tempos, o controle de temperatura foi feito utilizando um banho ultratermostatizado, modelo SL – 152/10 (Figura 3). A determinação da concentração final foi obtida em espectrofotômetro UV-Vis a 270 nm modelo U-2800, marca Hitachi. A concentração residual foi determinada com a utilização da curva de calibração, Absorvância *versus* Concentração de fenol. Para obtenção dos parâmetros de ajustes de Langmuir e Freundlich, utilizou-se do *software Statistica* v. 10.0[®].

Figura 3. Aparato experimental – Isotermas de adsorção



4.11. Avaliação dos parâmetros termodinâmicos

Com o auxílio do *software Excel (Microsoft® Office)*, foi calculado a constante de velocidade cinética k_e , plotando o gráfico q_e versus C_e , para as soluções de 20, 30, 40, 50 e 60 mg/L na temperatura de 10, 20 e 30 °C, conforme item 4.10. Com k_e calculado os parâmetros foram obtidos conforme item 3.9.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos do estudo da adsorção de fenol em meio aquoso com carvão ativado da casca e bagaço da cana-de-açúcar. Para avaliação da obtenção da produção de carvão, foi realizado o planejamento experimental, fazendo análise de variância para confiabilidade dos resultados.

Após definir as condições, foi realizado o estudo de qual ativante obteve resultado mais efetivo no processo de adsorção do fenol em meio aquoso. Com a definição de qual ativação foi mais efetiva, tanto para casca quanto para o bagaço de cana-de-açúcar,

realizaram-se os experimentos de cinética de equilíbrio para ambas, e ajustou-se aos modelos, de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), Pseudo-Segunda Ordem (PSO), Modelo difusão intrapartícula, Elovich e Avrami. Por fim foram feitas as isotermas de equilíbrio para os processos de adsorção.

5.1. Obtenção do carvão

Os dados referentes ao planejamento experimental fatorial completo 2^3 , para avaliação das variáveis, massa inicial, tempo e temperatura, para a casca e bagaço de cana-de-açúcar, se encontram na tabela 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Matriz experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, decodificada, para resposta da casca de cana-de-açúcar.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa inicial (g)	Massa de Carvão (g)	Massa de carvão / Massa inicial
1	-1	-1	-1	0,792	0,264
2	1	-1	-1	0,121	0,040
3	-1	1	-1	1,141	0,380
4	1	1	-1	0,052	0,017
5	-1	-1	1	2,443	0,349
6	1	-1	1	0,905	0,129
7	-1	1	1	1,681	0,240
8	1	1	1	0,154	0,022
9	0	0	0	0,205	0,041
10	0	0	0	0,341	0,068
11	0	0	0	0,168	0,034

Tabela 4. Matriz experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central, decodificada, para resposta do bagaço de cana-de-açúcar.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Massa inicial (g)	Massa de Carvão(g)	Massa de carvão / Massa inicial
1	-1	-1	-1	0,513	0,171
2	1	-1	-1	0,086	0,029
3	-1	1	-1	0,667	0,222
4	1	1	-1	0,077	0,026
5	-1	-1	1	1,976	0,282
6	1	-1	1	0,593	0,085
7	-1	1	1	1,531	0,219
8	1	1	1	0,187	0,027
9	0	0	0	0,216	0,043
10	0	0	0	0,180	0,036
11	0	0	0	0,163	0,033

Para avaliação dos dados experimentais obtidos, primeiramente definiu-se uma mesma base para as respostas. Então, para ter-se uma interpretação dos resultados mais adequada, foi acrescentado uma coluna intitulada Massa de carvão / Massa inicial (Tabela 3 e 4) para, assim, poder analisar os dados corretamente.

5.2. Diâmetro médio das partículas do carvão

Conforme Equação 4.3, o diâmetro médio do carvão, tanto para casca quanto para o bagaço, foi definido por peneiramento. Assim o D_p de 3,675 milímetros foi obtido conforme cálculos demonstrados abaixo.

$$D_p = \frac{3,35 + 4,00}{2}$$

$$D_p = 3,675 \text{ mm}$$

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise BET

As amostras utilizadas nas análises de MEV e BET foram as caracterizadas no item 5.4 para o carvão obtido da casca da cana-de-açúcar e o item 5.5 para o carvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar.

Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão da casca de cana-de-açúcar.

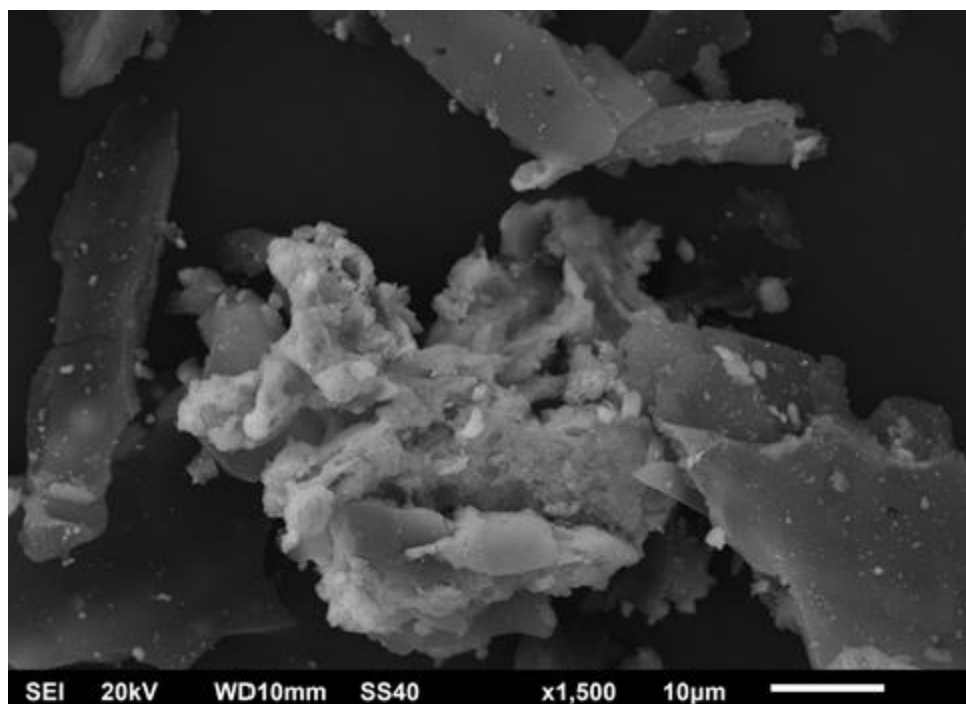
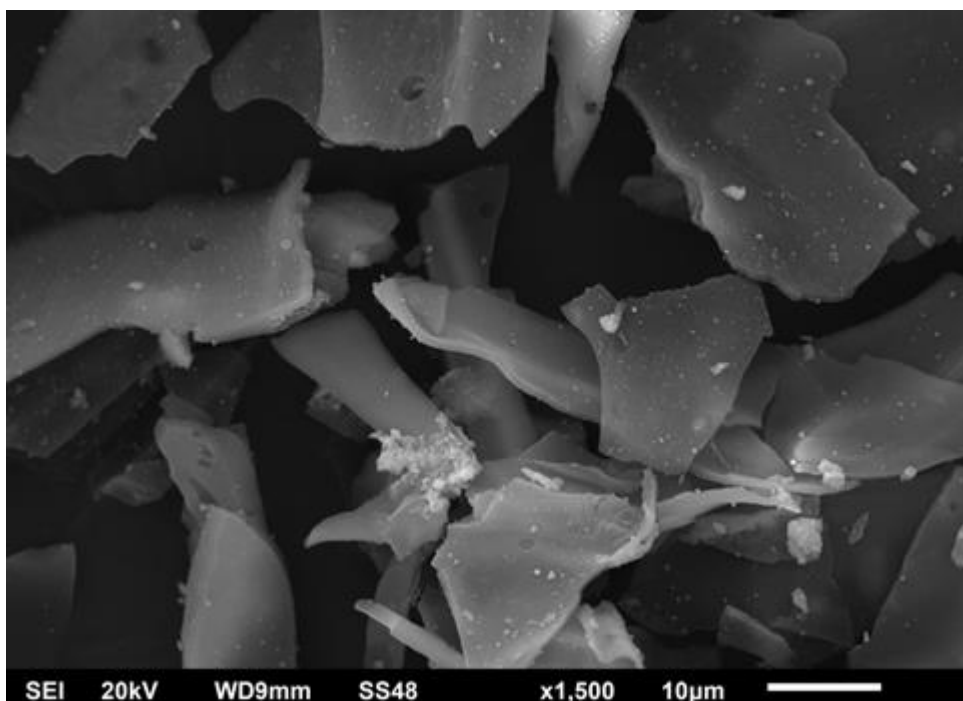


Figura 5. Microscopia Eletrônica de Varredura do carvão do bagaço da cana-de-açúcar.



Podemos observar que as estruturas da casca (Figura 4) e do bagaço (Figura 5), apresentam quebras de suas estruturas celulósicas ordenadas lisas, indicando um aumento de sua área superficial devido ao tratamento térmico (AGUIAR; LUCENA, 2011). A Tabela 5 mostra o resultado para análise de isotermas BET do carvão obtido nas mesmas condições.

Tabela 5. Isotermas de adsorção BET.

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)
Carvão de bagaço de cana-de-açúcar	1,109	0,000463
Carvão de casca de cana-de-açúcar	1,752	0,000301
Carvão ativado comercial	792,8342	0,305454

Analisando os dados da Tabela 5, verifica-se que em volume de poro o carvão do bagaço da cana-de-açúcar apresentou maior valor, enquanto na área superficial o carvão da casca da cana-de-açúcar levou vantagem. Comparando ambas com o carvão comercial, nota-

se a grande diferença, que pode ser fator da matéria-prima e do processo de carbonização do carvão.

5.4. Padronização para produção do carvão da casca de cana-de-açúcar

Com o auxílio do *software Statistica v. 10.0[®]*, foi feita análise estatística dos efeitos das variáveis analisadas. O Quadro1 mostra a análise de variância (ANOVA) de cada modelo empírico obtido.

Quadro 1. Comparação entre modelos empíricos gerados da matriz experimental da casca de cana-de-açúcar.

Modelo Empírico	Coeficiente de determinação	F1 Calculado	F2 Calculado	Variação explicada (%)	Variação máxima explicável (%)
		F1 Tabelado	F2 Tabelado		
Modelo linear sem interação	0,6844	19,52	26,53	52,02	99,74
		5,12	19,35		
Modelo linear com interação de segunda ordem	0,7466	11,78	24,8	59,57	99,73
		4,46	19,33		
Modelo linear com interação de segunda e terceira ordem	0,7466	11,78	24,78	59,57	99,73
		4,46	19,25		

Em que: F1 é o F (Fisher-Snedecor) calculado para a regressão em relação ao resíduo e F2 é o F calculado para a falta de ajuste em relação ao erro puro do modelo.

Com o Quadro 1, pode-se comparar os modelos obtidos para a resposta empírica em rendimento de massa de carvão. O modelo escolhido foi o linear com interação de segunda ordem, pois apresenta um alto coeficiente de determinação (R^2), o valor de F1 calculado apresentou maior que o tabelado, indicando que houve pouco desvio da falta de ajuste e da parte experimental, aumentando assim a regressão do ajuste.

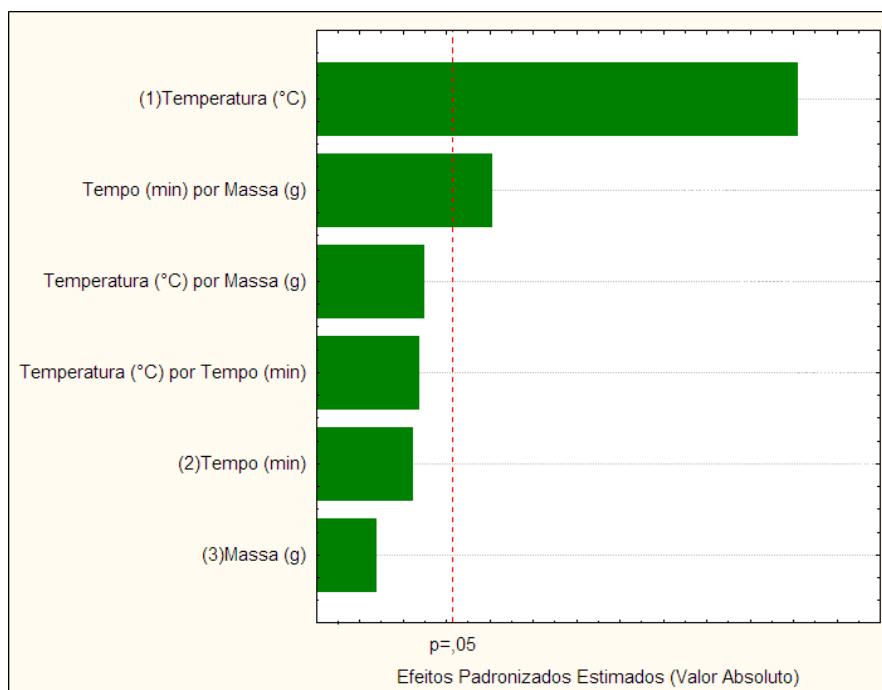
Em relação a F2, têm-se a informação de onde está vindo o erro, se é da parte do modelo (falta de ajuste) ou do experimento (erro puro), fazendo a comparação com F tabelado. No resultado, o erro maior está vindo da falta de ajuste, pois o F calculado está maior que o F tabelado. A variação máxima explicável é a informação do máximo de previsão que o modelo consegue fornecer, e a variação explicada é o quanto o modelo fornece. Portanto quanto mais próximas melhor à previsão dos valores de resposta, que neste caso, seria de 59.57% a previsão dos valores, em 99,73%.

Tabela 6. Cálculos dos efeitos do modelo linear com interação de segunda ordem e seus respectivos índices estatísticos.

	Efeito	Desvio Padrão	t. de Student	Valor de p	-95%	95%
Interação Principal	0,1440	0,0054	26,6015	0,0014	0,1207	0,1673
(1) Temperatura	-0,2563	0,0127	-20,1849	0,0024	-0,3109	-0,2016
(2) Tempo	-0,0308	0,0127	-2,4222	0,1364	-0,0854	0,0239
(3) Massa	0,0098	0,0127	0,7680	0,5228	-0,0449	0,0644
Interação de (1) com (2)	-0,0343	0,0127	-2,6979	0,1143	-0,0889	0,0204
Interação de (1) com (3)	0,0373	0,0127	2,9342	0,0992	-0,0174	0,0919
Interação de (2) com (3)	-0,0773	0,0127	-6,0850	0,0260	-0,1319	-0,0226

A Tabela 6 fornece as informações necessárias para análise das variáveis no modelo linear com interação de segunda ordem. As respostas em vermelho (Efeito principal, temperatura e interação de (2) e (3)) apresentam significância no processo de produção do carvão, pois apresentam resultado na faixa de confiança do método, de 95%. De forma mais visual, utiliza-se o diagrama de Pareto (Figura 6), em que as variáveis que não apresentam significância de 95%, ou valor de probabilidade (p) menor que 5%, são demonstradas com as barras não chegando a esse valor, não influenciando significativamente no processo.

Figura 6. Diagrama de Pareto para resposta de carvão da casca de cana-de-açúcar.



Definindo as variáveis significativas, pode-se descartar as demais e montar o modelo empírico do processo de produção de carvão a partir da casca de cana-de-açúcar. Com os dados da Tabela 6 têm-se a Equação 5.1.

$$\mathbf{RMC} = 0,1440 - 0,2563\mathbf{T} - 0,0773 \mathbf{t} \mathbf{Mc} \quad (5.1)$$

Em que:

RMC = Resposta para massa de carvão da casca de cana-de-açúcar (g).

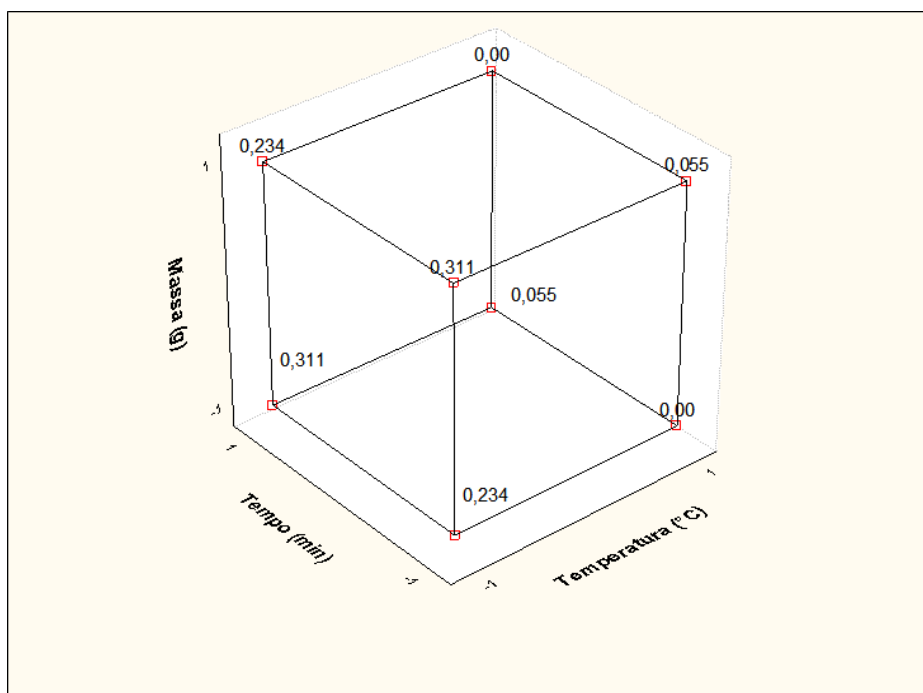
T = Temperatura utilizada para produção do carvão (°C).

t = Tempo de processo na temperatura T, (min).

Mc = Massa de casca de cana-de-açúcar para obtenção do carvão (g).

Com a Equação 5.1, pode-se construir o cubo de resposta, Figura 7, que vai gerar a informação do espaço em que a equação é validada.

Figura 7. Cubo de resposta referente ao modelo empírico para produção de carvão da casca de cana-de-açúcar.

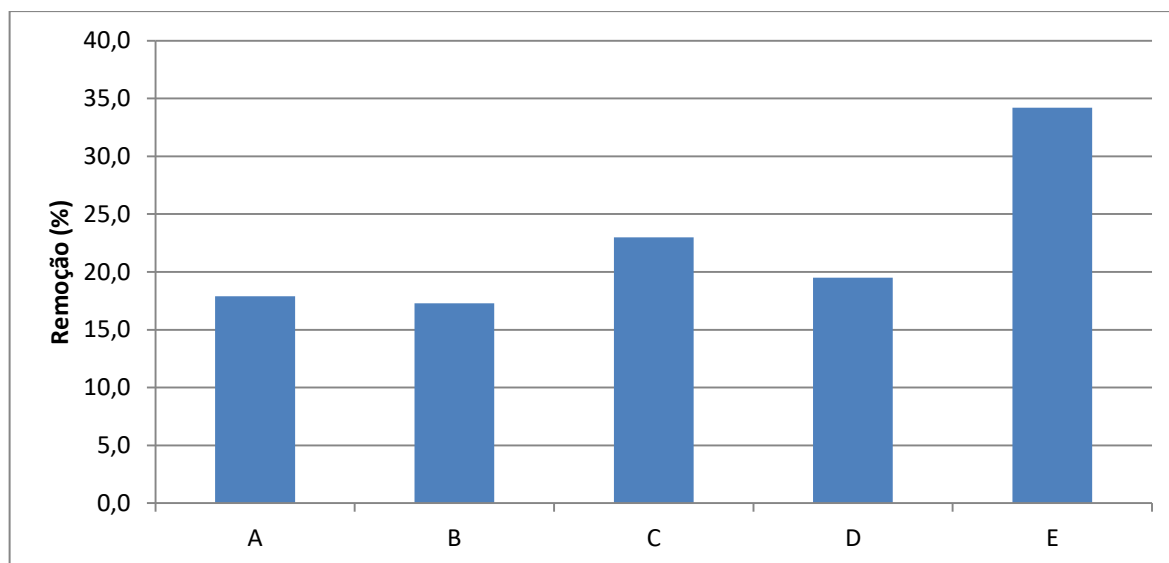


Analisando o cubo de resposta, consegue-se através de seus vértices os dados de rendimentos teóricos. Como o objetivo é produzir mais carvão, o resultado desejado está no vértice (-1,-1,1), com 31,1 % de rendimento de produção de carvão. Decodificando o ponto, têm-se que este representa o tempo de 20 min, temperatura de 300 °C e massa inicial de 7 g. Logo, para testes posteriores foram utilizada estas condições de produção de carvão da casca de cana-de-açúcar.

