



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Michelly Freitas de Moraes Martins  
Engenheira de Alimentos

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO  
(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CARVÃO ATIVADO) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS: ELIMINAÇÃO DE FENOL**

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*

Goiânia  
2017

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR  
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES  
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico:     Dissertação     Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Michelly Freitas de Moraes Martins

Título do trabalho: Investigação do processo oxidativo avançado (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carvão ativado) no tratamento de efluentes industriais: eliminação de fenol

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Michelly Freitas de Moraes Martins  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

Prof. Gabriel Luis Castellani  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>  
Escola de Engenharia  
Engenharia de Alimentos

Data: 26 /11/ 2019

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;

---

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS  
DE TESES E  
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

**1. Identificação do material bibliográfico:**      **Dissertação**      **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação:**

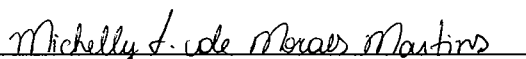
Nome completo do autor: MICHELLY FREITAS DE MORAES MARTINS

Título do trabalho: INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CARVÃO ATIVADO) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS: ELIMINAÇÃO DE FENOL

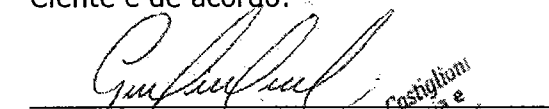
**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM      NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do(a) autor(a)<sup>2</sup>

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)<sup>2</sup>  
Prof. Gabriel dos Castilhos  
Escola de Agronomia e  
Engenharia de Alimentos

Data: 28 / 07 / 2017

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

<sup>2</sup>A assinatura deve ser escaneada.

Michelly Freitas de Moraes Martins

Engenheira de alimentos

**INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO  
(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CARVÃO ATIVADO) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS: ELIMINAÇÃO DE FENOL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, da Universidade Federal de Goiás, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Gabriel Luis Castiglioni

**Coorientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Tatianne Ferreira de Oliveira

Goiânia  
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Freitas de Moraes Martins, Michelly  
INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO  
(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CARVÃO ATIVADO) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
INDUSTRIAIS [manuscrito] : ELIMINAÇÃO DE FENOL / Michelly  
Freitas de Moraes Martins, Gabriel Luis Castiglioni, Tatianne Ferreira  
de Oliveira. - 2017.  
CII, 102 f.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Luis Castiglioni; co-orientador Dr.  
Tatianne Ferreira de Oliveira.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto  
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,  
Goiânia, 2017.  
Bibliografia. Apêndice.  
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de  
figuras, lista de tabelas.

1. Modelagem cinética. 2. Tert-butanol. 3. Acoplagem. 4. Adsorção.  
I. Luis Castiglioni, Gabriel. II. Ferreira de Oliveira, Tatianne. III. Luis  
Castiglioni, Gabriel, orient. IV. Ferreira de Oliveira, Tatianne, co-orient.  
V. Título.

CDU 54



UFG

Universidade Federal de Goiás

Instituto de Química

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

Aos dias 30 (trinta) de junho do ano de 2017 (dois mil e dezessete), com início às 08:30 hs (oito horas e trinta minutos) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora, composta pelos seguintes doutores: Prof. Dr. Gabriel Luis Castiglioni, Profa. Dra. Tatianne Ferreira de Oliveira, Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski, Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá, sob a presidência do primeiro, para julgar a dissertação de Michelly Freitas de Moraes Martins intitulada: "INVESTIGAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CARVÃO ATIVADO) NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS: ELIMINAÇÃO DE FENOL" como requisito para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra a candidata para que a mesma fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, a candidata foi arguida pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Prof. Dr. Gabriel Luis Castiglioni: Gabriel L. Castiglioni  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Tatianne Ferreira de Oliveira: Tatianne  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Indianara Conceição Ostroski: Indianara C. Ostroski  
Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá: Fernando P. de Sá

A seguir, na presença do público e da candidata, o presidente da Banca Examinadora declarou que Michelly Freitas de Moraes Martins, candidata ao título de mestre em Engenharia Química foi: Aprovada (X); Reprovada ( ).

Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou a candidata e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Bruno Balduino Borges, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora.

Goiânia, 30 de junho de 2017.

Gabriel L. Castiglioni  
Prof. Dr. Gabriel Luis Castiglioni (UFG)

Tatianne  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Tatianne Ferreira de Oliveira (UFG)

Indianara C. Ostroski  
Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Indianara Conceição Ostroski (UFG)

Fernando P. de Sá  
Prof. Dr. Fernando Pereira de Sá (IFG)

Aos meus pais, Eurípedes Barsanulfo de  
Moraes e Elisângela Ferreira de Freitas e  
ao meu esposo Gabriel Martins Rincon.