5.4.1. Avaliação da ativação na matriz casca da cana-de-açúcar

Conforme Figura 8, foi avaliado tanto o carvão quanto a casca *in natura*. O carvão da casca de cana de açúcar ativada com ácido fosfórico mostrou o melhor resultado, adsorvendo quase 35% da solução de fenol aquoso nas condições estipuladas, conforme item 4.8.

Figura 8. Avaliação de adsorção do carvão para casca da cana-de-açúcar.



Em que: A = Casca da cana-de-açúcar *In Natura*; B = Carvão da casca da cana-de-açúcar; C = Carvão da casca da cana-de-açúcar ativado do KOH; D = Carvão da casca da cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 e E= Carvão da casca da cana-de-açúcar ativado com H_3PO_4

Comparando o resultado de adsorção com dados da Tabela 7, notamos que a eficiência de remoção do carvão obtido não é satisfatório, quando comparada com outros dados de adsorção de um mesmo adsorvato.

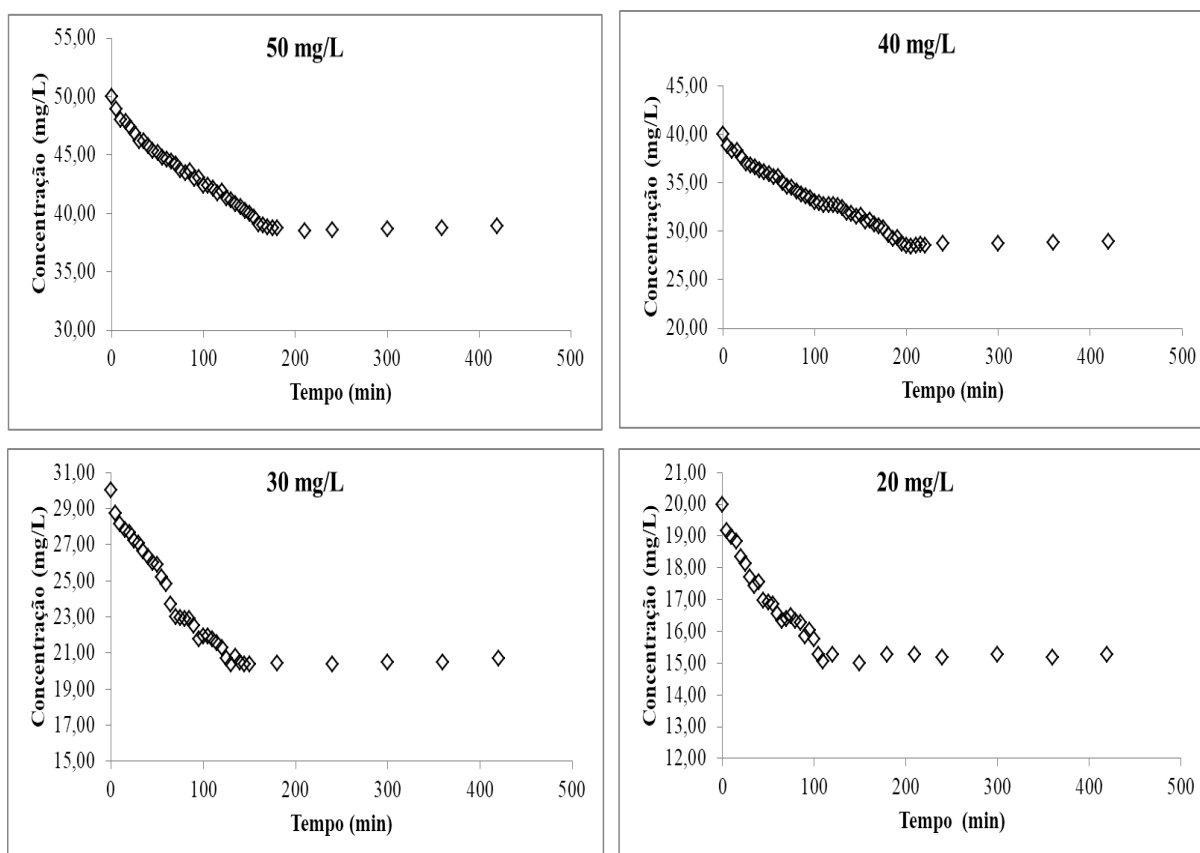
Tabela 7. Dados de adsorção de fenol em meio aquoso de diferentes matérias-primas.

Adsorvente	Concentração inicial (mg/L)	Massa de adsorvente (g)	Diâmetro da Partícula (mm)	Agitação (rpm)	Eficiência (%)	Autores / Ano
Bagaço de Coco	20	0,9	2,5 e 5,0	120	20,90	(NOGUEIRA et al., 2007)
Casca de amendoim	100	1,0	0,150 a 0,212	300	99,5	(SILVA et al., 2018)
Palha de Coqueiro	100	0,1	0,150 a 0,212	300	99,7	(SILVA, 2015)
Borra de Café	200	1	0,389	150	92,0	(FONSECA, 2013)
Sabugo de milho	500	1,5	0,707	100	99	(ROCHA; FRANCA; OLIVEIRA, 2015)
Aguapé	300	0,1	0,088 a 0,590	120	44,96	(BARBOSA et al., 2014)

5.4.2. Cinéticas de equilíbrio de adsorção para o carvão de casca da cana-de-açúcar.

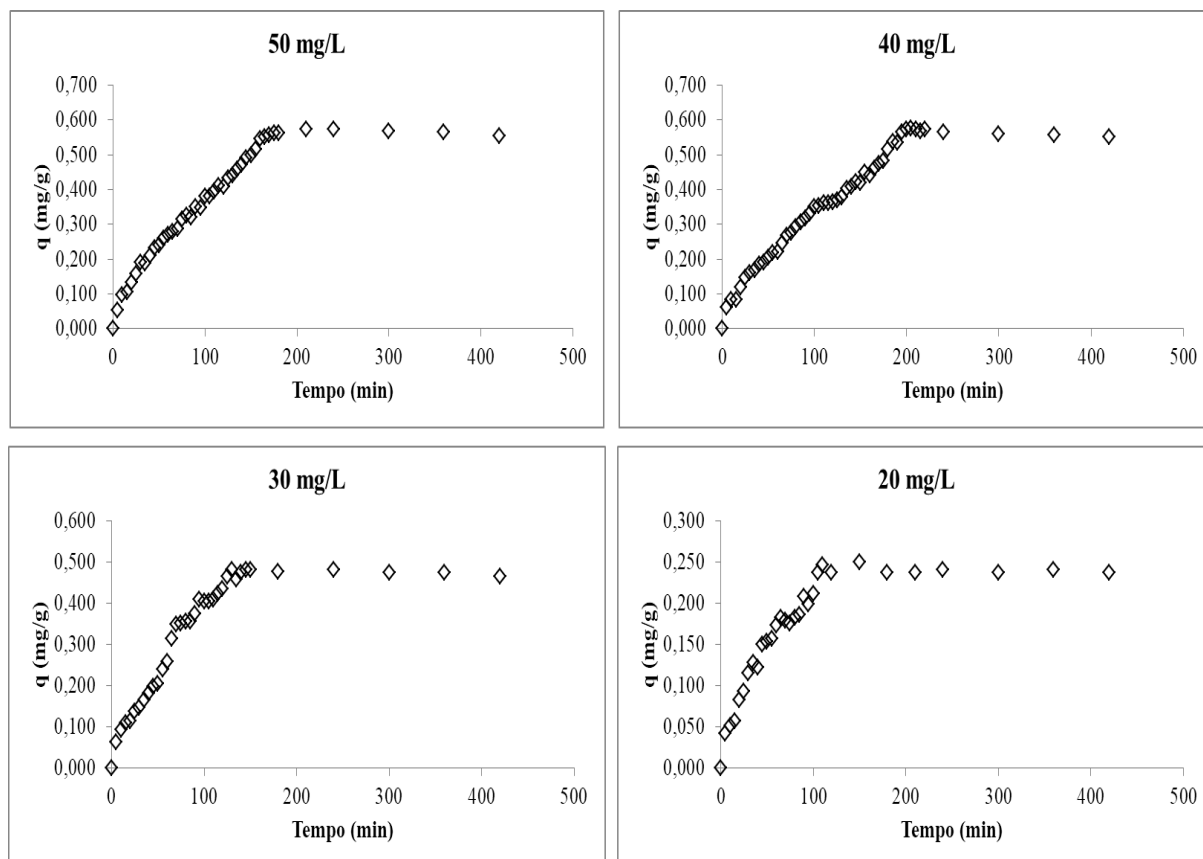
As cinéticas de adsorção foram estudadas a partir do adsorvente que obteve melhor rendimento nos teste do item 5.4.1 A Figura 9 mostra os resultados experimentais das cinéticas de equilíbrio para concentração no líquido.

Figura 9. Decrescimento da concentração de fenol no líquido *versus* tempo.



Para definir a concentração de equilíbrio no sólido, foi analisado o gráfico q (mg/g) por t (min). Conforme a Figuras 10.

Figura 10. Crescimento da concentração de fenol no sólido *versus* tempo.



Com as informações de cada gráfico para diferentes concentrações, pode-se determinar a concentração de equilíbrio no sólido (q_e) e o tempo para que ocorra este equilíbrio (Tabela 8).

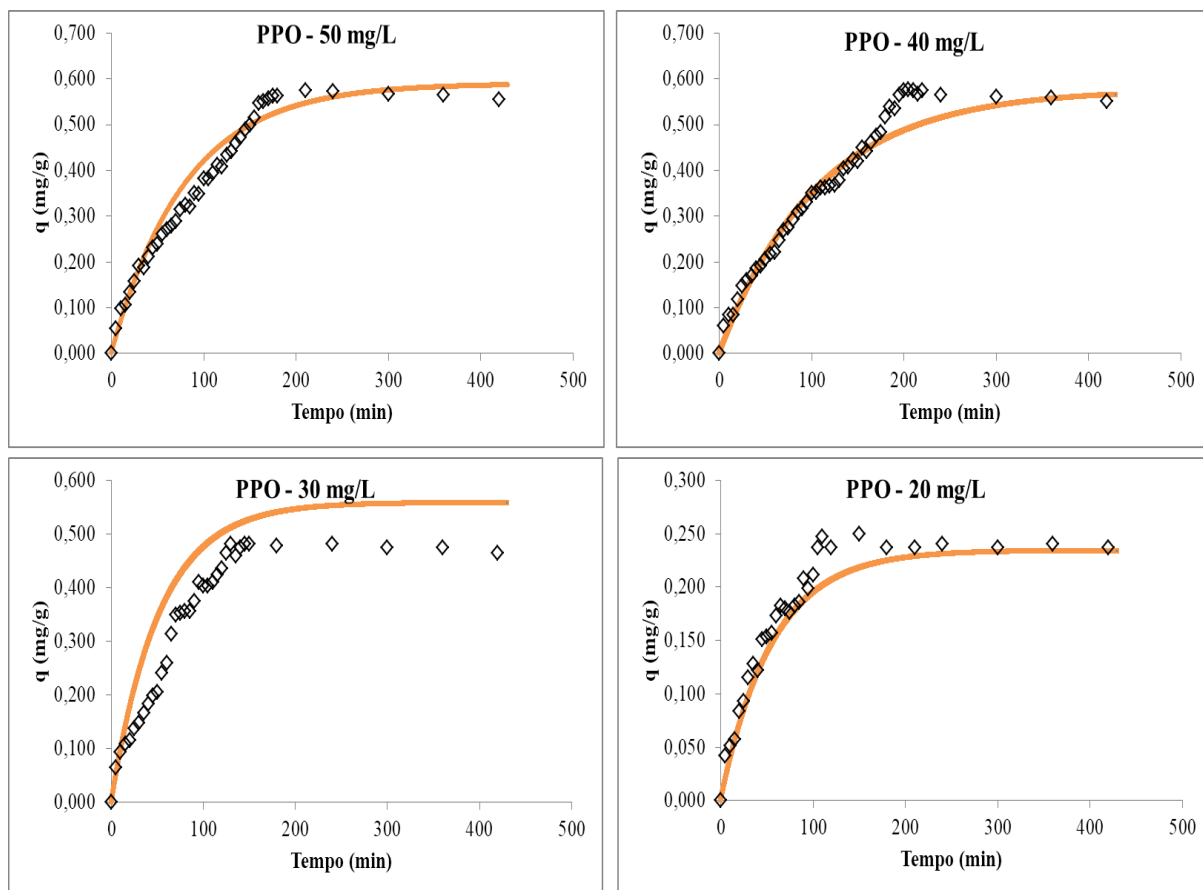
Tabela 8. Concentração e tempo de equilíbrio no sólido.

Concentração (mg/L)	q_e (experimental) (mg/g)	t (min)
20	0,247	110
30	0,481	145
40	0,574	200
50	0,562	180

5.4.3. Modelagem cinética de Pseudo-Primeira Ordem (PPO)

Através dos dados de equilíbrio da Tabela 8, pode-se fazer os ajustes dos modelos cinéticos. A Figura 11 mostra o ajuste feito pelo modelo PPO para as concentrações de 50, 40, 30, e 20 mg/L, respectivamente, conforme Equação 3.1.

Figura 11. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem ajustados.



A Tabela 9 demonstra os resultados obtidos de cada ajuste, em diferentes concentrações.

Tabela 9. Dados dos ajustes PPO.

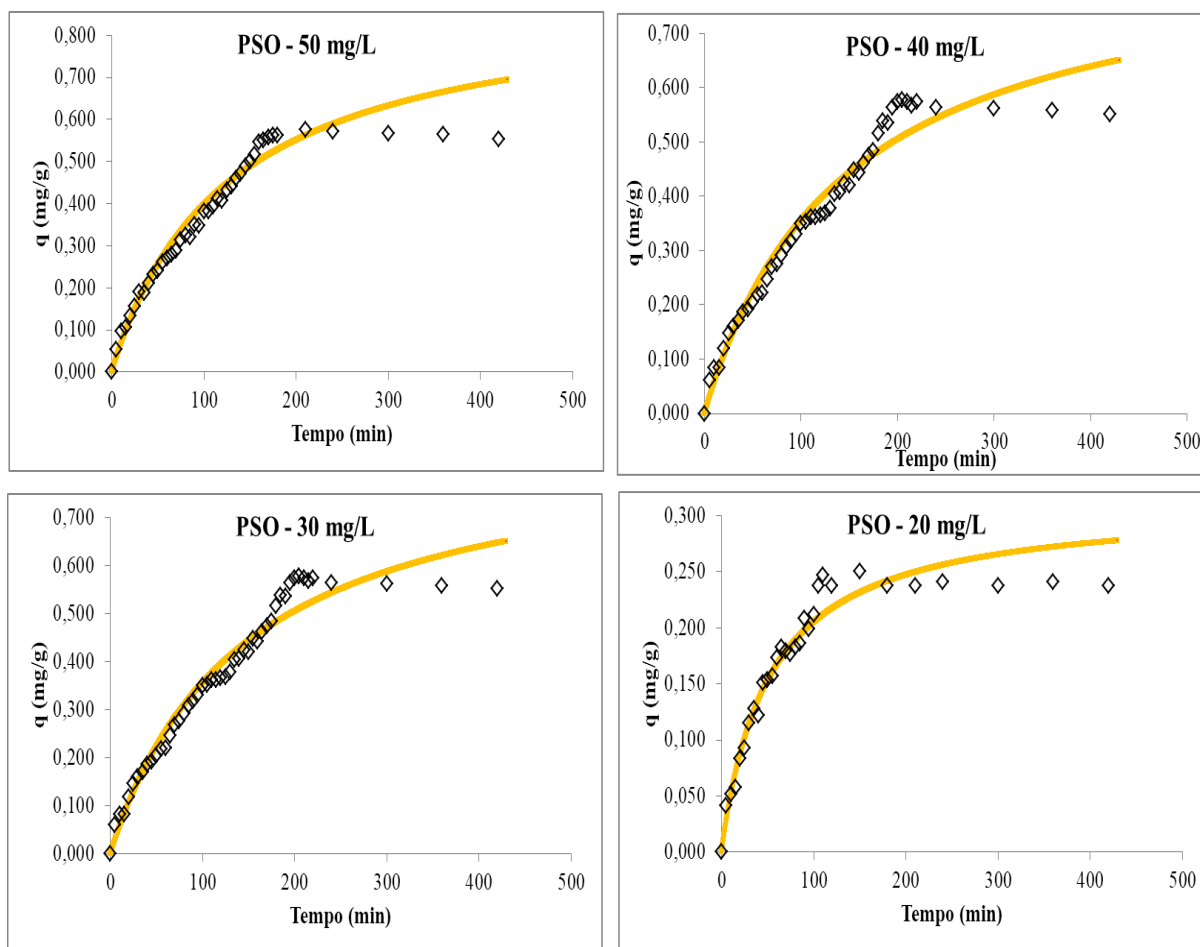
Modelo	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
PPO				
q_{Exp} (mg/g)	0,562	0,574	0,481	0,247
q_{Calc} (mg/g)	0,5889	0,5760	0,5570	0,2339
k_1 (1/min)	0,0125	0,0093	0,0191	0,0178
R^2	0,9541	0,9774	0,9605	0,9706
R^2_{adj}	0,9215	0,9442	0,8859	0,9466
EMR (%)	10,4362	8,1386	29,7017	12,1482

Com a Figura 11 e comparando com a Tabela 9, foi verificado que os ajustes de pseudo-primeira ordem, demonstraram-se satisfatórios em suas previsões, observa-se que para a concentração de 40 mg/L seu índice de erro médio quadrático (EMR (%)) foi de 8,13 %, com q_{calc} de 0,576 enquanto o q_{Exp} foi de 0,574, indicando bom ajuste no equilíbrio da adsorção.

5.4.4. Modelagem cinética de Pseudo-Segunda Ordem (PSO).

De maneira similar ao item anterior, a Figura 12 foi feita utilizando os dados de equilíbrio da Tabela 8, a qual apresenta os resultados para as cinéticas PSO de 50, 40, 30 e 20 mg/L.

Figura 12. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem ajustados.



A Tabela 10 mostra o resultado obtido de cada ajuste, em diferentes concentrações.

Tabela 10. Dados dos ajustes PSO

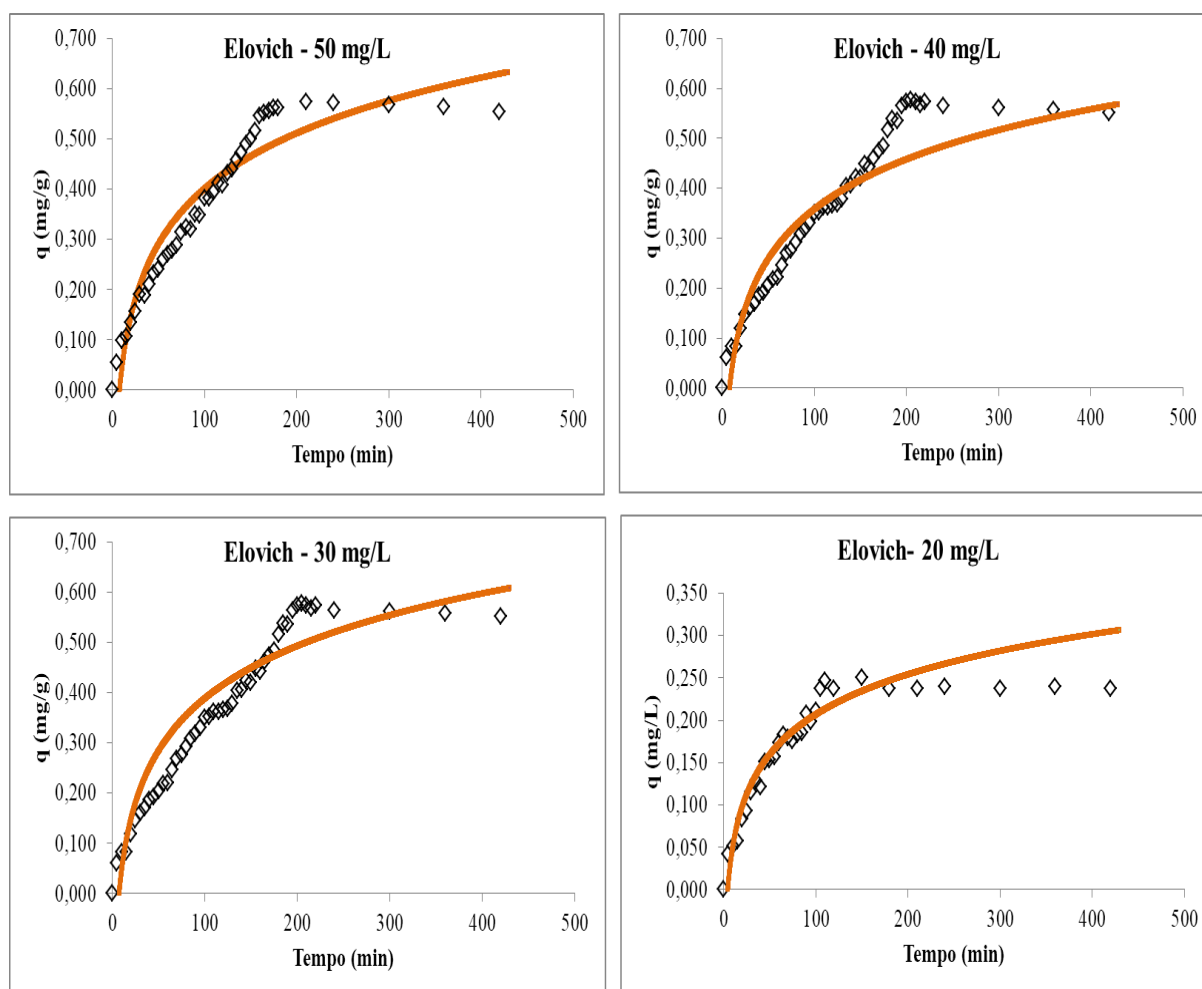
Modelo	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
PSO				
q_{Exp} (mg/g)	0,562	0,574	0,481	0,247
q_{Calc} (mg/g)	0,8965	0,8688	0,9041	0,3109
k_2 (g/mg min)	0,0089	0,0080	0,0086	0,0620
R^2	0,8923	0,8635	0,7941	0,9444
R^2_{adj}	0,9460	0,9486	0,9605	0,9444
EMR (%)	7,6477	7,8957	8,9996	6,7608

Neste modelo, foi observado que os ajustes de pseudo-segunda ordem, apresentaram bons ajustes para os pontos iniciais de todas concentrações. Entretanto, a convergência da função, da maneira mais lenta quanto maior for constante da taxa de adsorção, mostrando que não prevê resultados precisos no limite do intervalo de pontos experimentais ajustados ao modelo.

5.4.5. Modelagem cinética de Elovich

De mesma forma que o item 5.4.3, a montagem dos ajustes do modelo de Elovich foram feitas utilizando a Tabela 8, que apresenta os dados experimentais do equilíbrio.

Figura 13. Modelo de Elovich ajustado.



Neste modelo, os ajustes são mais eficientes em processos que a quimissorção é a etapa predominante, onde o modelo ajusta-se melhor a taxas de adsorção mais lentas.

Tabela 11. Dados dos ajustes para o modelo de Elovich.

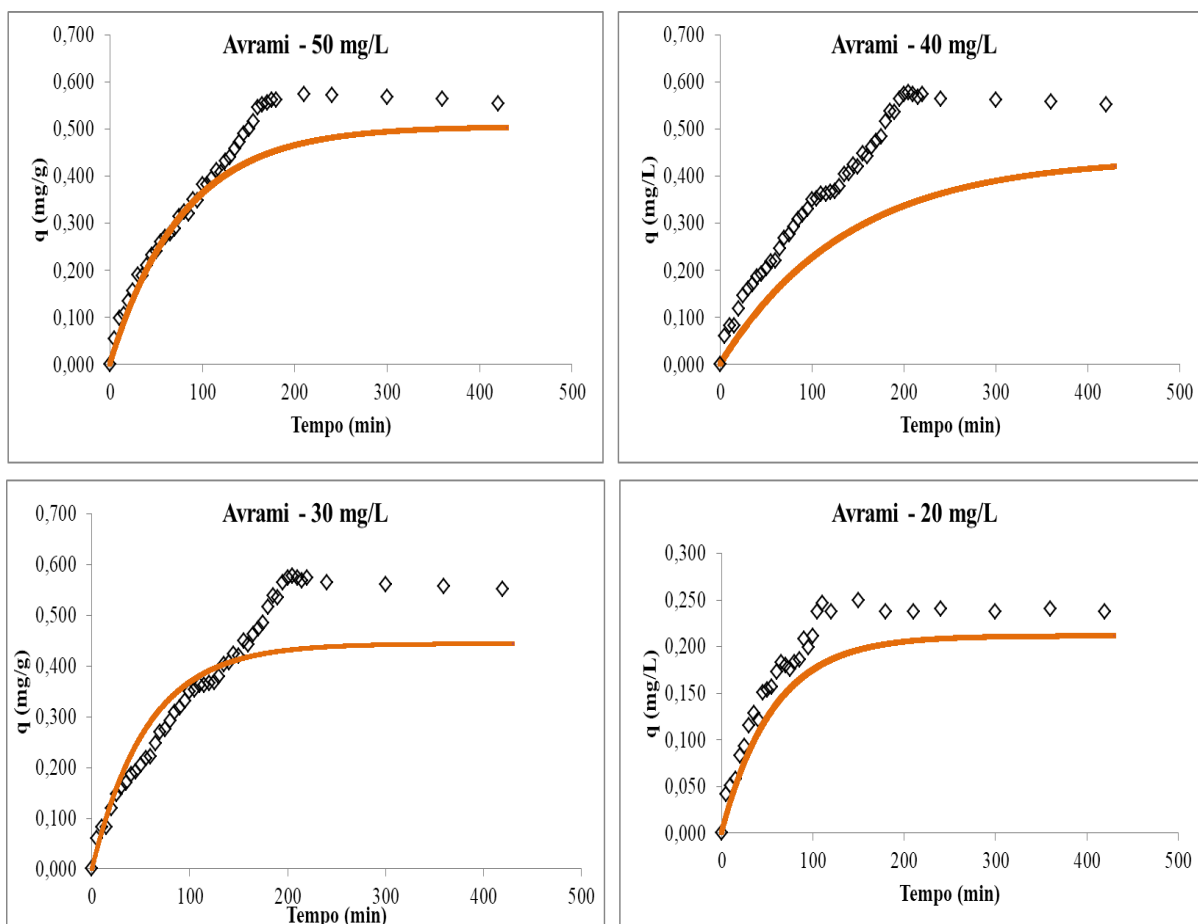
Modelos	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
Elovich				
q_{Exp} (mg/g)	0,562	0,574	0,481	0,247
q_{Calc} (mg/g)	0,4930	0,4567	0,4431	0,2125
α (mg/g.min)	0,0194	0,0170	0,0196	0,0138
β (mg/min)	6,2590	6,9191	6,6293	14,5879
R^2	0,8912	0,8752	0,8828	0,9235
R^2_{adj}	0,8395	0,8350	0,8492	0,8625
EMR (%)	18,9726	17,0052	21,6332	11,9692

Com os dados da Tabela 11, foi verificado que o melhor ajuste se obteve na concentração de 20 mg/L, em que o α (taxa de adsorção inicial) correspondente foi o menor. Mas para esta mesma concentração, a constante de dessorção foi de praticamente o dobro das demais, indicando uma fraca afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Os EMR altos são gerados devidos aos primeiros pontos de ajuste da função serem negativos, aumentando assim o erro pontual.

5.4.6. Modelagem cinética de Avrami

Conforme item 5.4.3, a montagem dos ajustes do modelo de Avrami foram feitas utilizando a Tabela 8, que apresenta os dados experimentais do equilíbrio.

Figura 14. Modelo de Avrami ajustados.



A tabela 12 fornece os dados referentes a cada ajuste de Avrami.

Tabela 12. Dados dos ajustes do modelo de Avrami.

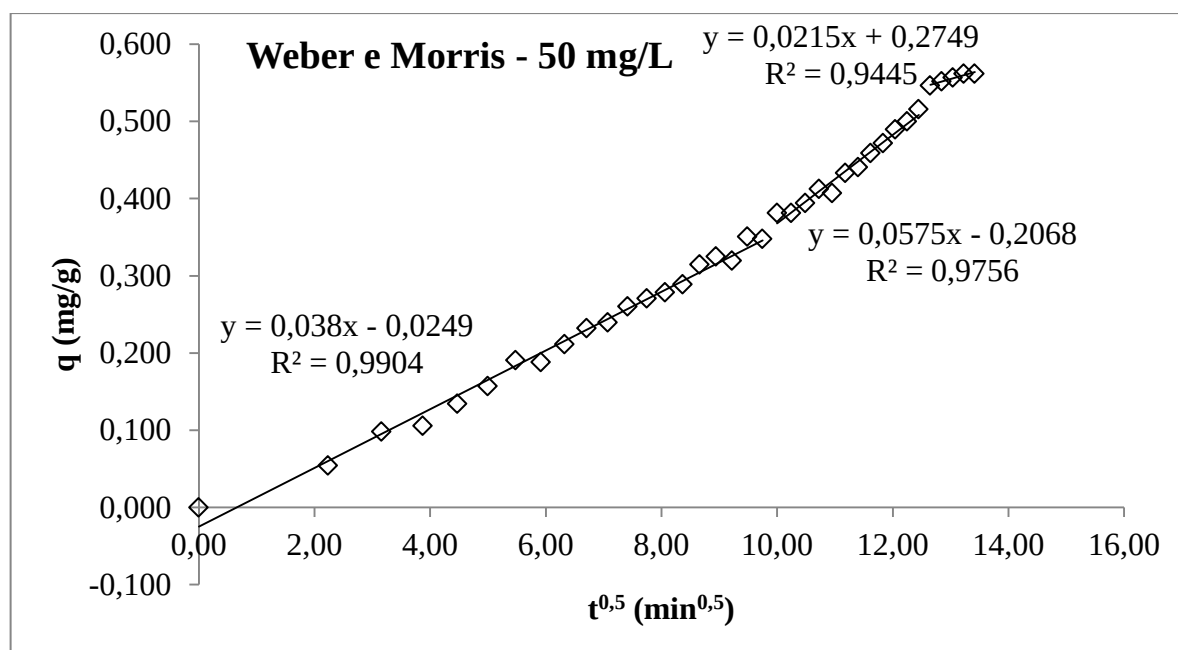
Modelo	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
Avrami				
q_{Exp} (mg/g)	0,562	0,574	0,481	0,247
q_{Calc} (mg/g)	0,4531	0,3197	0,4098	0,1805
q_{av} (mg/g)	0,5046	0,4389	0,4439	0,2111
k_{av} (1/min)	0,0130	0,0088	0,0169	0,0199
n_{Av}	0,9766	0,8216	1,0449	0,8849
R^2	0,9120	0,9713	0,9122	0,9457
R^2 adj	0,9191	0,9714	0,8997	0,9385
EMR (%)	10,4320	33,5782	14,0562	21,4121

Pela Equação 3.9, pode-se verificar que os ajustes feitos sempre vão ficar abaixo do experimental, pois esse termo $\{1 - \exp[-(k_{Av} t)^n]\}$ nunca vai ser maior que 1. Para os ajustes, o R^2 foi satisfatório; em relação às constantes cinéticas, os valores se apresentam relativamente próximos quando comparado com o PPO, pois de acordo com sua unidade (k_{av} (1/min)), este não depende do valor da concentração inicial.

5.4.7. Modelagem cinética de Difusão Intrapartícula.

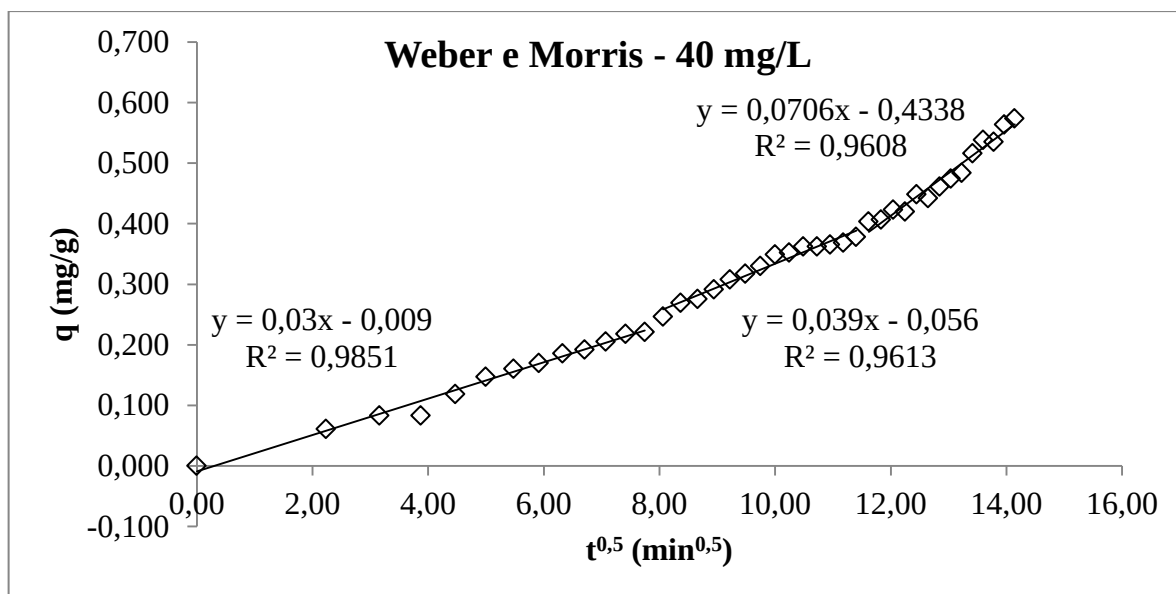
Neste modelo, o ajuste é feito diretamente com a Equação 3.6, em que descreve o comportamento da adsorção.

Figura 15. Modelo de Weber e Morris para concentração de 50 mg/L.



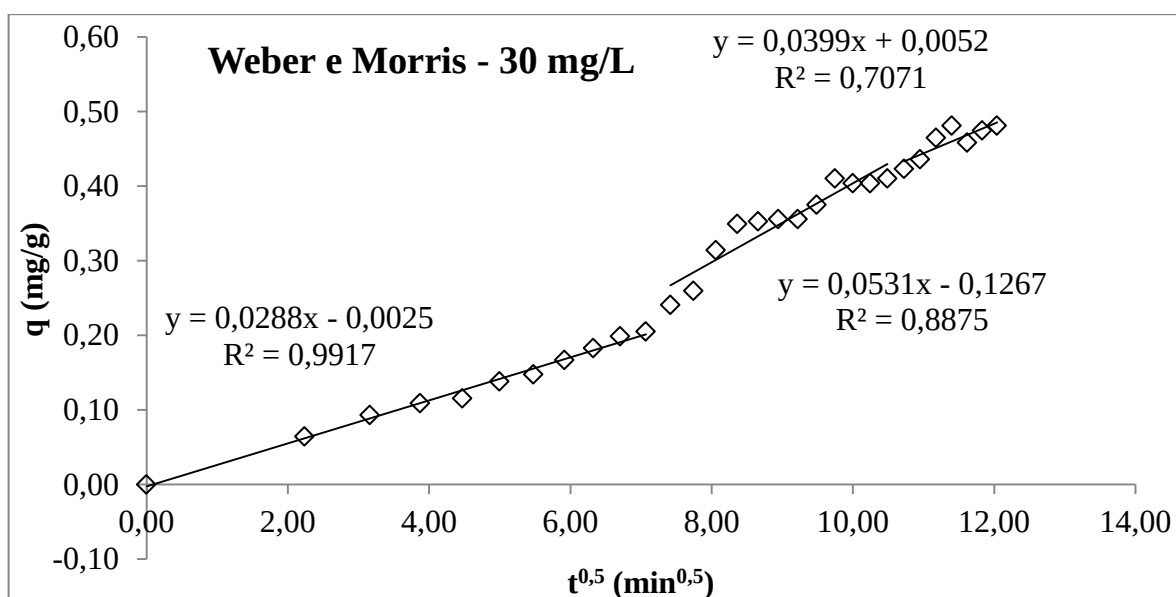
No Figura 15, foi observado três ajustes distintos de retas, indicando que a adsorção está ocorrendo em 3 etapas. No estágio inicial com o $C_1(-0,0249)$, é menor que zero, pode-se dizer que nesta etapa o maior efeito está sendo feito pela difusão intraporo. Em um segundo instante, tem-se que k_2 (0,0575) aumenta, indicando uma maior difusão intrapartícula. E por fim, tem-se que a espessura da camada limite C_3 (0,2749) é positiva, indicando que o processo de adsorção, pode ser controlado por difusão intrafilme.

Figura 16. Weber e Morris para concentração de 40 mg/L.



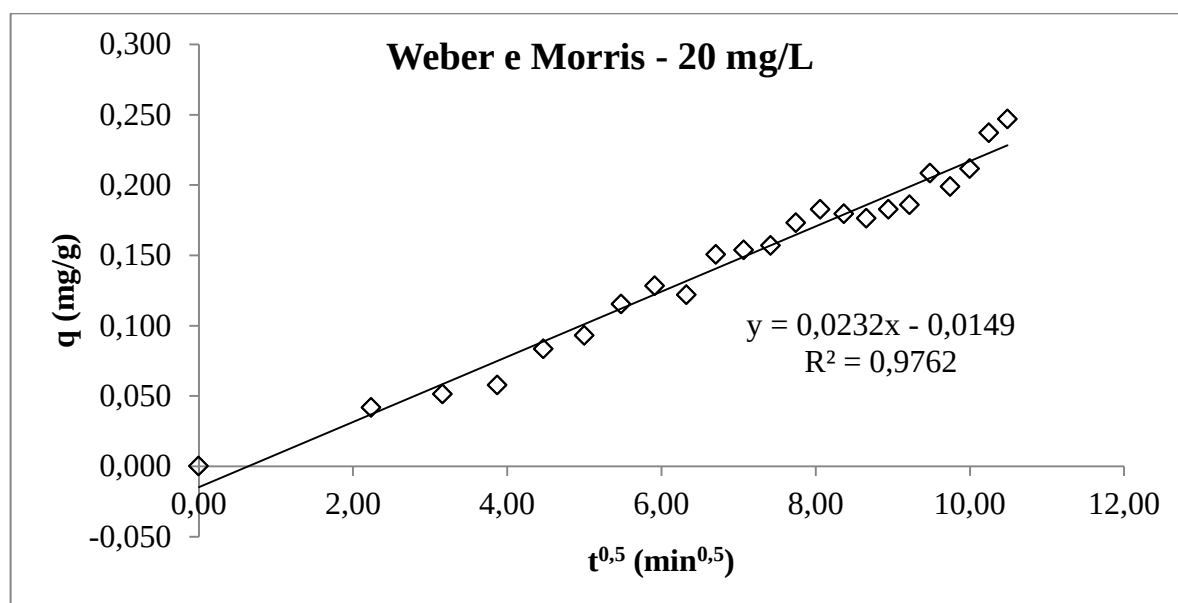
Na Figura 16, têm-se que todo o processo de adsorção ocorre com a espessura de camada limite menor que zero, que indica um processo de adsorção controlada por difusão intraporo. Com relação ao coeficiente de difusão intrapartícula (k), nota-se que está aumentando com o tempo, indicando que o processo de adsorção não cessou, pois no equilíbrio, têm-se uma constante horizontal.

Figura 17. Weber e Morris para concentração de 30 mg/L.



Nas primeiras duas etapas da Figura 17, têm-se que ocorre apenas um aumento da difusão intrapartícula. Na última etapa, têm-se a camada limite atuando no processo, difusão intrafilme, pois está próximo do equilíbrio.

Figura 18. Weber e Morris para concentração de 20 mg/L.