*“O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos e seus atos. A maneira como você encara a vida é que faz toda a diferença. A vida muda quando você muda”.*

*(Luiz Fernando Veríssimo)*

## AGRADECIMENTOS

Meus eternos agradecimentos...

À Deus, por permitir que mais este objetivo fosse alcançado;

Aos meus pais, que são os meus maiores exemplos de vida e que tantas vezes abriram mão dos seus sonhos em função dos meus. Sem vocês nada disso seria possível;

Ao meu esposo Gabriel Martins, pelo incentivo, companheirismo, amor e compreensão;

Ao meu irmão Marcelo Freitas, pela confiança e que sempre apostou no meu sucesso;

Aos amigos que fiz na pós-graduação, Mayara, Jéssica, Letícia, André, Maria Eugênia, Carolina Leandra, Kamilla, Marcos Flávio e em especial Maria Carolina, que estivemos juntas nos altos e baixos que o mestrado proporcionou e, além disso se transformou em uma amiga do coração.

À Universidade Federal de Goiás que me proporcionou não só a graduação, mas agora o título de Mestre.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, pois muitos de vocês fizeram com que essa caminhada fosse cumprida com louvor, em especial o Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup> Paulo Sérgio, que muito me acolheu e me auxiliou nos métodos analíticos e permitiu que eu utilizasse o laboratório de sua responsabilidade, assim como o técnico Wesson, que também foi essencial para que este trabalho fosse concluído;

Ao Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Gabriel Luis Castiglioni, pela orientação, confiança e ensinamentos, juntamente com a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Tatianne Ferreira de Oliveira, pelo apoio essencial na co-orientação deste trabalho, ambos me dando força nos momentos em que pensei que não fosse conseguir;

À empresa FBC Fábrica Brasileira de Catalisadores, que nos forneceu o carvão ativado e possibilitou a execução deste trabalho;

Aos técnicos da Central analítica do instituto de Química, Rangel, Gustavo e Hugo, pelo auxílio na realização das análises;

À Faculdade de Ciências Químicas da Universidade de Salamanca na Espanha, pela parceria e realização da análise de Adsorção/ Dessorção de N<sub>2</sub>;

À FAPEG pela bolsa de estudos;

E a todos que de maneira direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

Tendo em vista a necessidade de tecnologias mais eficazes para eliminação de fenol em efluentes, objetivou-se com este trabalho avaliar a eficiência do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CA e o comportamento do adsorvente na acoplagem na eliminação de fenol. Para a determinação das características físicas do carvão ativado foram realizadas a análise textural por isothermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. No que tange à natureza química do carvão foram realizadas as técnicas de espectroscopia no infravermelho, análise elementar, método de Boehm e ponto de carga zero. Realizou-se as cinéticas de adsorção para a determinação da capacidade de adsorção, para cada um dos 11 ensaios, conforme o delineamento experimental 2<sup>3</sup> + 3 pontos centrais, em que foram variados o pH, a temperatura e a quantidade de carvão ativado. Os dados experimentais obtidos nas cinéticas de adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, sendo o pseudo-segunda ordem o que melhor representou o processo de adsorção de todos os ensaios. Realizou-se então experimentos para a obtenção das isothermas de adsorção (15, 30 e 45°C) e os valores foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. Todas tiveram uma melhor adequação dos dados ao modelo de Freundlich. Para os tratamentos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA utilizou-se um delineamento fatorial 2<sup>2</sup> + 3 pontos centrais, variando pH e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a resposta quantificada pela taxa de remoção de fenol. Para ambos os tratamentos o pH mostrou efeito negativo sobre a taxa de eliminação e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou efeito positivo. Os melhores ensaios para os processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA foram os pontos centrais (pH 7 e 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), obtiveram taxas de eliminação de fenol de 89% e 94,16%, respectivamente. Com a presença de um inibidor de radicais livres (tert-butanol) foi calculada a contribuição cinética dos radicais hidroxila, mostrando que 77,64% da eliminação de fenol no tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA foi ocasionado pela ação dos radicais hidroxila. O processo de acoplagem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA se mostrou aceitável, apresentando uma taxa de remoção maior que para o processo de adsorção sozinho com o tempo de remoção bem menor.