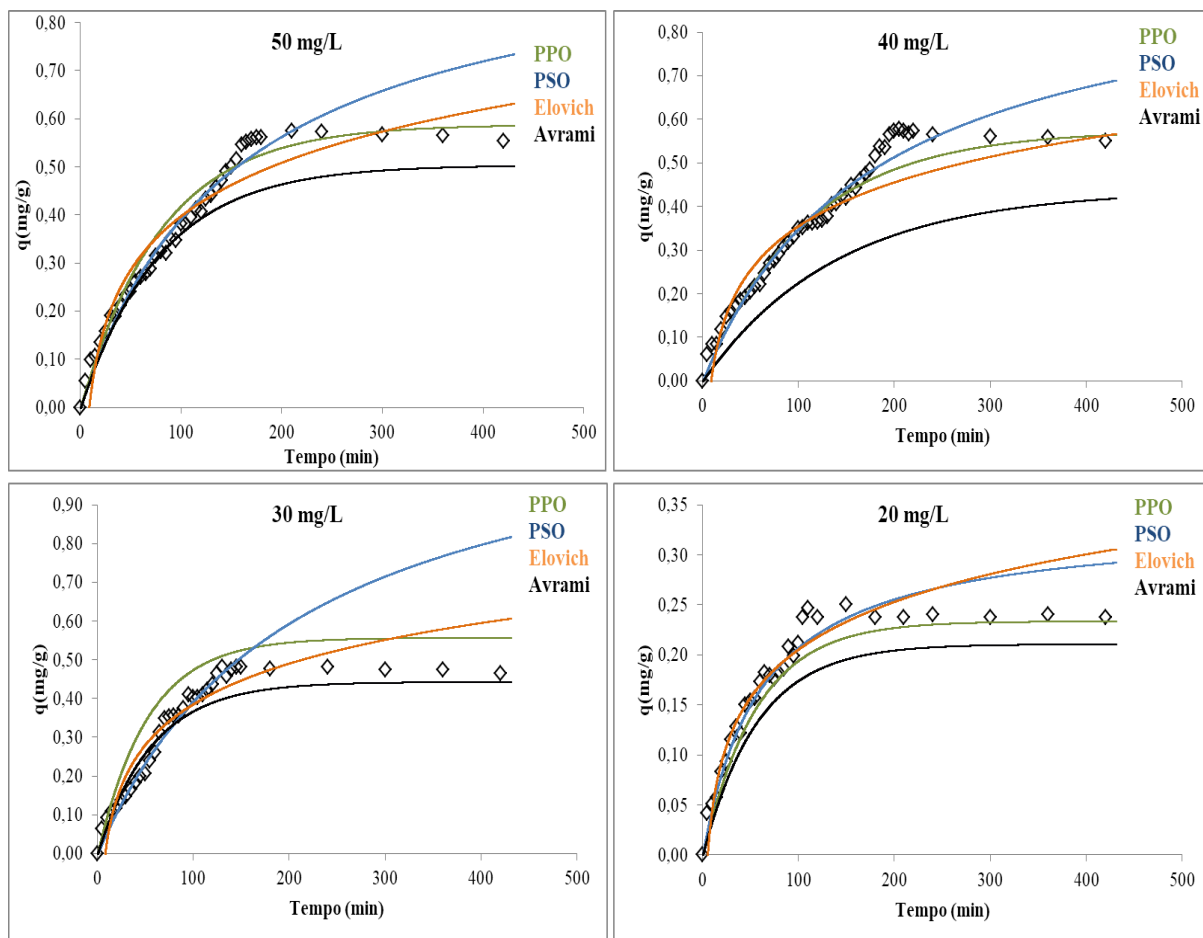


Observa-se na Figura 18 que o processo está ocorrendo em uma única etapa e que a difusão intraporo está controlando o processo de adsorção.

5.4.8. Comparação dos modelos cinéticos de adsorção para o carvão obtido da casca da cana-de-açúcar

A Figura 19, demonstra o resultado obtido para todos os ajustes feitos na concentração de 50, 40, 30 e 20 mg/L. Comparando todos os ajustes simultâneos, notamos que o modelo de pseudo-primeira ordem, ajustou-se melhor aos pontos de concentração 50, 40 e 20 mg/L, sendo bastante confiável para predição nos pontos do equilíbrio. Na concentração de 30 mg/L, têm-se que o modelo de Avrami foi o melhor ajustado, ficando pouco abaixo dos pontos.

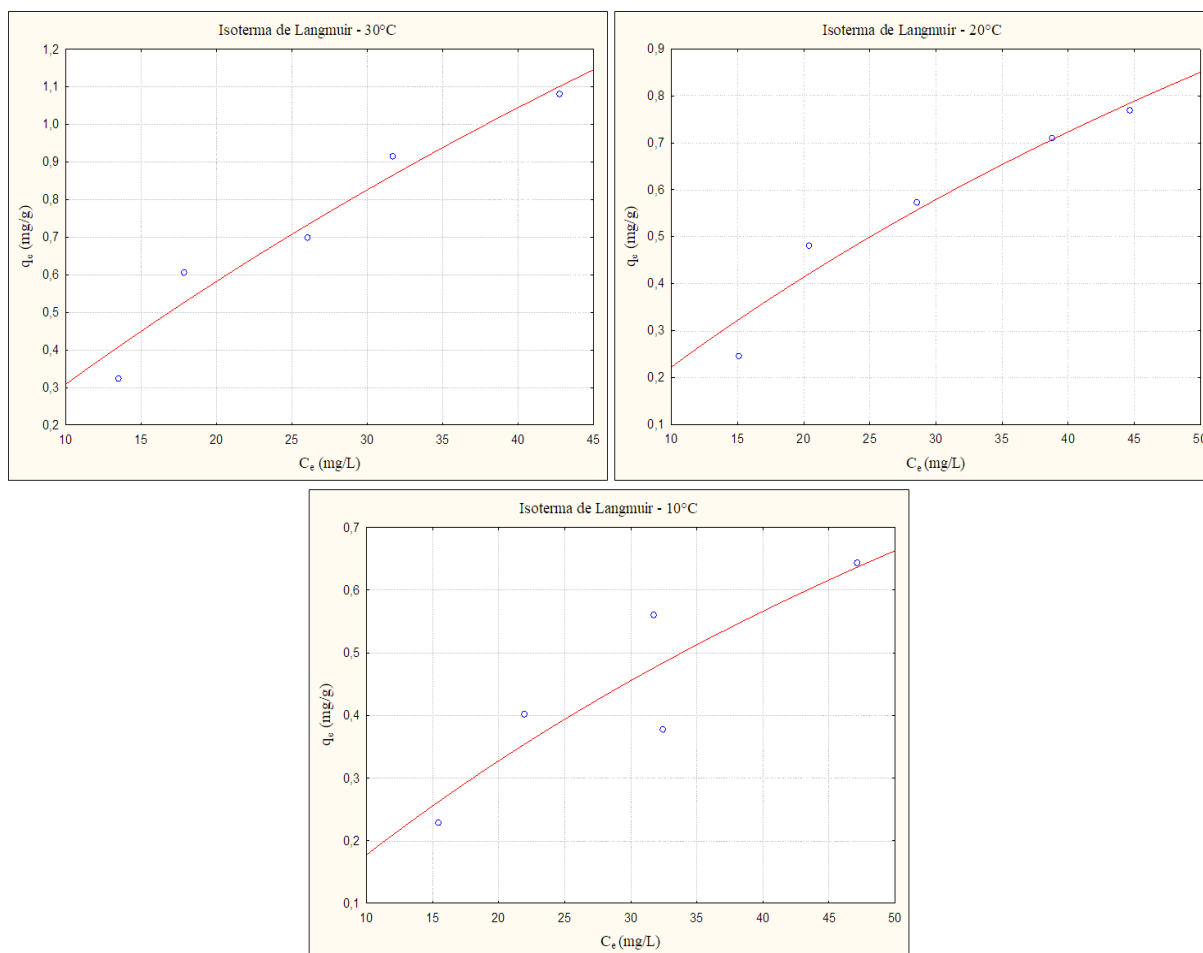
Figura 19. Comparação dos modelos cinéticos para o carvão obtido da casca da cana-de-açúcar.



5.4.9. Isoterma de Langmuir

Com os dados da Tabela 8 para os tempos em que cada processo atinge o equilíbrio da adsorção, foi feita as isotermas de equilíbrio para cada concentração respectiva. Os parâmetros das isotermas de Langmuir foram determinados por regressão linear do ajuste dos pontos experimentais, utilizando o método de estimação Quase-Newton, as respostas dos parâmetros estão listados na Tabela 13, e os ajustes a cada temperatura estudada são mostrados na Figura 20.

Figura 20. Modelo de Langmuir ajustados.



O parâmetro q_0 de cada ajuste fornece a informação da capacidade máxima de adsorção e o parâmetro b fornece a interação adsorvato/adsorvente, ou seja, está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Tabela 13. Resposta dos parâmetros de ajuste da isoterma de Langmuir.

Temperatura (°C)	Parâmetros dos ajustes		
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2
10	2,092095	0,009274	0,891180
20	2,845076	0,008525	0,970190
30	5,065393	0,006493	0,973370

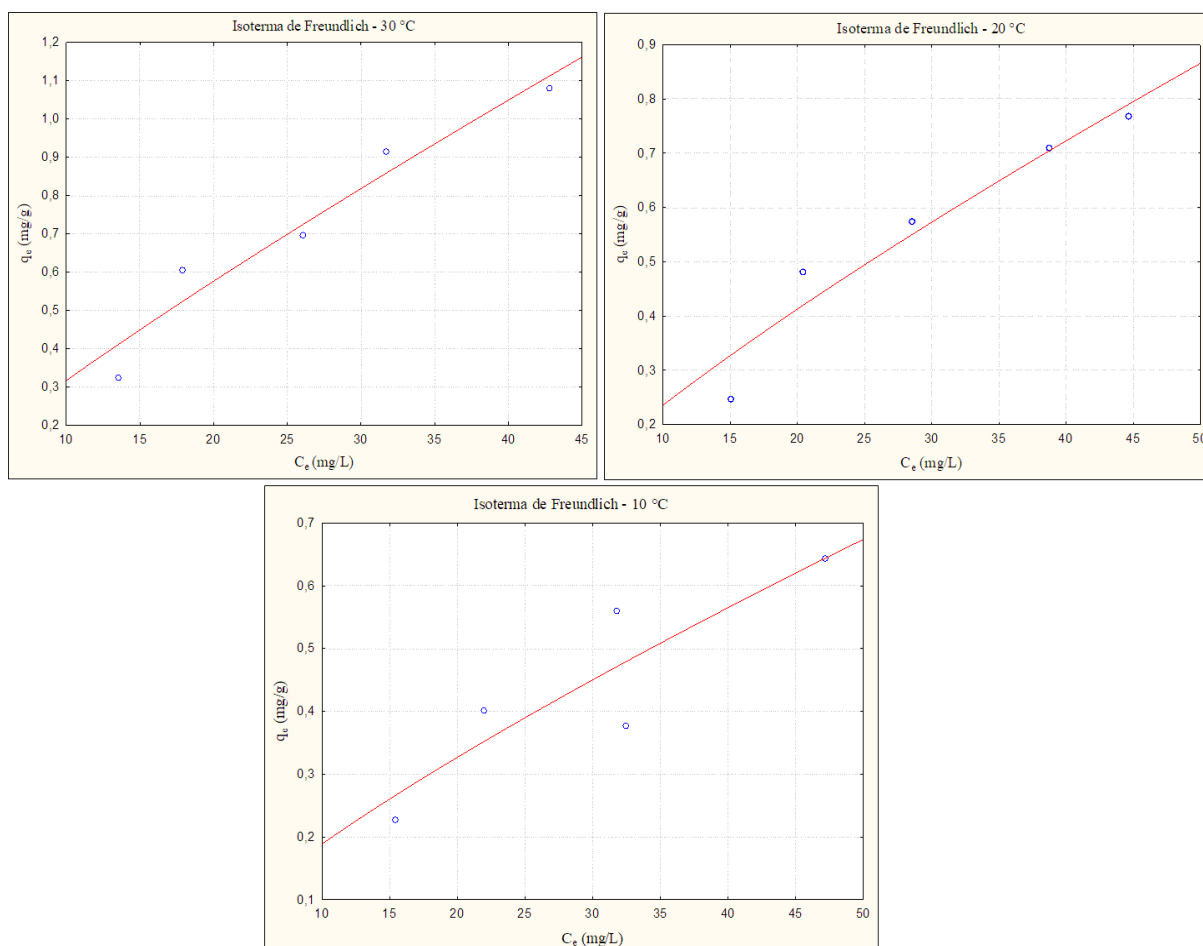
Comparando os resultados obtidos, nota-se que a medida que a temperatura está aumentando, está acontecendo uma maior interação da parte do adsorvente. Em relação a

capacidade máxima de adsorção, observa-se que no aumento da temperatura a capacidade máxima aumenta também.

5.4.10. Isoterma de Freundlich

Utilizando de mesma forma que o item 5.4.9, a construção das isotermas foi feita de mesma maneira similar. Na determinação dos parâmetros para isoterma de Freudlich, utilizou-se do método de estimação Hooke-Jeeves, pois com o método Quase-Newton não foi possível obter uma regressão. As respostas dos parâmetros estão listados na Tabela 14, e os ajustes a cada temperatura estudada são mostrados na Figura 21.

Figura 21. Modelo de Freundlich ajustados.



Para o modelo empírico de Freudlich, a constante n fornece à informação da heterogeneidade da superfície, também fornece a relação de que quanto maior seu valor ($n > 1$), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Quanto a k_F , este é um

indicativo da capacidade de adsorção do adsorvente (DIAS, 2013; NASCIMENTO et al., 2014).

Tabela 14. Resposta dos parâmetros de ajuste da isoterma de Freundlich.

Temperatura (°C)	Parâmetros dos ajustes		
	k_F (mg/g)	n	R^2
10	0,03061	1,26519	0,88945
20	0,03667	1,23740	0,96581
30	0,04310	1,15548	0,97079

Para os dados da Tabela 14, analisando n , têm-se que para todas as temperaturas estudadas, a adsorção está sendo favorável, pois $n > 1$, no entanto, nota-se que está diminuindo com o aumento da temperatura, indicando que o processo não é favorável a temperaturas mais elevadas.

5.4.11. Avaliação dos parâmetros termodinâmicos

Com os dados de equilíbrio da adsorção para cada concentração conforme Tabela 8, pode-se fazer a avaliação dos parâmetros termodinâmicos. A Figura 22 demonstra o ajuste feito para cada temperatura avaliada.

Com a Figura 22 têm-se os dados referentes à constante cinética de equilíbrio (k_e) para cada temperatura, descritos na Tabela 14.

Figura 22. Isotermas de adsorção da casca da cana-de-açúcar.

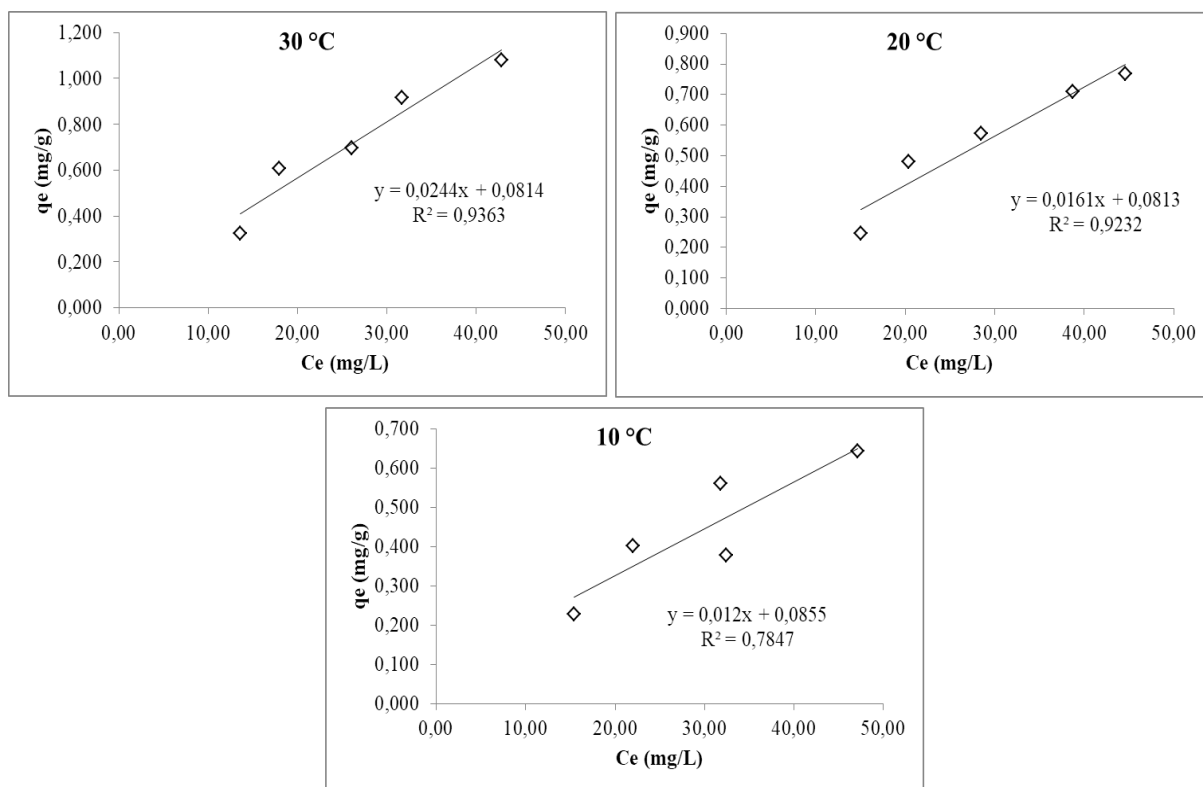
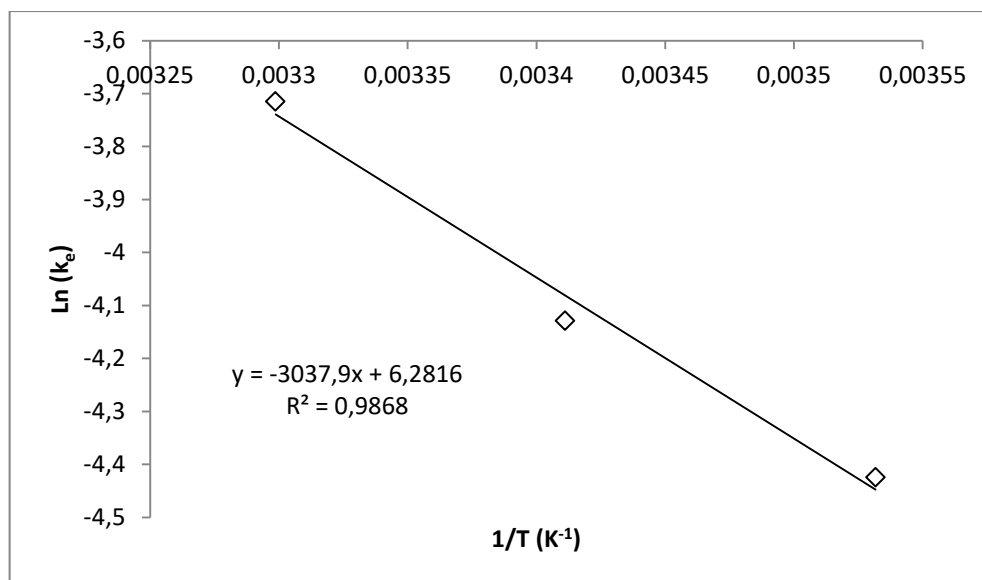


Tabela 15. Dados para avaliação dos parâmetros termodinâmicos.

Temperatura (K)	k_e (1/s)	$1/T$ (1/K)	$\ln(k)$
283,15	0,01198	0,003532	-4,42452
293,15	0,016105	0,003411	-4,12864
303,15	0,024354	0,003299	-3,71508

Plotando $\ln(k)$ versus $1/T$, obtemos a Figura 23.

Figura 23. Estudo termodinâmico para o carvão da casca da cana-de-açúcar.



A equação da reta obtida relaciona-se com a Equação 3.16, portanto determinamos a variação da entalpia do processo pela relação do coeficiente angular. Conforme:

$$-\frac{\Delta H^\circ}{R} = a$$

$$\frac{\Delta S^\circ}{R} = b$$

Em que: a é o coeficiente angular da reta ($y = ax + b$), b é o coeficiente linear da reta e R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/K.mol).

Com os dados de variação de entropia e entalpia do processo, a variação de Gibbs é fornecida pela Equação 3.15.

Tabela 16. Dados dos parâmetros termodinâmicos.

Temperatura(°C)	ΔG° (J)	ΔH° (J)	ΔS° (J)
10	10469,55		
20	9947,296	25257,11	52,22521
30	9425,044		

Os resultados para os parâmetros termodinâmicos da adsorção dos compostos fenólicos em carvão ativado da casca da cana-de-açúcar são listados na Tabela 16. Os valores

positivos de ΔG° obtidos em todas as temperaturas, indica a natureza não espontânea da adsorção, sendo necessário uma energia de ativação para que ocorra o processo. O sinal positivo de ΔH° indica que a adsorção é um processo endotérmico. Os valores positivos de ΔS° encontrados representam um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção. Segundo MASEL (1996), podemos comparar a variação de entalpia obtida com as energias típicas de adsorção química, na qual ficam na faixa de 15 a 100 kcal. mol⁻¹, para moléculas simples, e de 2 a 10 kcal.mol⁻¹ para adsorção física. Convertendo o valor obtido para a mesma unidade de comparação, têm-se uma variação de entalpia de 6,036 kcal, que é, portanto, definida como um processo de adsorção físico.

5.5. Padronização para produção do carvão do bagaço de cana-de-açúcar.

Da mesma forma que no item 5.4, foi construída a análise de variância (ANOVA) de cada modelo empírico obtido, conforme Quadro 2.

Quadro 2. Comparação entre modelos empíricos gerados da matriz experimental do bagaço de cana-de-açúcar.

Modelo Empírico	Coeficiente de determinação	F1 Calculado	F2 Calculado	Variação explicada (%)	Variação máxima explicável (%)
		F1 tabelado	F2 tabelado		
Modelo linear sem interação	0,7411	8,58	131,76	58,87	99,95
		3,86	19,35		
Modelo linear com interação de segunda ordem	0,7788	5,28	196,9	63,78	99,95
		4,53	19,25		
Modelo linear com interação de segunda e terceira ordem	0,7788	5,28	196,9	63,78	99,95
		4,53	19,25		

Em que: F1 é o F (Fisher-Snedecor) calculado para a regressão em relação ao resíduo e F2 é o F calculado para a falta de ajuste em relação ao erro puro do modelo.

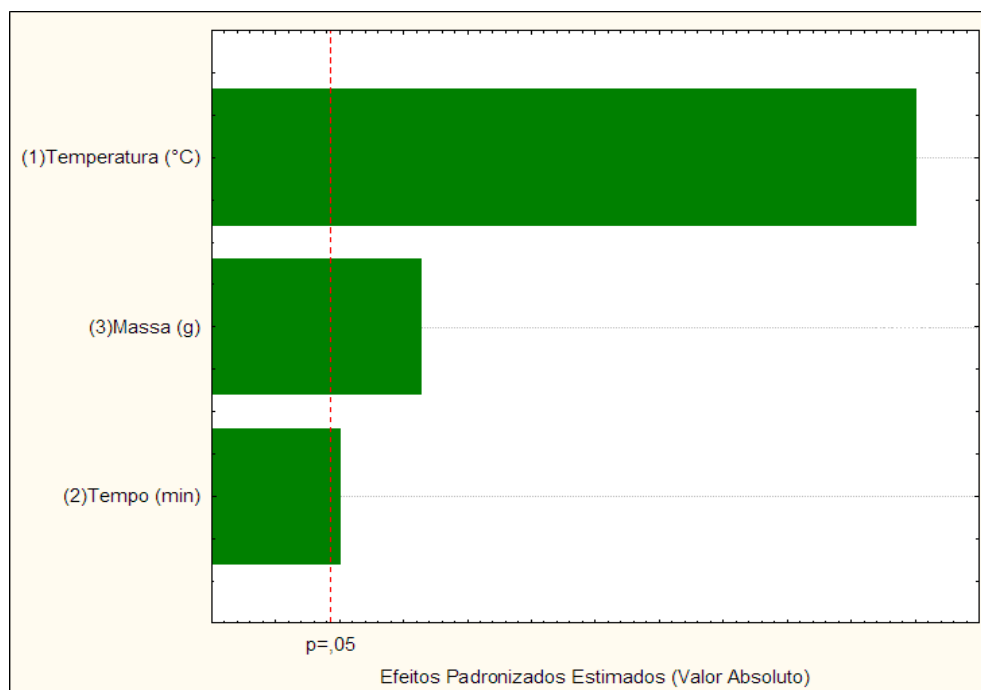
Conforme o Quadro 2, o modelo escolhido foi o linear sem interação, pois apesar de possuir o coeficiente de determinação menor que os demais modelos, este apresenta o F1 mais distante do F tabelado, indicando, assim, uma regressão maior das variáveis do modelo. Entretanto, F2 para todos os modelos demonstraram-se ruins, indicando um alto erro de falta de ajuste. E a variação explicada ficou em 58,87%, comprovando que o erro maior está na parte do modelo. Entretanto, apesar do modelo não apresentar um bom ajuste, ou seja, do modelo não servir para prever os valores experimentais, este ainda serve para prever o comportamento dos experimentos, mostrando se o rendimento está bom ou ruim.

Tabela 17. Cálculos dos efeitos do modelo linear sem interação e seus respectivos índices estatísticos.

	Efeito	Desvio Padrão	t. de Student	Valor de p	-95%	95%
Interação Principal	0,1066	0,0015	68,9206	0,000210	0,0999	0,1133
(1) Temperatura	-0,1818	0,0036	-50,0883	0,000398	-0,1974	-0,1661
(2) Tempo	-0,0183	0,0036	-5,0295	0,037332	-0,0338	-0,0026
(3) Massa	0,0413	0,0036	11,3681	0,007649	0,0256	0,0569

As informações da Tabela 17 fornece a informação de que todas as variáveis estudadas mostram-se influentes sobre o processo de produção de carvão para o modelo linear sem interação escolhido, pois seus valores estão dentro da faixa de confiança de 95% ou pelo valor de probabilidade (p) menor que 0,05, conforme mostrado no diagrama de Pareto (Figura 24).

Figura 24. Diagrama de Pareto para resposta de carvão do bagaço de cana-de-açúcar.



Com os dados da Tabela 17 e a análise do diagrama de Pareto (Figura 24) define-se o modelo empírico do processo de obtenção de carvão a partir do bagaço de cana-de-açúcar, mostrado na Equação 5.2.

$$\mathbf{RMB} = 0,1066 - 0,1818\mathbf{T} - 0,0183\mathbf{t} + 0,0413\mathbf{Mb} \quad (5.2)$$

Em que:

RMB = Resposta para massa de carvão do bagaço de cana-de-açúcar (g).

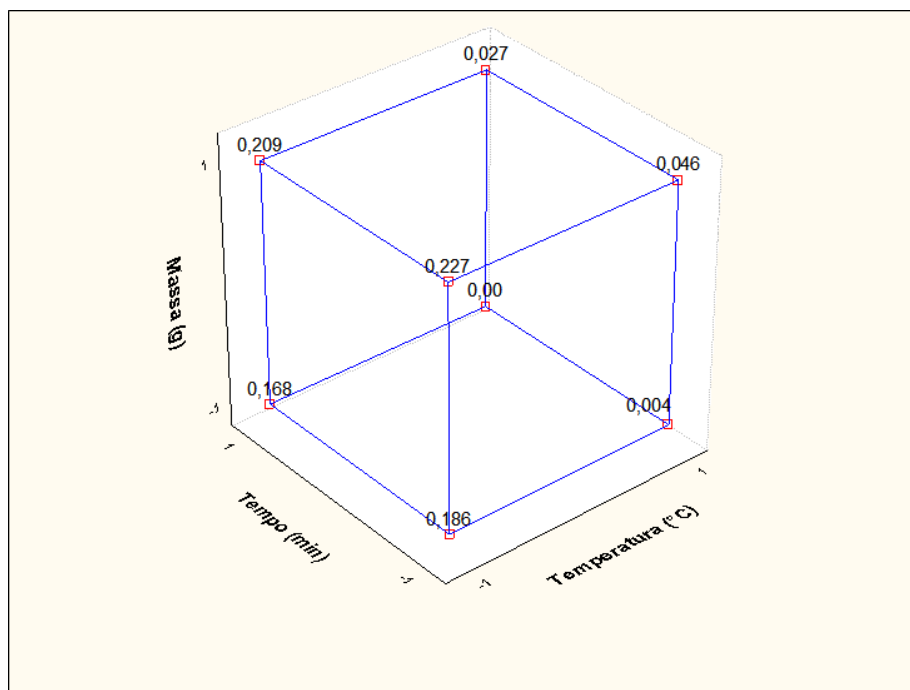
T = Temperatura utilizada para produção do carvão (°C).

t = Tempo de processo na temperatura T, (min).

Mb = Massa de bagaço de cana-de-açúcar para obtenção do carvão (g).

A Equação 5.2 descreve o cubo de resposta, Figura 25, fornecendo informação do espaço em que a equação é validada.

Figura 25. Cubo de resposta referente ao modelo empírico para produção de carvão do bagaço de cana-de-açúcar.

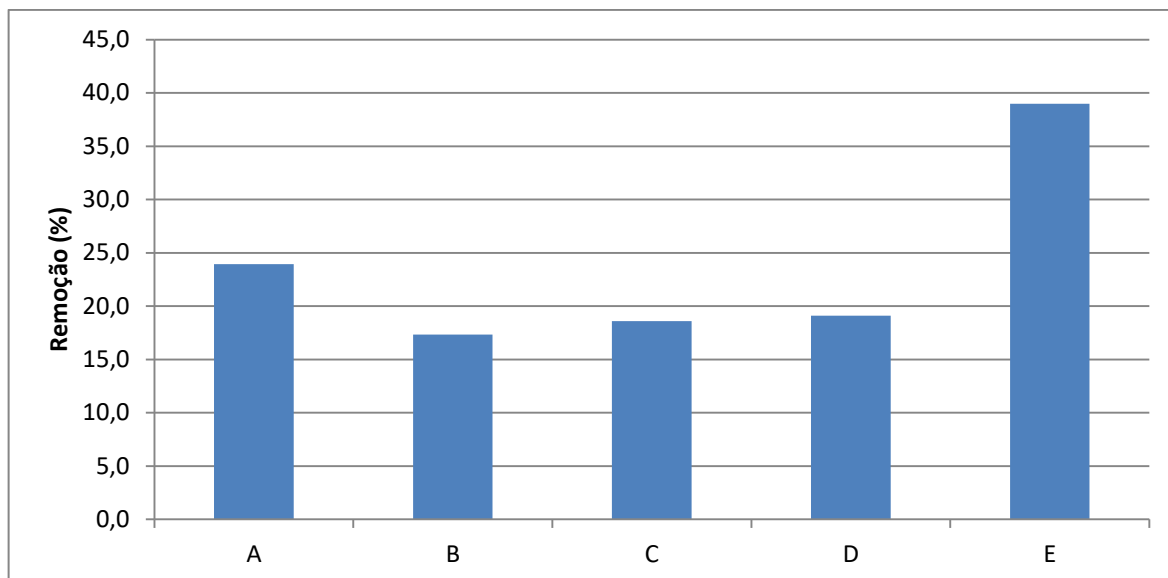


Apesar do modelo não servir para prever os valores dos experimentos, este ainda pode indicar qual ponto vai fornecer o melhor resultado. Portanto, o ponto escolhido foi no vértice $(-1, -1, 1)$, pois têm-se como objetivo a maior massa de carvão obtida. Para este vértice, a decodificação fica no tempo de 20 min, temperatura de 300°C e massa inicial de 7 g, por isso estas condições foram utilizadas para os testes posteriores.

5.5.1. Avaliação da ativação na matriz bagaço da cana-de-açúcar.

Na avaliação da adsorção de fenol utilizando o bagaço da cana-de-açúcar, os resultados não foram diferentes da casca da cana-de-açúcar, conforme Figura 26. Em que a ativação com ácido fosfórico proporcionou a maior adsorção, com quase 40% de adsorção do fenol aquoso, em condições de operação conforme item 4.8. Resultados parecidos foram obtidos por Nogueira et al. (2007), Arampatzidou e Deliyanni (2016), em que a ativação por um ácido se mostrou mais eficiente que as demais ativações.

Figura 26. Avaliação de adsorção do carvão para bagaço da cana-de-açúcar.



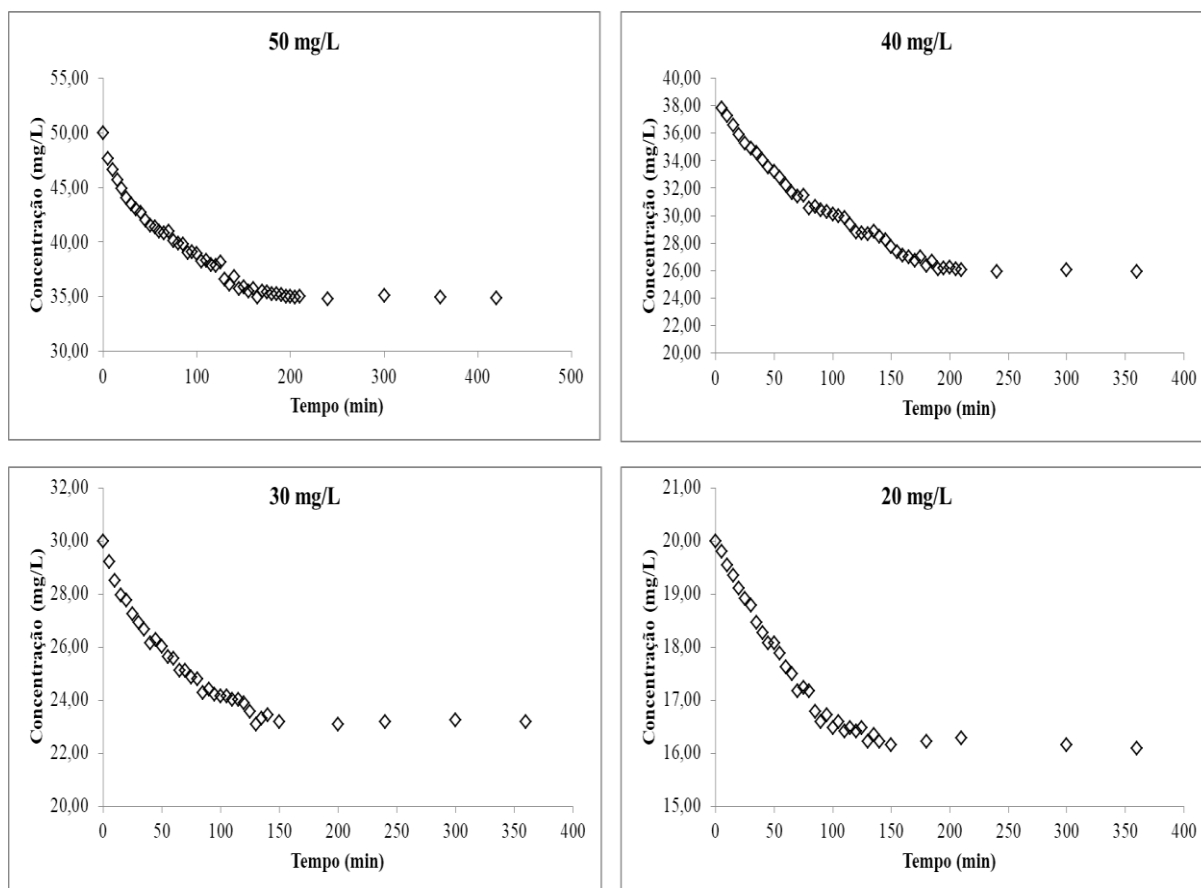
Em que: A = Bagaço da cana-de-açúcar *In Natura*; B = Carvão do bagaço da cana-de-açúcar; C = Carvão do bagaço da cana-de-açúcar ativado do KOH; D = Carvão do bagaço da cana-de-açúcar ativado com ZnCl_2 e E = Carvão do bagaço da cana-de-açúcar ativado com H_3PO_4 .

Comparando o resultado de adsorção obtido com a Tabela 7, nota-se que a eficiência alcançada para as condições estudadas não é competitiva com as demais matrizes de carvão ativado.

5.5.2. Cinéticas de equilíbrio de adsorção para o carvão do bagaço da cana-de-açúcar.

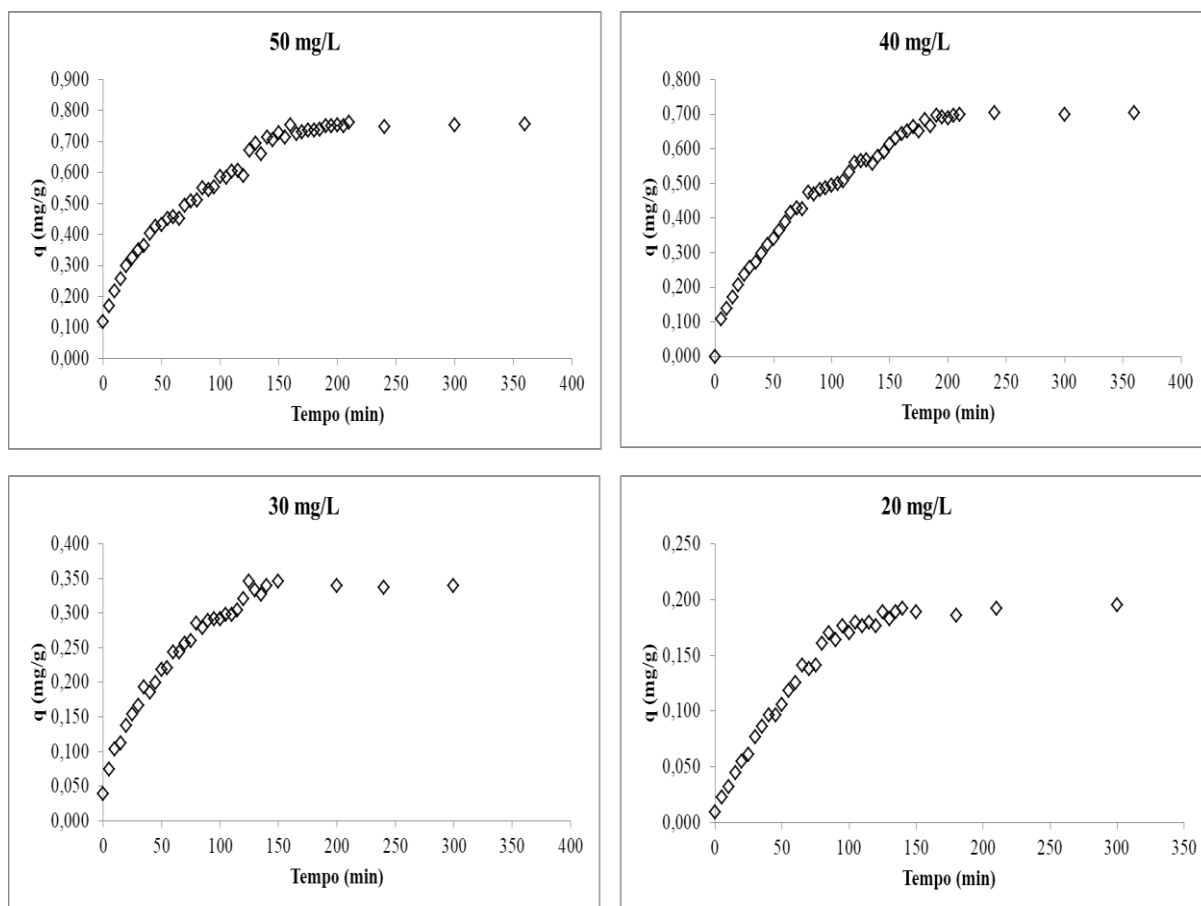
As cinéticas de adsorção foram estudadas a partir do adsorvente que obteve melhor rendimento nos experimentos do item 5.5.1 A Figura 27 fornece os resultados experimentais das cinéticas de equilíbrio para concentração no líquido.

Figura 27. Decrescimento da concentração de fenol no líquido *versus* tempo.



Para definir a concentração de equilíbrio no sólido, analisamos o gráfico q (mg/g) *versus* t (min), conforme as Figura 28.

Figura 28. Crescimento da concentração de fenol no sólido *versus* tempo.



Com a definição das constantes de equilíbrio de cada gráfico e tempo que ocorre este equilíbrio, para diferentes concentrações construiu-se a Tabela 18.