**Palavras-chaves:** modelagem cinética, tert-butanol, acoplagem, adsorção.

## ABSTRACT

Due to the need for more efficient technologies for the phenol elimination in effluents, the objective of this study was to evaluate the efficiency of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/AC process and the adsorbent behavior in the coupling to eliminate phenol. For a determination of the physical characteristics of the activated carbon, a textural analysis was carried out for isotherms of adsorption and desorption of N<sub>2</sub> at 77 K, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis. Regarding the chemical nature of the coal were carried out as techniques of infrared spectroscopy, elemental analysis, Boehm method and zero load point. Adsorption kinetics were used to determine the adsorption capacity, for each of the 11 tests, according to the experimental design 2<sup>3</sup> + 3 central points, where the pH, temperature and the quantity of carbon activated varied. The experimental data obtained in adsorption kinetics were adjusted to the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion, with pseudo-second order being the best represent the adsorption process of all the tests. Adsorption isotherms (15, 30 and 45°C) were then adjusted, adjusting the values to the Langmuir and Freundlich models. All feared a better fit of the data to the Freundlich model. For the treatments H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/AC a factorial design 2<sup>2</sup> + 3 central points was used, varying pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and quantified response by rate of phenol removal. For both treatments the pH showed a negative release on elimination rate and a concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> showed positive effect. The best tests for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/AC processes were the central points (pH 7 and 20 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), with phenol elimination rates of 89% and 94.16%, respectively. With the presence of a free radical inhibitor (tert-butanol) the kinetic contribution of the hydroxyl radicals was calculated, showing that 77.64% of the phenol elimination in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/AC treatment was caused by their action. The H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/AC coupling process is acceptable, presenting a higher removal rate than the adsorption process with much shorter removal time.

**Keywords:** kinetics modeling, tert-butanol, coupling, adsorption

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do fenol.....	23
Figura 2. Termos básicos em adsorção.....	24
Figura 3. Tipos de isothermas, onde $q_e$ é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e $C_e$ é a concentração de equilíbrio. ....	28
Figura 4. Processos Oxidativos Avançados.....	33
Figura 5. Curva de calibração do Fenol, a 265 nm. ....	40
Figura 6. Esquema montado para a realização dos experimentos $H_2O_2/UV$ , $UV/H_2O_2/Carvão$ ativado e $UV/H_2O_2/Carvão$ ativado/ <i>tert</i> -butanol. ....	44
Figura 7. Ponto de Carga Zero do carvão ativado bruto. ....	47
Figura 8. Espectro na região do infravermelho do carvão ativado bruto. Experimento em pastilha de KBr.....	48
Figura 9. Espectro na região do infravermelho do carvão ativado pós-tratamento ( $H_2O_2/UV/carvão$ ativado - pH 7, 20 mmol $H_2O_2$ , 33W). Experimento em pastilha de KBr. ....	49
Figura 10. Isothermas de adsorção/ dessorção de $N_2$ a 77K do carvão Ativado.....	50
Figura 11. Isothermas de adsorção do tipo I ao tipo VI.....	51
Figura 12. Diferentes formas de histereses correspondem a diferentes geometrias de poros (classificação de Boer).....	51
Figura 13. Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado .....	52
Figura 14. Imagens de MEV com ampliação de 2000x dos carvões ativados (a) resultante do processo com $H_2O_2/UV$ e (b) bruto. ....	53
Figura 15. Imagens de MEV com ampliação de 1000x dos carvões ativados (a) resultante do processo com $H_2O_2/UV$ e (b) bruto. ....	54
Figura 16. Imagens de MEV com ampliação de 300x dos carvões ativados (a) resultante do processo com $H_2O_2/UV$ e (b) bruto .....	54
Figura 17. Perfil de TG e DTA do carvão ativado na presença de ar sintético. ....	55
Figura 18. Cinéticas de adsorção C1 (0,2g de CA; pH 3; 15°C), C2 (0,6g de CA; pH 3; 15°C), C3 (0,2g de CA; pH 11; 15°C), C3 (0,6g de CA; pH 11; 15°C), C4 (0,2g de CA; pH 3; 45°C),	