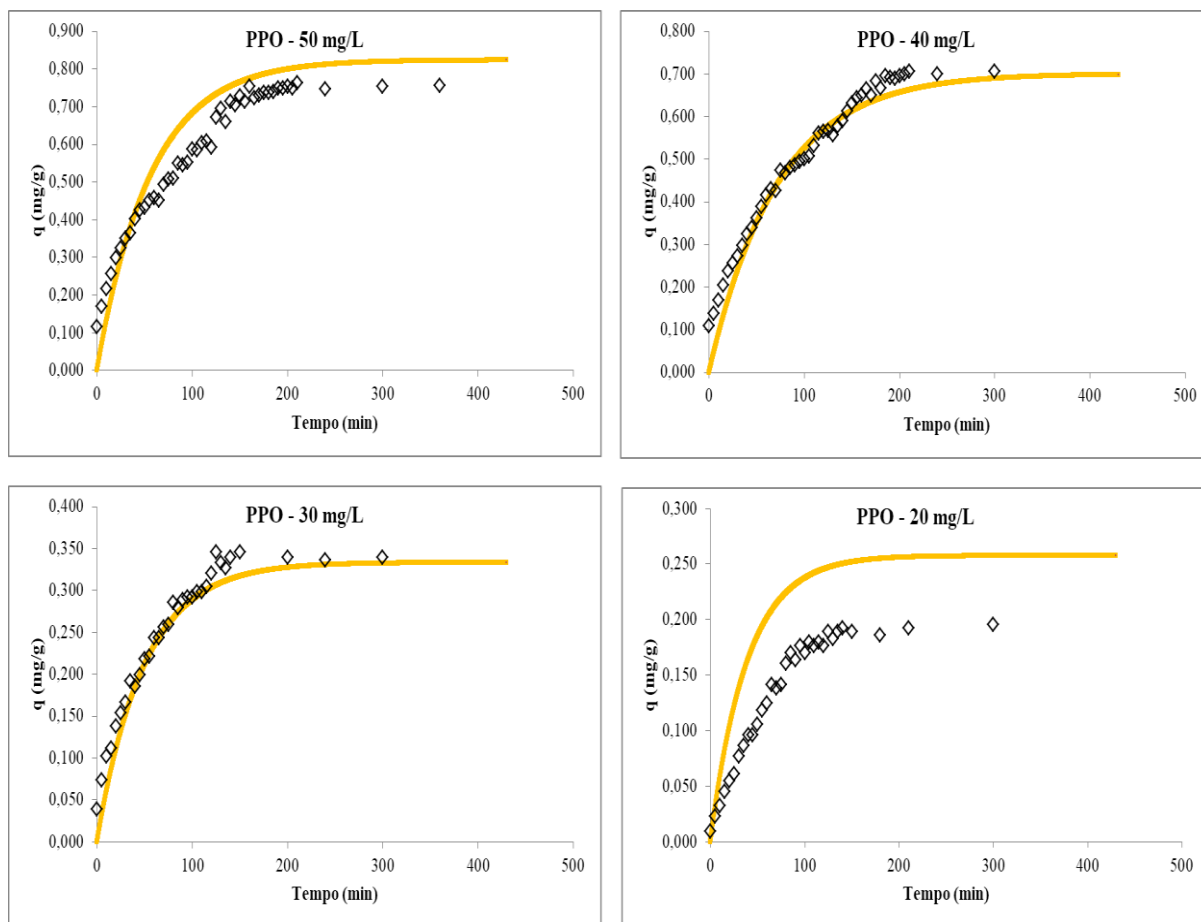
Tabela 18. Concentração e tempo de equilíbrio no sólido.

Concentração (mg/L)	q_e (experimental) (mg/g)	t (min)
20	0,189	130
30	0,333	135
40	0,696	190
50	0,750	195

5.5.3. Modelagem cinética de Pseudo-Primeira Ordem (PPO).

Conforme item 5.5.2. Com os dados de equilíbrio da Tabela 18, podem-se fazer os ajustes cinéticos. A Figura 29 mostra o ajuste feito pelo modelo PPO para as concentrações de 50, 40, 30, e 20 mg/L, respectivamente, conforme Equação 3.1.

Figura 29. Modelos ajustados de PPO



A Tabela 19 mostra o resultado obtido de cada ajuste, em diferentes concentrações.

Tabela 19. Dados relativos aos ajustes de PPO para bagaço da cana-de-açúcar.

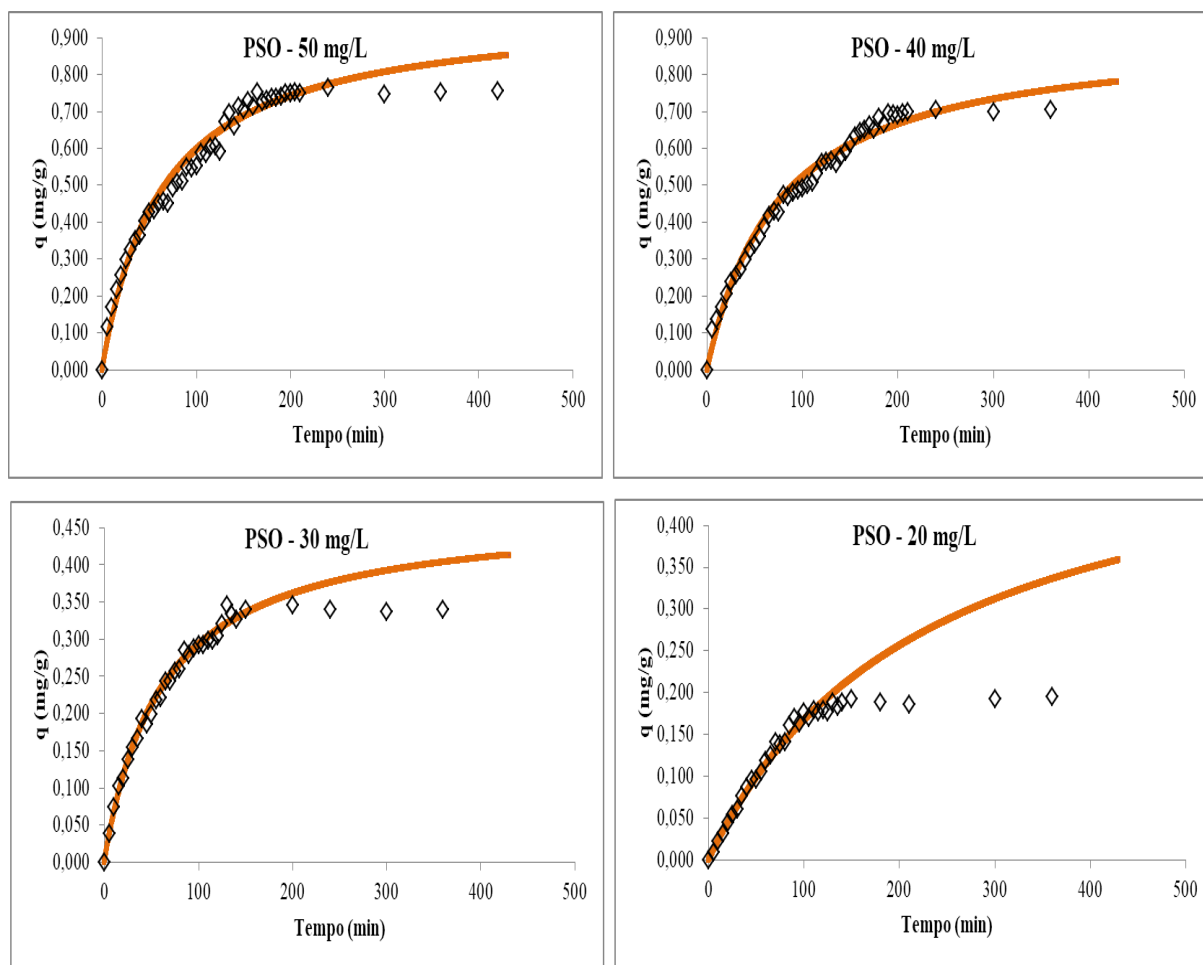
Modelos	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
PPO				
q_{Exp} (mg/g)	0,750	0,696	0,333	0,189
q_{Calc} (mg/g)	0,9842	0,8029	0,3506	0,2574
k_1 (1/min)	0,0207	0,0162	0,0214	0,0254
R^2	0,9134	0,9065	0,9647	0,9453
R^2_{adj}	0,8045	0,8651	0,8773	0,8469
EMR (%)	40,5865	22,9464	7,9611	78,4251

Assim como nos modelos de PPO para a casca da cana-de-açúcar, os modelos para o bagaço seguiram o mesmo comportamento. A convergência da função PPO demonstra-se mais rápida, mas há uma variação grande do q_{Exp} para o q_{Calc} o equilíbrio, no ajuste de 20 mg/L. No ajuste de 50, 40 e 30 mg/L, se teve um melhor ajuste, indicando precisamente quando a adsorção entra em equilíbrio.

5.5.4. Modelagem cinética de Pseudo-Segunda Ordem (PSO)

A Figura 30 mostra os dados de equilíbrio da Tabela 18, na qual apresenta os resultados para as cinéticas PSO de 50, 40, 30 e 20 mg/L.

Figura 30. Ajustes do modelo de PSO para o bagaço da cana-de-açúcar.



A Tabela 20 fornece os dados referentes aos ajustes mostrados na Figura 30.

Tabela 20. Dados referentes aos ajustes do modelo PSO.

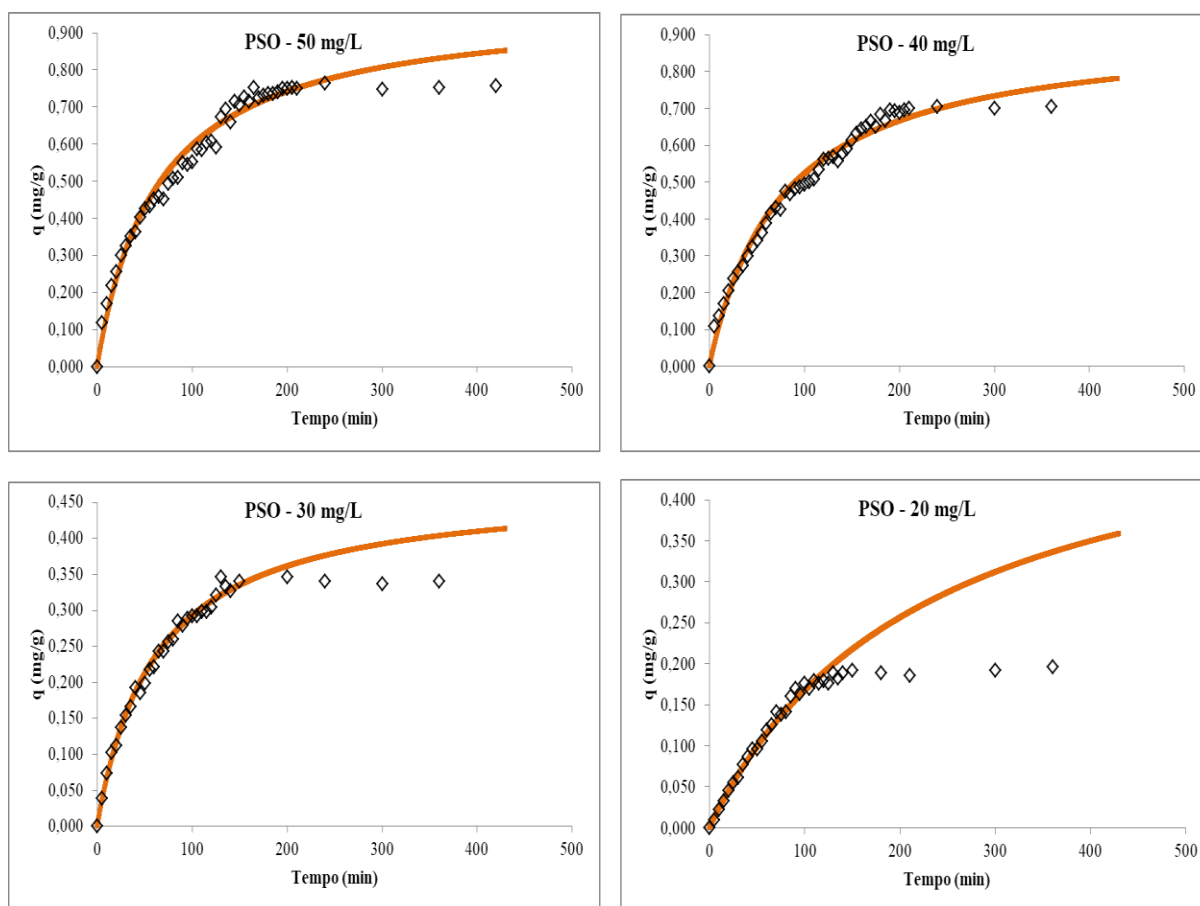
Modelos	Concentração inicial de fenol em solução aquosa (mg/L)			
	50	40	30	20
PSO				
q_{Exp} (mg/g)	0,750	0,696	0,333	0,189
q_{Calc} (mg/g)	0,7362	0,6556	0,3241	0,1988
k_2 (g/mg min)	0,0159	0,0143	0,0343	0,0079
R^2	0,9700	0,9654	0,9830	0,8111
R^2_{adj}	0,8754	0,8958	0,9082	0,9857
EMR (%)	6,2617	5,7854	3,4648	4,7940

Por possuir uma convergência mais lenta, e a constante cinética ser relativamente baixa, os ajustes do modelo PSO foram bastante eficientes para descrever a cinética de adsorção. Na Figura 30, os valores de erro médio relativo são menor que 7% em todos casos. Mas para previsão de valores em tempos altos, este modelo não forneceria dados precisos.

5.5.5. Modelagem cinética de Elovich

Da mesma forma que o item 5.4.2, a montagem dos ajustes do modelo de Elovich foi feita utilizando a Tabela 18, que apresenta os dados experimentais do equilíbrio.

Figura 31. Ajustes do modelo de Elovich para o bagaço da cana-de-açúcar.



No modelo de Elovich, os ajustes são mais eficientes em processos que a quimissorção é a etapa predominante, em que os ajustes são mais eficientes em taxas de adsorção mais lentas.

Tabela 21. Dados referente ao ajuste do modelo de Elovich.

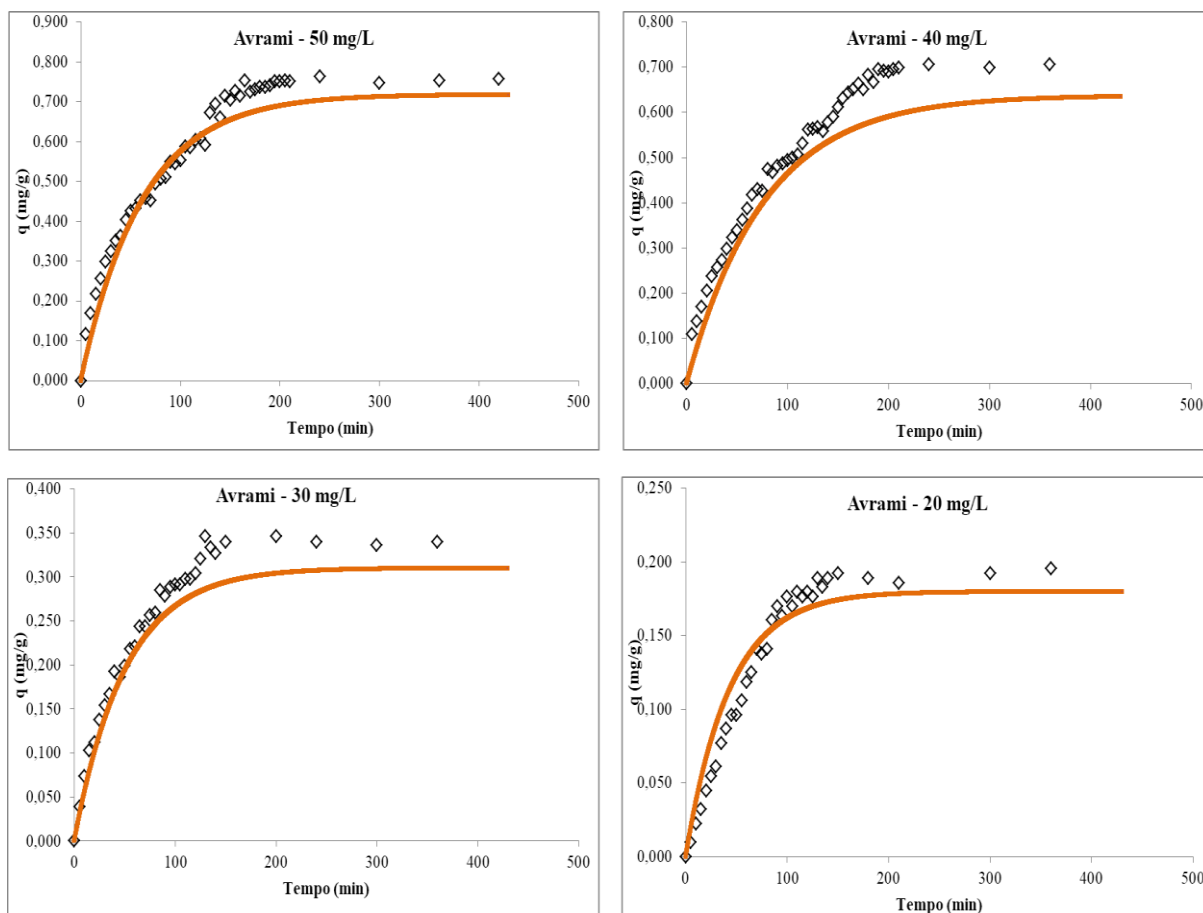
Modelos	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
Elovich				
q_{Exp} (mg/g)	0,750	0,696	0,333	0,189
q_{Calc} (mg/g)	0,7201	0,6351	0,3152	0,1769
α (mg/g.min)	0,0381	0,0304	0,0185	0,0077
β (mg/min)	5,0283	5,4212	10,3101	15,5254
R^2	0,9479	0,9403	0,9643	0,9309
R^2_{adj}	0,8360	0,8371	0,8525	0,8543
EMR (%)	8,8991	10,4210	9,1949	29,3349

Com os dados da Tabela 21, verifica-se que em todas concentrações obtêm-se ajustes relativamente bons, com coeficiente de correlação maior que 0,93. Verifica-se também que a medida que está diminuindo a concentração do adsorvato, a constante de dessorção (β) aumenta, indicando que está tendo menor afinidade.

5.5.6. Modelagem cinética de Avrami

Conforme item 5.5.2, a montagem dos ajustes do modelo de Avrami foram feitas utilizando a Tabela 18, que apresenta os dados experimentais do equilíbrio.

Figura 32. Ajustes do modelo de Avrami para o bagaço da cana-de-açúcar.



A Tabela 22 fornece os dados referentes a cada ajuste de Avrami.

Tabela 22. Dados referentes aos ajuste do modelo de Avrami.

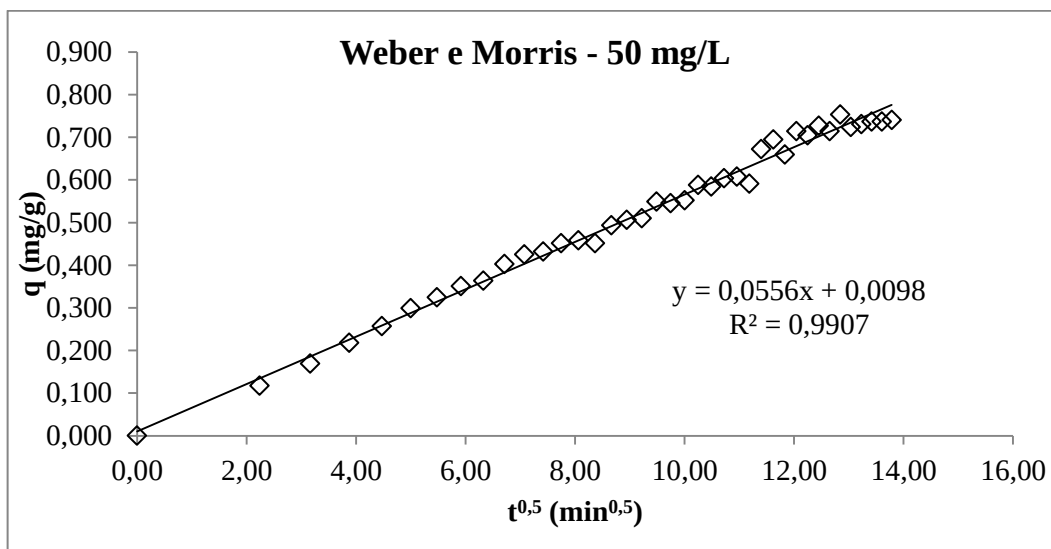
Modelos	Concentração inicial de fenol aquoso (mg/L)			
	50	40	30	20
Avrami				
q_{Exp} (mg/g)	0,750	0,696	0,333	0,189
q_{Calc} (mg/g)	0,6868	0,5835	0,2881	0,1707
q_{Av} (mg/g)	0,7177	0,6371	0,3099	0,1797
K_{Av} (1/min)	0,0179	0,0150	0,0207	0,0179
n_{Av}	0,8996	0,8680	0,9480	1,2863
R^2	0,9326	0,9475	0,9868	0,9862
R^2_{adj}	0,8611	0,9069	0,8934	0,8694
EMR (%)	9,1336	14,3542	10,1172	22,9365

Os ajustes de Avrami foram satisfatórios em todas concentrações avaliadas, tanto para região de cinética de adsorção quanto para a região da cinética de equilíbrio. Em relação a constante da taxa de adsorção de Avrami, pode-se notar que permaneceu próximo nas diferentes concentrações.