C5 (0,6g de CA; pH 3; 45°C), C6 (0,2g de CA; pH 11; 45°C), C7 (0,6g de CA; pH 11; 45°C), C8, C9 e C10 (0,4g de CA; pH 7; 30°C). .....	56
Figura 19. Influência do pH na adsorção de fenol por carvão ativado em meio aquoso, sendo C5 (0,2g de CA; pH 3; 45°C) e C7 (0,2g de CA; pH 11; 45°C). .....	59
Figura 20. Influência da temperatura na adsorção de fenol por carvão ativado em meio aquoso, sendo C5 (0,2g de CA; pH 3; 45°C) e C1 (0,2g de CA; pH 3; 15°C). .....	60
Figura 21. Diagrama de Pareto para as capacidades de adsorção do carvão ativado... 61	61
Figura 22. Superfície de resposta da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus massa de carvão ativado. ....	63
Figura 23. Curva de contorno da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus massa de carvão ativado. ....	63
Figura 24. Superfície de resposta da adsorção do Fenol considerando pH versus massa de carvão ativado. ....	64
Figura 25. Curva de contorno da adsorção do Fenol considerando pH versus massa de carvão ativado. ....	64
Figura 26. Superfície de resposta da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus pH. ....	65
Figura 27. Curva de contorno da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus pH.....	65
Figura 28. Modelos de cinética para remoção do fenol. Condições: Concentração inicial de fenol 200 mg/L, 0,6g de carvão ativado, 45°C e pH=11. ....	66
Figura 29. Isotermas de adsorção do fenol em meio aquoso, em 15, 30 e 45°C e pH 11. .....	69
Figura 30. Regressão não-linear dos dados experimentais da isoterma de adsorção a 30°C, pH 11 e 0,6 g de carvão ativado.....	72
Figura 31. Curva de calibração do fenol em pH 3.....	74
Figura 32. Curva de calibração do fenol em pH 7.....	74
Figura 33. Curva de calibração do fenol em pH 11.....	75
Figura 34. Cinéticas de oxidação: Ensaio 1 (10 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 3), Ensaio 2 (30 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 3), Ensaio 3 (10 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 11), Ensaio 4 (30 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 11), Ensaio 5, 6 e 7 (20 mmol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; pH 7). ....	76

Figura 35. Superfície de resposta do processo $H_2O_2/UV$ considerando o pH versus a concentração de $H_2O_2$ . .....	78
Figura 36. Curva de contorno do processo $H_2O_2/UV$ considerando o pH versus a concentração de $H_2O_2$ . .....	78
Figura 37. Concentração de fenol em função do tempo para o processo de acoplagem $H_2O_2/UV$ /carvão ativado: Ensaio 1 (10 mmol $H_2O_2$ ; pH 3), Ensaio 2 (30 mmol $H_2O_2$ ; pH 3), Ensaio 3 (10 mmol $H_2O_2$ ; pH 11), Ensaio 4 (30 mmol $H_2O_2$ ; pH 11), Ensaio 5, 6 e 7 (20 mmol $H_2O_2$ ; pH 7), todos na presença de 0,6 g de carvão ativado a 30 °C. ....	80
Figura 38. Superfície de resposta do processo $H_2O_2/UV$ /carvão ativado considerando o pH versus a concentração de $H_2O_2$ . .....	82
Figura 39. Curva de contorno do processo $H_2O_2/UV$ /carvão ativado considerando o pH versus a concentração de $H_2O_2$ . .....	82
Figura 40. Comparativo de taxa de eliminação de fenol entre $H_2O_2/UV$ /carvão ativado (pH 7, 20 mmol de $H_2O_2$ e 0,6 g de carvão ativado) e $H_2O_2/UV$ (pH 7 e 20 mmol de $H_2O_2$ ) .....	84
Figura 41. Comparativo entre as cinéticas dos processos $H_2O_2/UV$ /carvão ativado (pH 7, 20 mmol de $H_2O_2$ e 0,6g de carvão ativado), $H_2O_2/UV$ (pH 7 e 20 mmol de $H_2O_2$ ) e $H_2O_2/UV$ /carvão ativado/tert-butanol (pH 7, 20 mmol de $H_2O_2$ , 0,6 g de carvão ativado e 0,6g/L de tert-butanol). ....	85
Figura 42. Efeito no tert-butanol na remoção do Fenol. Condições experimentais: 0,6 g de carvão ativado, 33W, pH 7, [Fenol]=0,2 g/L, 30°C.....	87
Figura 43. Comparativo de taxa de eliminação de fenol entre $H_2O_2/UV$ /carvão ativado (pH 7, 20 mmol de $H_2O_2$ e 0,6 g de carvão ativado), $H_2O_2/UV$ (pH 7 e 20 mmol de $H_2O_2$ ), adsorção (pH 7 e 0,4 g de carvão ativado) e $H_2O_2/UV$ /carvão ativado/tert-butanol (pH 7, 20 mmol de $H_2O_2$ , 0,6 g de carvão ativado e 0,6 g/l de tert-butanol) .....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre adsorção física e adsorção química .....	25
Tabela 2. Valores utilizados no delineamento fatorial completo para três fatores. ....	41
Tabela 3. Valores codificados no delineamento fatorial completo para três fatores....	41
Tabela 4. Valores utilizados no delineamento fatorial completo para dois fatores. ....	42
Tabela 5. Valores codificados no delineamento fatorial completo para dois fatores. ...	42
Tabela 6. Análise elementar do carvão ativado bruto. ....	45
Tabela 7. Determinação da quantidade de grupos ácidos e básicos da superfície do carvão ativado. ....	46
Tabela 8. Características texturais e estrutura porosa do carvão ativado.....	52
Tabela 9. Capacidades de adsorção (mg/g) obtidas a partir das cinéticas de adsorção para cada um dos ensaios realizados. ....	57
Tabela 10. Coeficientes de regressão para as capacidades de adsorção dos 11 ensaios realizados com carvão ativado. ....	61
Tabela 11. ANOVA para as capacidades de adsorção dos 11 ensaios realizados com carvão ativado. ....	62
Tabela 12. Parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção de fenol, para o modelo pseudo-primeira ordem. ....	67
Tabela 13. Parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção de fenol, para o modelo - segunda ordem.....	67
Tabela 14. Parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção de fenol, para o modelo Difusão Intrapartícula.....	68
Tabela 15. Parâmetros obtidos com os modelos de isothermas de Langmuir e de Freundlich, para as isothermas de adsorção de 15, 30 e 45°C.....	70
Tabela 16. Parâmetros termodinâmicos para as isothermas de adsorção a 15, 30 e 45 °C: $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$ .....	72
Tabela 17. Taxas de remoção de Fenol para os ensaios realizados no tratamento $H_2O_2/UV$ .....	77
Tabela 18. Coeficientes de regressão para a taxa de eliminação, no processo de $H_2O_2/UV$ . ....	77

Tabela 19. Constantes cinéticas de primeira ordem e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os ensaios realizados no tratamento $H_2O_2/UV$ .....	79
Tabela 20. Taxas de remoção de fenol para os ensaios realizados no tratamento $H_2O_2/UV/carvão$ ativado.....	81
Tabela 21. Coeficientes de regressão para a resposta taxa de eliminação, no processo de $H_2O_2/UV/carvão$ ativado.....	81
Tabela 22. Constantes cinéticas de primeira ordem e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os ensaios realizados no tratamento $H_2O_2/UV/carvão$ ativado.....	83
Tabela 23. Contribuições cinéticas ( $\delta$ ) para os ensaios realizados no tratamento $H_2O_2/UV/carvão$ ativado.....	83
Tabela 24. Comparativo entre as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e taxas de eliminação dos processos $H_2O_2/UV$ , $H_2O_2/UV/carvão$ ativado e $H_2O_2/UV/carvão$ ativado/tert-butanol.....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Modelo de Brunauer, Emmelt, Teller
BJH	Modelo de Barret, Joynere, Halenda
PCZ	Ponto de Carga Zero
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LabMic	Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução
KBr	Brometo de Potássio
HCl	Ácido Clorídrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
rpm	Rotação por minuto
p	Nível de significância
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
UV	Ultravioleta
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de sódio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sódio
CA	Carvão ativado
OMS	Organização Mundial da Saúde
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Sulfito de Sódio

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  Fosfato de potássio monobásico