5.5.7. Modelagem cinética de Difusão Intrapartícula.

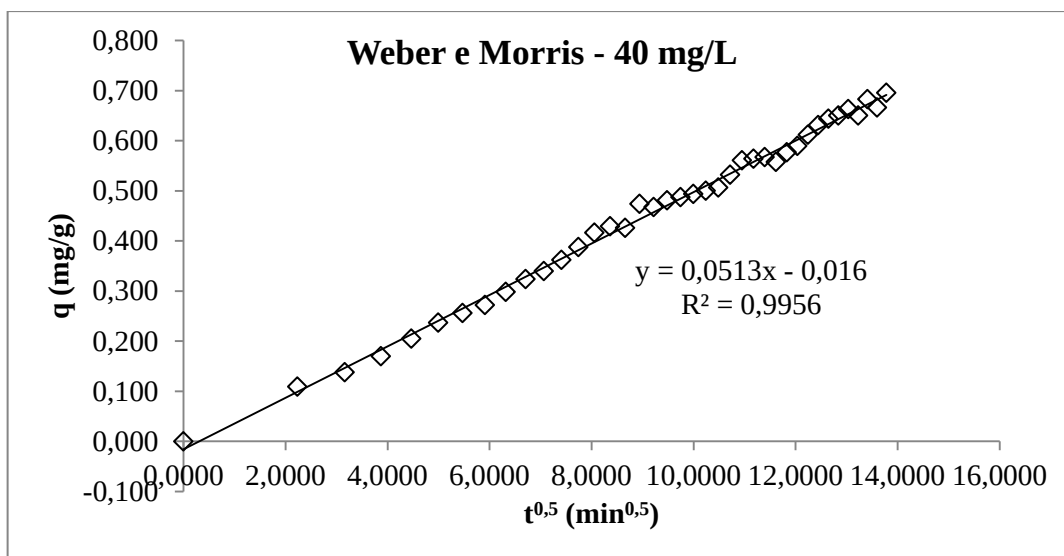
Neste modelo, o ajuste foi feito diretamente com a Equação 3.6, a qual descreve o comportamento da adsorção.

Figura 33. Modelo de Weber e Morris para concentração de 50 mg/L.



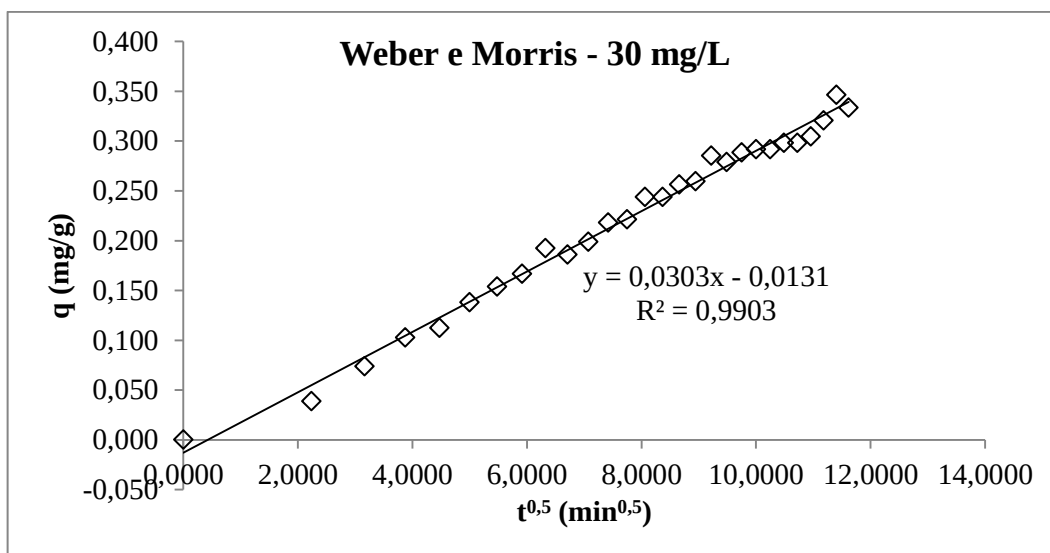
Analisando a Figura 33, pode-se concluir que o processo que está controlando a adsorção, nas condições de 50 mg/L, se dá por difusão intrafilme, cuja espessura da camada limite se dá pelo coeficiente linear da reta, $C = 0,008 \text{ (mg/g)}$.

Figura 34. Modelo de Weber e Morris para concentração de 40 mg/L.



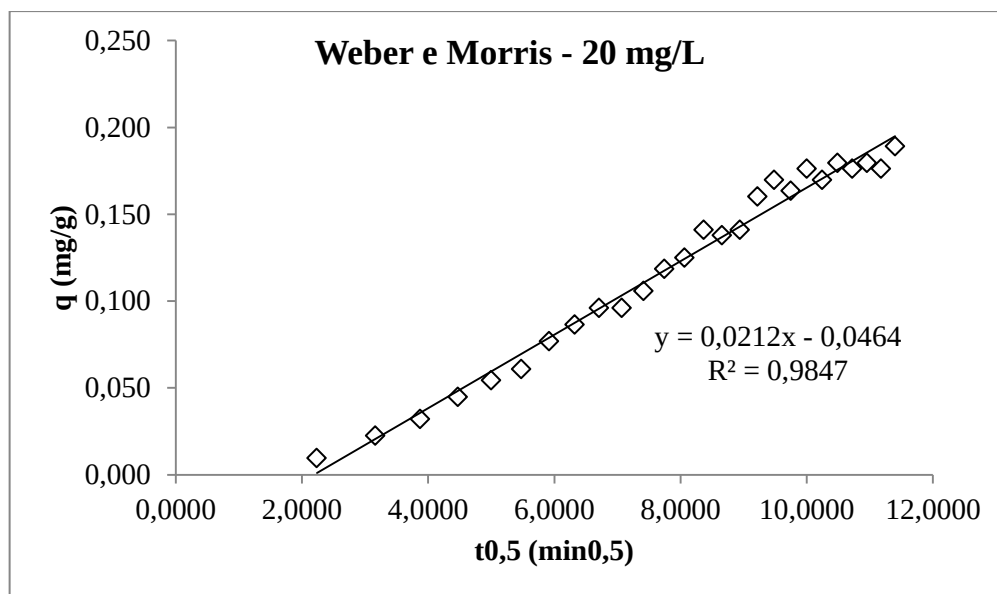
Na Figura 34, observa-se que o coeficiente de camada limite é negativo, ou seja, menor que zero. Logo, este apresenta difusão intraporo como etapa predominante no processo de adsorção.

Figura 35. Modelo de Weber e Morris para concentração de 30 mg/L.



Assim como na Figura 34, a Figura 35 apresenta mesmo comportamento, sendo a difusão intraporo a etapa que predomina na adsorção a 30 mg/L.

Figura 36. Modelo de Weber e Morris para concentração de 20 mg/L.

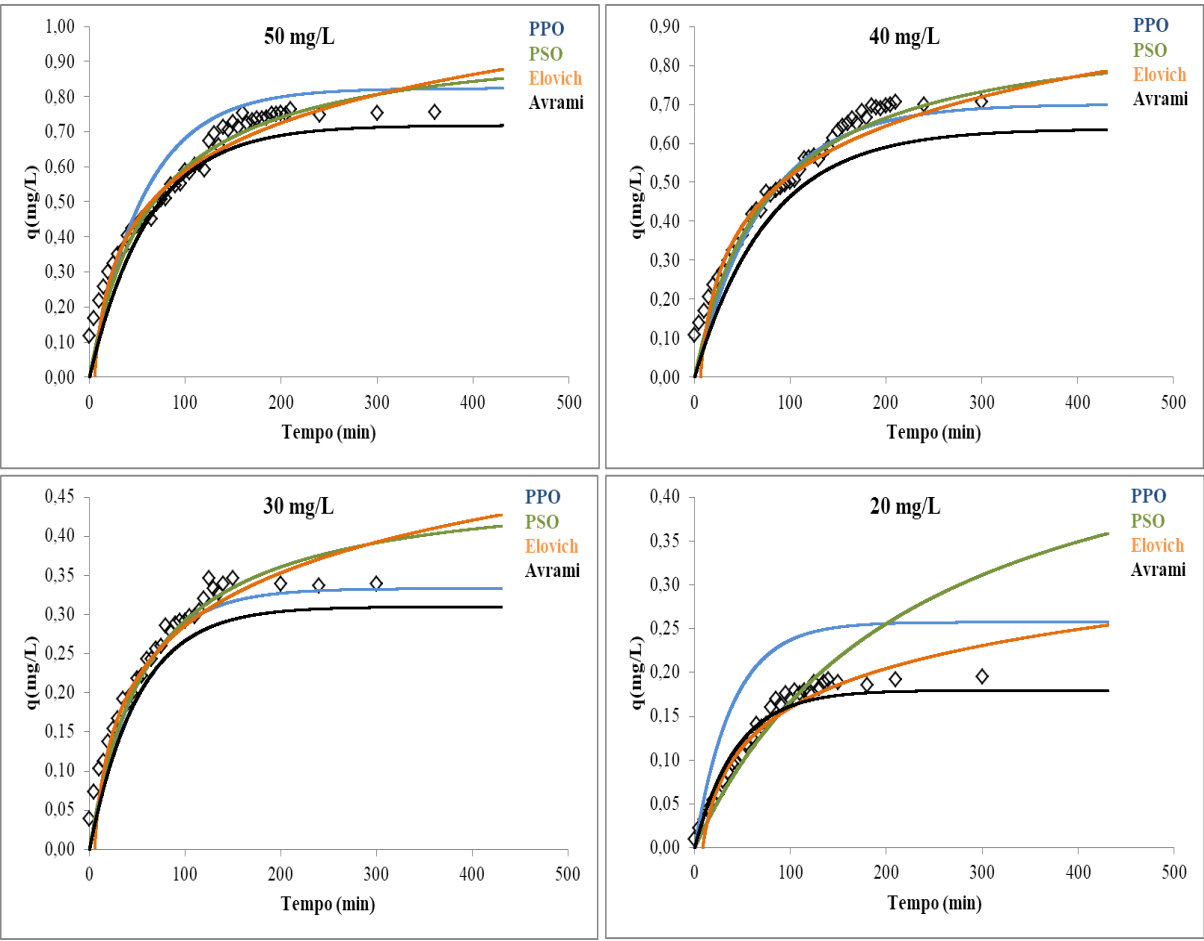


Da mesma maneira que os gráficos anteriores, para as concentrações de 30 e 40 mg/L, este apresenta que a etapa que predomina no processo de adsorção a 20 mg/L é o de difusão intraporo.

5.5.8. Comparação dos modelos cinéticos de adsorção para o carvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar

Os ajustes feitos em diferentes concentrações são apresentados na Figura 37, em que nota-se um melhor ajuste de Avrami para as concentrações de 50 e 20 mg/L, enquanto que nas concentrações de 40 e 30 mg/L, o melhor ajuste foi o de pseudo-primeira ordem, predizendo com eficiência os pontos no equilíbrio do processo de adsorção.

Figura 37. Comparação dos modelos ajustados para o carvão obtido do bagaço da cana-de-açúcar.



6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi avaliado o potencial de adsorção de fenol em meio aquoso com o uso de adsorventes produzidos através da carbonização da casca e do bagaço da cana-de-açúcar.

Para o carvão obtido da casca da cana-de-açúcar, os resultados foram de 34%, bem abaixo do carvão produzido comercialmente. Os ajustes cinéticos para o processo de adsorção foram bons, demonstrando com fidelidade a concentração de equilíbrio. Na avaliação da casca, notou-se um menor desprendimento de cor nas soluções finais, o que justifica os pontos experimentais menos dispersos, sendo possível fazer os ajustes de isothermas e cálculo de parâmetros termodinâmicos.

O carvão obtido a partir do bagaço da cana-de-açúcar, resultou em 39% de rendimento na remoção de fenol em solução aquosa. Os ajustes cinéticos foram, no geral, bons para todos os modelos. O bagaço, em todas análises teve interferência de cor desprendida do material, quando em concentrações menores de fenol a cor variava os dados experimentais, mesmo sendo feita análise de branco dos experimentos. O cálculo das isothermas e dos parâmetros termodinâmicos não foi possível ser feito ajuste, pois a interferência da cor mascarou o resultado obtido, não tendo confiabilidade nem ajuste significativo.

Através dos testes realizados, foi possível concluir que para as condições avaliadas de processo neste trabalho, os carvões obtidos da casca e do bagaço da cana-de-açúcar não foram eficientes na remoção de fenol em meio aquoso, quando comparados a outros resíduos agroindustriais.

Como perspectivas futuras, seria interessante avaliar os mesmos adsorventes utilizando frente ao rendimento na adsorção de fenol para cada amostra do planejamento experimental, fazendo assim uma varredura mais ampla do processo.

REFERÊNCIAS

- ABNT. Resíduos Sólidos - Classificação. **Segunda edição**, [s. l.], p. 77, 2004.
Disponível em:
<http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf>
- AGUIAR, C. M.; LUCENA, S. L. Produção de celulases por *Aspergillus niger* e cinética da desativação celulásica. **Acta Scientiarum. Technology**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 385–391, 2011. Disponível em:
<<http://periodicos.uem.br/ojs/index.php/ActaSciTechnol/article/view/10204>>
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 143, n. 1–2, p. 48–67, 2008.
- AQUINO, F. M. **ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**. [s. l.], p. 39, 2015.
- ARAMPATZIDOU, A. C.; DELIYANNI, E. A. Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 466, p. 101–112, 2016. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.003>>
- BARBOSA, C. S. et al. REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DO AGUAPÉ (*Eichhornia crassipes*): ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 447–453, 2014.
- BLANCO, S. F. M. M. **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**. [s. l.], 2001.

BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors. Physical Adsorption. **Princeton University Press**, [s. l.], v. 1, p. 528, 1943.

CARDOSO, N. F. **Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente**. [s. l.], p. 42, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. [s. l.], p. 101, 2003.

DĄBROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, [s. l.], p. 60, 2007.

DIAS, P. dos S. **Caracterização Dos Carvões Ativados Obtidos a Partir Da Casca Do Cupuaçu E Do Caroço Do Pequi E Avaliação Do Processo De Adsorção De Azul De Metileno Em Meio Aquoso**. [s. l.], p. 103, 2013.

ESQUEDO, V. M. et al. **Tartrazina Por Uma Esponja Megaporosa De**. [s. l.], 2009.

FAO. **FAOSTAT**. 2016. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

FONSECA, A. C. C. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO COMO PRECURSOR BORRA DE CAFÉ E SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE FENOL**. 2013. [s. l.], 2013.

GAO, X. et al. Effective adsorption of phenolic compound from aqueous solutions on activated semi coke. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 102, n.

August 2016, p. 142–150, 2017. Disponível em:
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2016.11.023>>

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

ISABEL, C.; DANIEL, L. **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Activado**. [s. l.], 2009.

JUNIOR, O. F. C. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. [s. l.], p. 45–46, 2010.

LIMA, E. C. et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria . Wrong use of equilibrium constant in the Van ' t Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 273, p. 425–434, 2019. Disponível em:
<<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>>

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 263, n. 2, p. 542–547, 2003.

MACHADO, C. R. de A. **Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo**
Dissertação de Mestrado Carla Rênes de Alencar Machado Rio de Janeiro Carla Rênes de Alencar Machado Orientadoras : Juacyara Carb. [s. l.], 2010.

MASEL, R.I. **Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces**. Canada: John Wiley & Sons , Inc., 1996, p 112.

MORAIS, L. C.; CAMPANA FILHO, S. P. Carboximetilação de Polpas de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Caracterização dos Materiais Absorventes Obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 46–51, 1999.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. [s.l: s.n.].

NOGUEIRA, M. I. C. et al. Adsorção De Fenol E Nitrofenóis Em Solução Aquosa Usando Bagaço Da Casca De Coco Como Adsorvente. **Adsorption Journal Of The International Adsorption Society**, [s. l.], n. 1, p. 2–7, 2007.

NOURI, H.; OUEDERNI, A. Modeling of the Dynamics Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Olive Stones. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 254–261, 2013. Disponível em:
<<http://www.ijcea.org/index.php?m=content&c=index&a=show&catid=49&id=604>>

NUNES, A. dos S. Universidade Estadual Do Sudoeste Da Bahia- Uesb Centro De Ensino , Pesquisa E Extensão Socioambiental Programa De Pós-Graduação Em Ciências Ambientais Amendoim Visando a Aplicação Na Remoção De. [s. l.], 2014.

POTT, C. M. et al. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Estudos Avançados**, [s. l.], v. 31, n. 89, p. 271–283, 2017. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142017000100271&lng=pt&tlng=pt>

ROCHA, P. D.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. **Produção de adsorvente a partir de sabugo de milho para remoção de fenol em escala laboratorial e industrial**. [s. l.], n. June 2016, 2015.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. [s. l.], p. 93, 2008.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S. **Utilização do bagaço de cana de açúcar como biomassa adsorvente na adsorção de poluentes orgânicos**. [s. l.], v. 22, n. 1, p. 27–32, 2007.

SILVA, T. et al. Agregação de valor à resíduo agroindustrial: Remoção de fenol utilizando adsorvente preparado a partir de casca de amendoim. **Revista Materia**, [s. l.], v. 23, n. 1, 2018.

SOARES, M. S. et al. Utilização Do Bagaço De Cana-De-Açúcar Na Alimentação De Ruminantes. **Revista Eletrônica Nutritime**, [s. l.], v. 12, p. 3837–3855, 2015.

SOTOMAYOR, F. J.; CYCHOSZ, K. A.; THOMMES, M. Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption : Concepts and Case Studies. **Acc. Mater. Surf. Res.**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 34–50, 2018.

SRIHARI, V.; DAS, A. The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. **Desalination**, [s. l.], v. 225, n. 1–3, p. 220–234, 2008.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 272, n. 1–2, p. 89–104, 2006.

TROMBETA, N. de C.; CAIXETA FILHO, J. V. Potencial e Disponibilidade de Biomassa de Cana-de-açúcar na Região Centro-Sul do Brasil: indicadores agroindustriais. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, [s. l.], v. 55, n. 3, p. 479–496, 2017. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-20032017000300479&lng=pt&tlng=pt>

UMEBARA, T. **Microfiltração De Caldo De Cana : Caracterização Do Caldo Permeado E Retentado**. [s. l.], p. 100, 2010.

VAGHETTI, J. C. P. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes** Junho de 2009 Porto Alegre-RS. [s. l.], 2009.

YUAN, Z. **Sistema Para Pré – Tratamento De Bagaço De Cana-De-Açúcar Sistema Para Pré – Tratamento De Bagaço De Cana-De Açúcar**. [s. l.], p. 1–61, 2016.

ZHENG, H. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 143, n. 1–3, p. 117–123, 2008.

APÊNDICE 1

Figura 38. Modelo lisearizado para PPO - Casca.