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Hidrogeno fosfato bissódico

pH Potencial hidrogeniônico

$\text{N}_2$  Nitrogênio

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
<b>2.1. Fenol</b>	<b>23</b>
<b>2.2. Adsorção</b>	<b>24</b>
2.2.1. <i>Cinéticas de adsorção</i>	25
2.2.1.1. <i>Cinéticas de pseudo-primeira ordem</i>	25
2.2.1.2. <i>Cinética de pseudo-segunda ordem</i>	26
2.2.1.3. <i>Difusão Intrapartícula</i>	27
2.2.2. <i>Isoterma de Adsorção</i>	27
2.2.2.1. <i>Isoterma de Langmuir</i>	29
2.2.2.2. <i>Isoterma de Freundlich</i>	30
2.2.3. <i>Parâmetros termodinâmicos</i>	30
2.2.4. <i>Carvão ativado</i>	31
<b>2.3. Processos Oxidativos Avançados</b>	<b>32</b>
2.3.1. <i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</i>	33
2.3.2. <i>Acoplagem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado</i>	34
2.3.3. <i>Modelagem cinética</i>	35
2.3.3.1. <i>Cálculo das constantes cinéticas para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</i>	35
2.3.3.2. <i>Cálculo das constantes cinéticas para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Carvão ativado</i>	36
2.3.3.3. <i>Cálculo das constantes cinéticas para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/Carvão ativado com inibidor de radicais livres e da contribuição cinética das reações radicalares</i>	36
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
<b>3.1. Caracterização do carvão ativado</b>	<b>37</b>
3.1.1. <i>Caracterização Química</i>	37
3.1.1.1. <i>Análise elementar</i>	37
3.1.1.2. <i>Método de Boehm</i>	37
3.1.1.3. <i>Determinação do Ponto De Carga Zero (PCZ)</i>	38
3.1.1.4. <i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i>	38
3.1.2. <i>Caracterização Física</i>	39
3.1.2.1. <i>Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></i>	39
3.1.2.2. <i>Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)</i>	39
3.1.2.3. <i>Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	39
<b>3.2. Análise do Adsorvato</b>	<b>40</b>
3.2.1. <i>Espectrofotometria</i>	40
3.2.2. <i>Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (CLAE)</i>	40
<b>3.3. Planejamento Experimental</b>	<b>41</b>
<b>3.4. Procedimento Experimental</b>	<b>42</b>
3.4.1. <i>Adsorção utilizando carvão ativado</i>	42
3.4.2. <i>UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	43
3.4.3. <i>Acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado</i>	44
3.4.4. <i>Acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado/tert-butanol</i>	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Caracterização do carvão ativado</b>	<b>45</b>
4.1.1. <i>Análise elementar (CHN)</i>	45
4.1.2. <i>Método de Boehm</i>	45

4.1.3.	<i>Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)</i> .....	46
4.1.4.	<i>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</i> .....	48
4.1.5.	<i>Análise textural por isotermas de adsorção/ dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	50
4.1.6.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	53
	Figura 16. Imagens de MEV com ampliação de 300x dos carvões ativados (a) resultante do processo com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV e (b) bruto .....	54
4.1.1.	<i>Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)</i> .....	54
<b>4.2.</b>	<b>Avaliação da Adsorção</b> .....	<b>55</b>
4.2.1.	<i>Cinéticas de adsorção</i> .....	56
4.2.2.	<i>Efeito da massa de adsorvente</i> .....	57
4.2.3.	<i>Efeito do pH</i> .....	57
4.2.4.	<i>Efeito da temperatura</i> .....	59
4.2.5.	<i>Análise estatística</i> .....	60
4.2.6.	<i>Modelagem cinética</i> .....	66
4.2.7.	<i>Isotermas de adsorção</i> .....	69
4.2.7.1.	<i>Parâmetros Termodinâmicos</i> .....	72
<b>4.3.</b>	<b>Avaliação do processo oxidativo avançado</b> .....	<b>73</b>
4.3.1.	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV</i> .....	75
4.3.1.1.	<i>Cinéticas de oxidação</i> .....	75
4.3.1.2.	<i>Análise estatística</i> .....	77
4.3.1.3.	<i>Modelagem matemática</i> .....	79
4.3.2.	<i>Acoplagem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado</i> .....	80
4.3.2.1.	<i>Cinéticas de adsorção</i> .....	80
4.3.2.2.	<i>Análise estatística</i> .....	81
4.3.2.3.	<i>Modelagem matemática</i> .....	82
4.3.3.	<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado/tert-butanol</i> .....	84
4.3.3.1.	<i>Modelagem matemática</i> .....	86
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>90</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A industrialização juntamente com o crescimento populacional reduziram os recursos hídricos limpos. As indústrias petroquímicas, de gaseificação e carbonização de carvão, farmacêuticas, os produtos químicos para preservação da madeira, plásticos, pesticidas, papéis e indústrias de celulose geram compostos fenólicos altamente tóxicos e carcinogênicos. As águas residuais contendo estes compostos são consideradas como problemas prioritários, uma vez que não são apenas cancerígenas, mas também podem causar mau gosto e odor (BEKER et al., 2010).

A Resolução nº430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), publicada em 13 de maio de 2011, complementou e alterou a Resolução 357/05 (CONAMA, 2005) e define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de fenóis totais, expresso em  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Os compostos fenólicos são muito prejudiciais para o ser humano e animais, mesmo em baixas concentrações e é considerado um dos principais poluentes nas águas residuais (IPEK; KABAY; YÜKSEL, 2017). A concentração permissível de conteúdos fenólicos em águas potáveis é de  $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  de acordo com a recomendação da Organização Mundial de Saúde (OMS). No Brasil, a Portaria nº 2914 da ANVISA, de 12 de dezembro de 2011, define padrões de qualidade para consumo humano, para pentaclorofenol no máximo  $9 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$  e 2,4,6 triclorofenol com no máximo  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água (CENTI et al., 2002).

Nas últimas três décadas, os esforços de pesquisa foram no desenvolvimento de tecnologias mais eficazes para remover poluentes orgânicos persistentes provenientes de águas residuais (MOREIRA et al., 2017).

Sendo assim, as rigorosas normas ambientais trouxeram tecnologias de remediação, por exemplo, tratamento biológico, oxidação, adsorção, entre outras, para remoção de fenol. Contudo, o processo de adsorção é uma das técnicas mais utilizadas para o

tratamento de água contaminada com poluentes orgânicos devido seu baixo custo operacional, facilidade de disponibilidade do adsorvente e alta eficiência (GUPTA et al., 2016).

Neste contexto, sabe-se também que os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são muito promissores para aplicação em água e solos contaminados, por serem eficientes. Os POA's podem também levar à formação de contaminantes menos poluentes, usualmente compostos orgânicos oxigenados e ácidos de baixo peso molecular, sendo aplicáveis ao tratamento de águas contaminadas com baixas concentrações de poluentes (PERA-TITUS et al., 2004).

Tendo em vista a necessidade de novas tecnologias mais eficazes para eliminação de fenol em efluentes e que praticamente não foram encontrados relatos da acoplagem de adsorção utilizando carvão ativado com o Processo Oxidativo Avançado, objetivou-se com este avaliar a eficiência do processo e o comportamento do adsorvente na acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado, na eliminação de fenol. Entre os objetivos específicos deste trabalho destacam-se:

(i) Caracterizar o carvão ativado fisicamente (pela análise termogravimétrica, área superficial e microscopia eletrônica de varredura) e quimicamente (pelo método de Boehm, ponto de carga zero, espectroscopia no infravermelho e análise elementar de CHN);

(ii) Avaliar os parâmetros (pH, massa de carvão ativado e temperatura) no processo de adsorção; Realizar as cinéticas de adsorção e definir as condições ótimas;

(iii) Avaliar os parâmetros (pH e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) no processo de POA (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV); Realizar as cinéticas de oxidação e definir as condições ótimas;

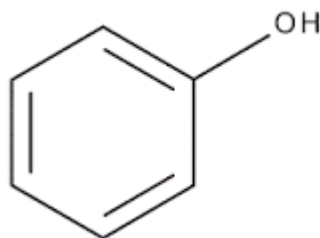
(iv) Realizar a acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado;

(v) Realizar a acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado na presença de tert-butanol, para avaliar a influência do mesmo nas reações radicalares.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Fenol

O Fenol ( $C_6H_6O$ ), representado pela Figura 1, é uma função orgânica caracterizada por uma hidroxila ligada a um anel aromático, pertencente à classe dos hidrocarbonetos aromáticos monossustituídos.



**Figura 1.** Estrutura molecular do fenol

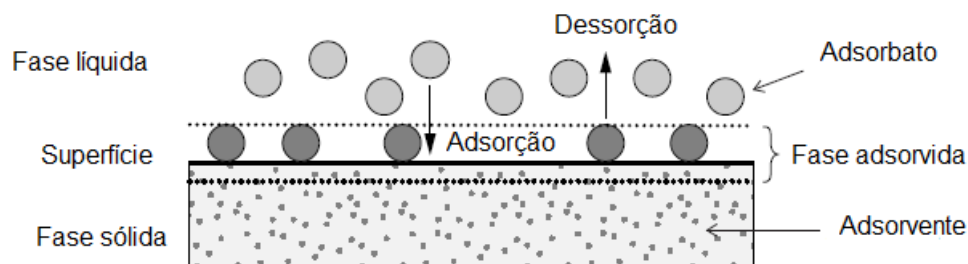
Apresenta-se no estado sólido, com aspecto cristalino e coloração ligeiramente rósea, é higroscópico, tóxico, com odor característico que pode ser detectado no ar a uma concentração de 0,04 ppm.

O fenol é uma matéria-prima industrial muito importante, presente nos efluentes de indústrias fabricantes de plásticos, corantes e em plantas de processamento térmico de carvão. Muitos destes fenóis altamente estáveis e tóxicos são carcinogênicos mesmo quando presentes em baixa concentração (EL et al., 2017).

Os compostos fenólicos são citotóxicos, mutagênicos, genotóxicos e potencialmente carcinogênicos e, por conseguinte, oferecem perigo para a saúde dos organismos vivos. A USEPA (Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos) também alistou o fenol como um dos 16 poluentes prioritários para a gestão ambiental (MICHAŁOWICZ; DUDA, 2007). Nos países em desenvolvimento, que acolhem mais de 50% da população mundial, onde tem uma infra-estrutura deficiente, uma política ambiental menos rígida, pequenas indústrias associadas à falta de implementação de políticas resultam na alta exposição de organismos vivos à elementos tóxicos (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016). Portanto, um sistema eficiente e um método de gestão ambiental dos fenóis é necessário.