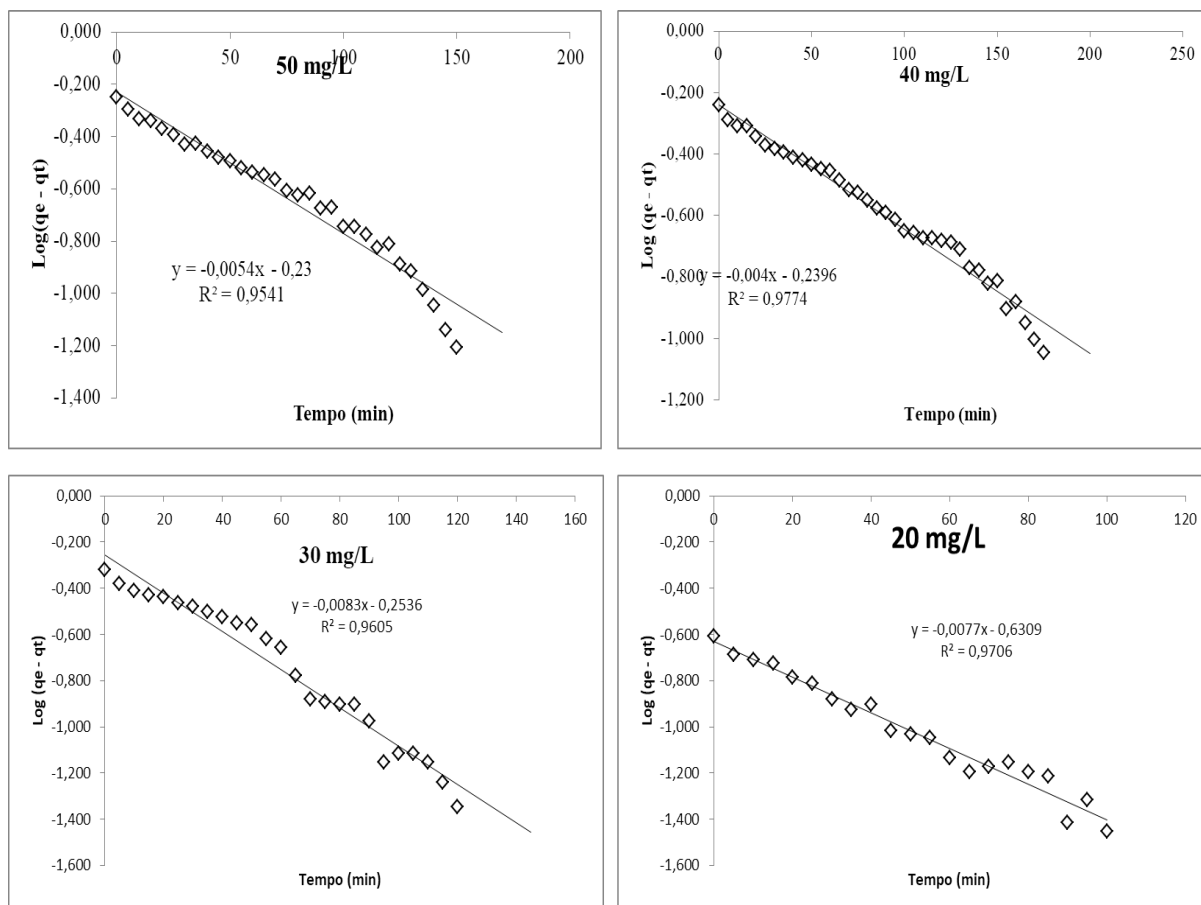


Figura 39. Modelo linearizado para PSO – Casca.

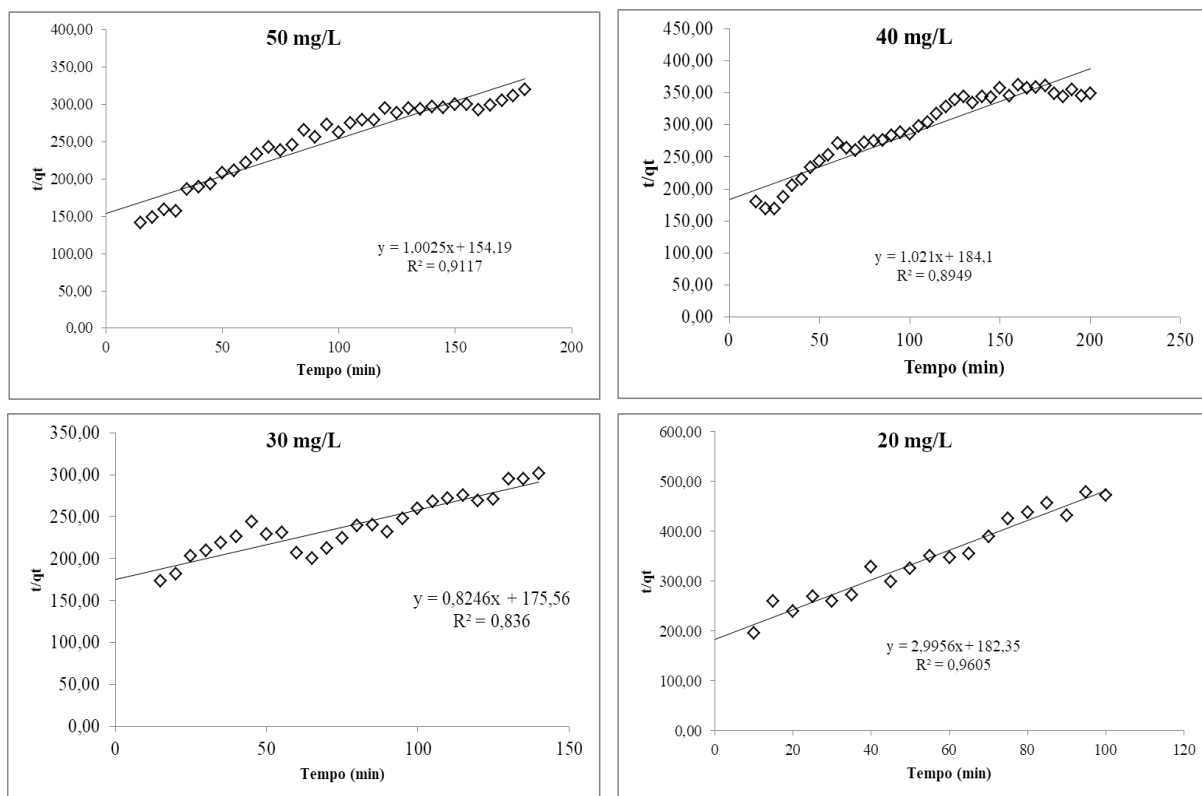


Figura 40. Modelo linearizado de Elovich - Casca.

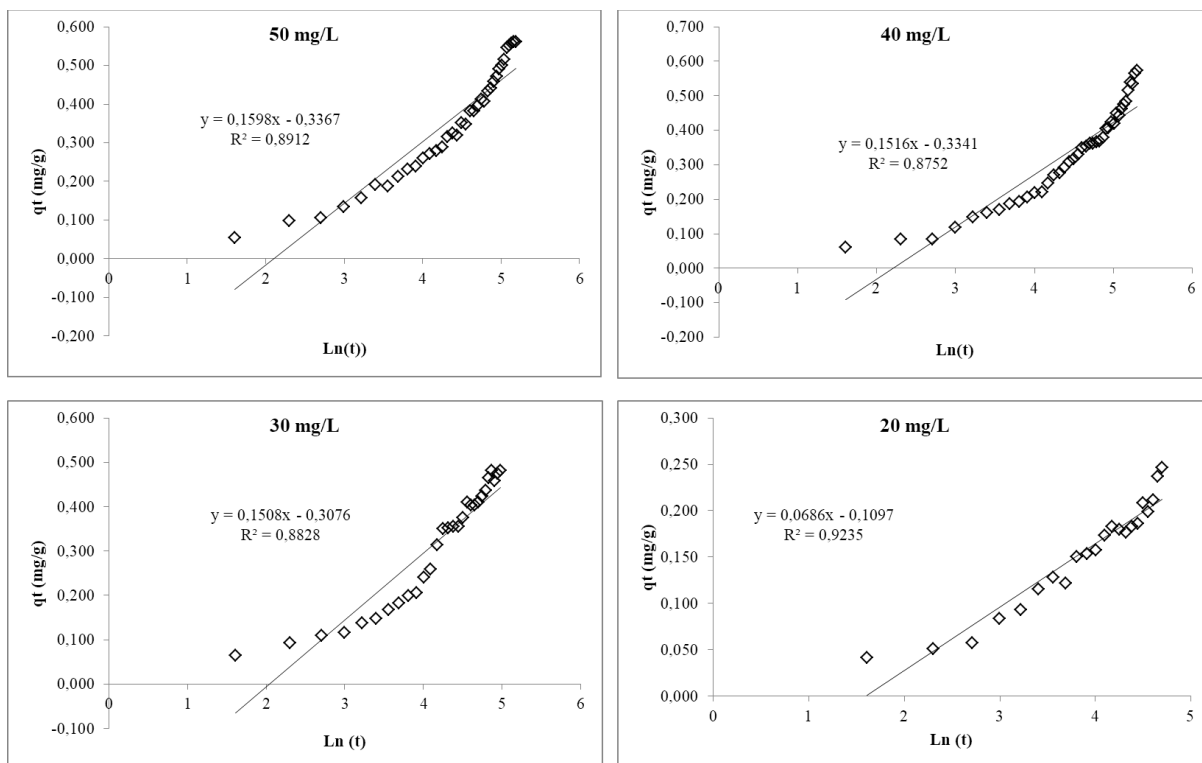


Figura 41. Modelo Avrami linearizado - Casca.

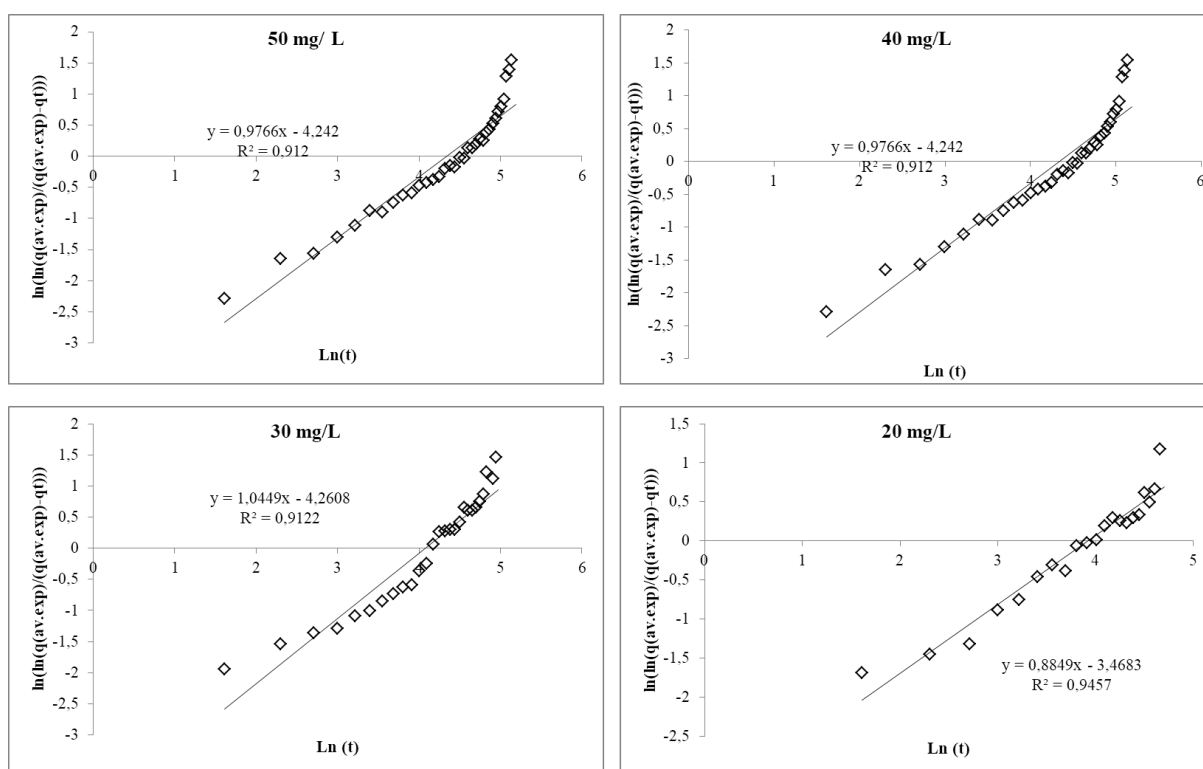


Figura 42. Modelo linearizado para PPO - Bagaço.

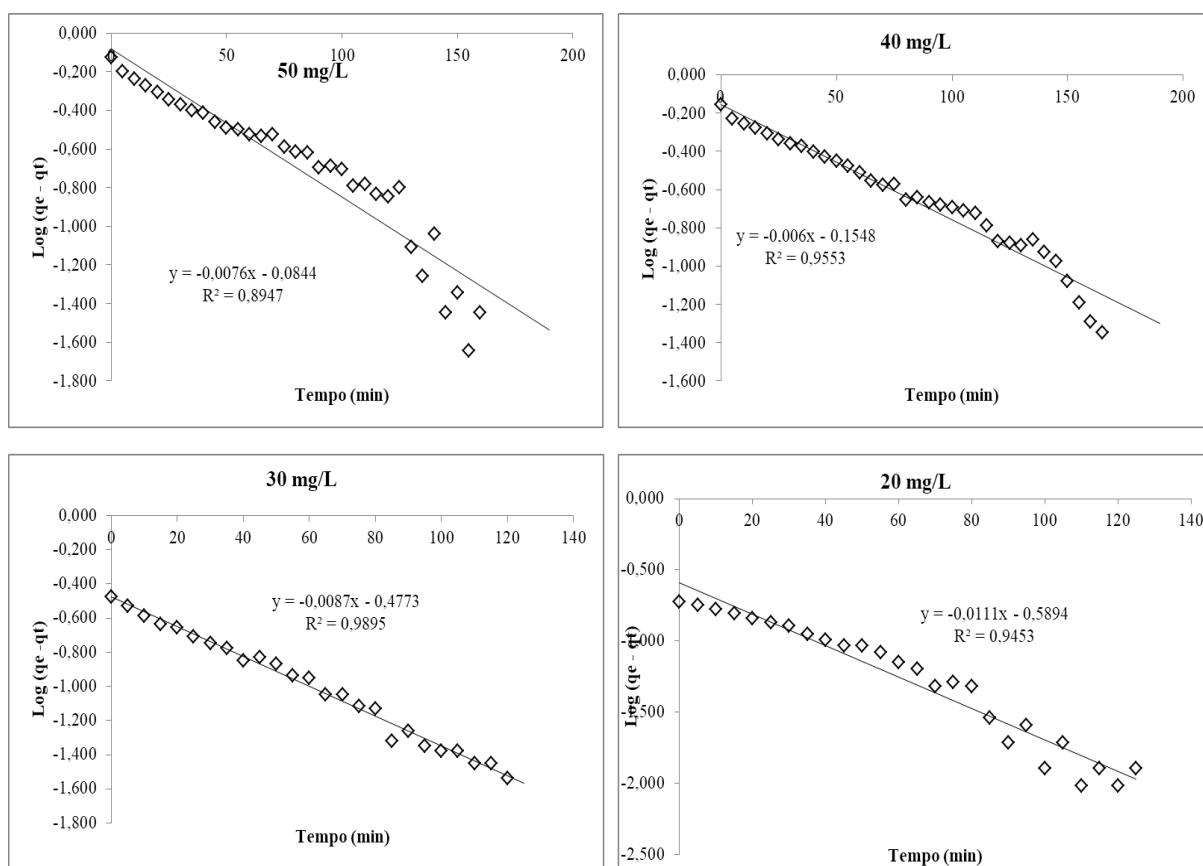


Figura 43. Modelo linearizado de PSO - Bagaço.

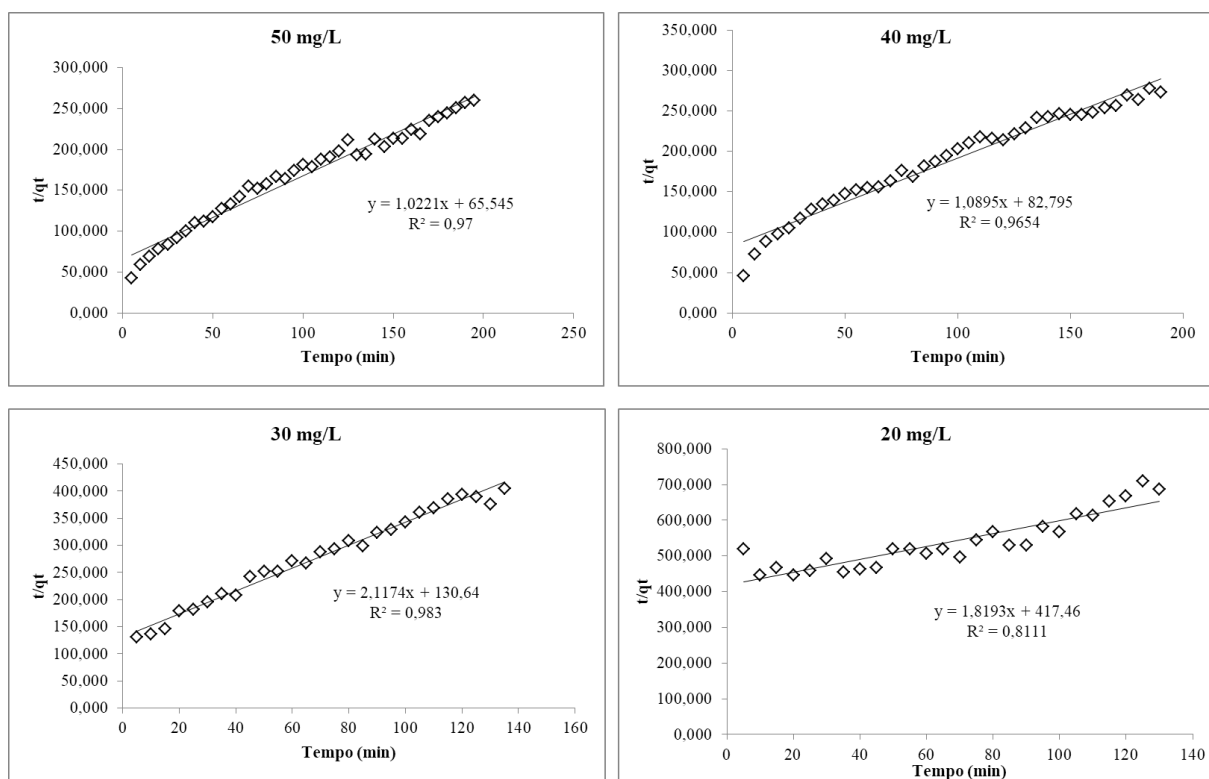


Figura 44. Modelos linearizados para Elovich - Bagaço.

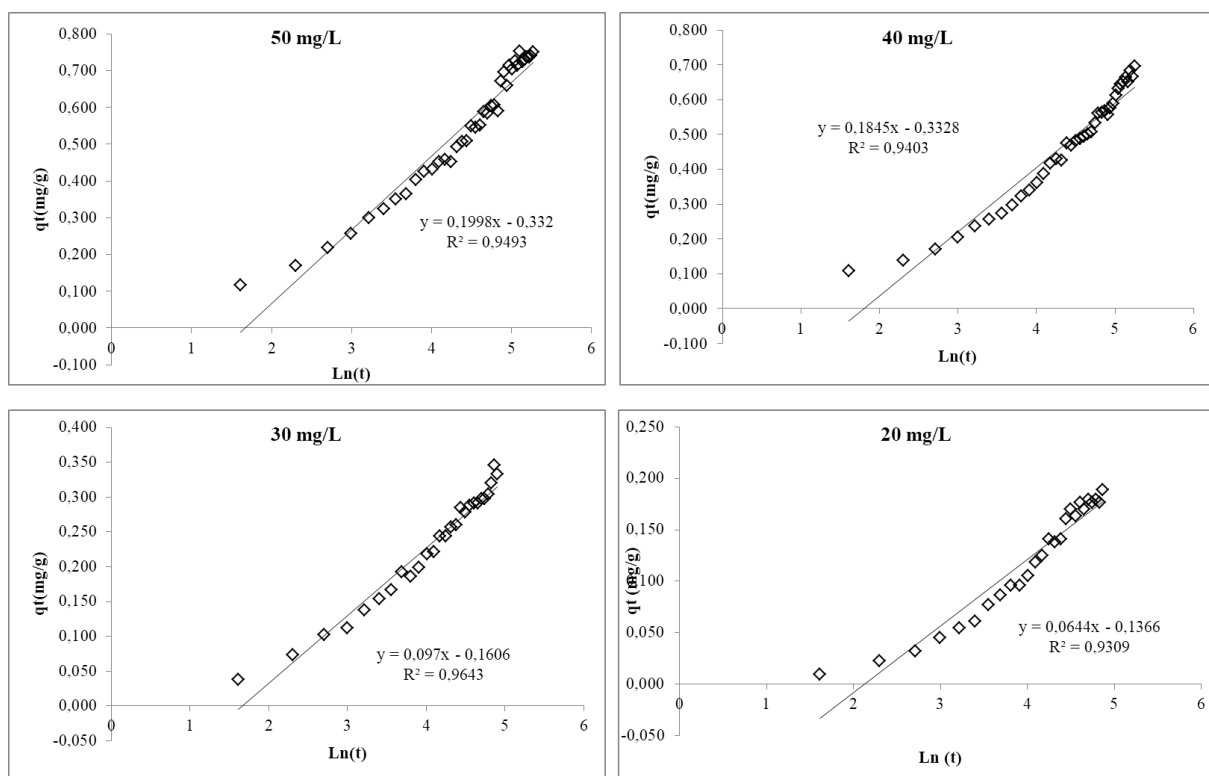


Figura 45. Modelo linearizados de Avrami - Bagaço.