## 2.2. Adsorção

O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico onde uma substância em fase gasosa ou líquida é transferida para a superfície de uma fase sólida, conforme Figura 2. As substâncias que se unem à superfície são chamadas de adsorvatos e a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente. Já a remoção das moléculas a partir da superfície do adsorvente é chamada de dessorção (GEADA; DUARTE, 2006).



**Figura 2.** Termos básicos em adsorção

Fonte: RUTHVEN (1984)

A migração das substâncias de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o fluido e a superfície do adsorvente. Geralmente, o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo, onde neste passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (LEAL, 2003).

Para determinar a eficiência dos processos são calculadas a taxa de eliminação (Eq. 1) e as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente (carvão ativado) (Eq. 2):

$$\% \text{Adsorção} = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (2)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorbente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) são a concentração inicial e final do adsorvato na fase líquida, respectivamente.  $V$  é o volume de solução (L) e  $M$  é a massa do material adsorvente utilizado (g).

De acordo com Schmal (2010), o processo de adsorção pode ser físico ou químico, conforme a Tabela 1:

**Tabela 1.** Comparação entre adsorção física e adsorção química

	FÍSICA	QUÍMICA
Tipos de forças	Van der Waals (Ligações fracas)	Ligações covalentes (ligações com compartilhamento de elétrons)
Calor de adsorção	10 – 40 kJ.mol <sup>-1</sup>	40 – 1000 kJ.mol <sup>-1</sup>
Espécie adsorbida	Conserva sua natureza	Sofre alterações, podendo dar origem a outras espécies
Número de camadas	Multicamadas	Monocamada
Processo de adsorção	Reversível e rápido	Geralmente irreversível

Fonte: SCHMAL (2010)

### 2.2.1. Cinéticas de adsorção

As cinéticas de adsorção podem ser avaliadas a partir da correlação de dados experimentais com equações teóricas. No entanto, é muitas vezes incorreto aplicar modelos cinéticos simples, como modelos de primeira ou segunda ordem, porque os fenômenos de transporte e as reações químicas são experimentalmente inseparáveis (HO; MCKAY, 1999).

As cinéticas de adsorção são descritas pelos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda ordem (HO; WASE; FORSTER, 1996) e de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato.

#### 2.2.1.1. Cinéticas de pseudo-primeira ordem

Pode-se determinar a velocidade de adsorção por uma equação de velocidade de pseudo-primeira ordem dada por Lagergren (1898) (Eq. 3). Esta expressão é utilizada para adsorção em sistema líquido-sólido em função da quantidade retida de adsorvato por unidade de adsorvente. Para Lagergren a velocidade de remoção do adsorvato ao

longo do tempo de contato é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios do sólido:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3)$$

Integrando esta equação e aplicando as condições de contorno  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , a solução da equação diferencial é dada por:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Na forma linear:

$$\log_{10}(q_e - q_t) = \log_{10} q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio;  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min);  $k_1$  é a constante cinética de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

A constante  $k_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$ .

#### 2.2.1.2. Cinética de pseudo-segunda ordem

Pode-se determinar a velocidade de adsorção por uma equação de velocidade de pseudo-segunda ordem dada por Ho, Wase e Forster (1996) (Eq. 6). Para este modelo a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. A Equação 6 representa este modelo:

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

Integrando esta equação e aplicando as condições de contorno  $q_t = 0$  em  $t = 0$  e  $q_t = q_t$  em  $t = t$ , a solução da equação diferencial é dada por:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{q_e k_2 (t+1)} \quad (7)$$

Na forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no equilíbrio;  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min);  $k_2$  é a constante cinética de segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

A partir da reta do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ , os valores das constantes  $k_2$  e  $q_e$  podem ser calculados.

A constante  $k_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h$  ( $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ), para  $t_0$ , como segue:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (9)$$

### 2.2.1.3. Difusão Intrapartícula

O processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos anteriormente e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser aplicado. Segundo Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia em função da raiz quadrada do tempo. Sendo assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_3$ ) pode ser definido pela seguinte equação:

$$q_t = k_3 t^{0,5} + c \quad (10)$$

Onde  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) no tempo  $t$  (min);  $k_3$  é a constante cinética de difusão intrapartícula ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$ ) e  $c$  é a constante relacionada com a espessura da camada de difusão interna ou externa ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

A partir da reta do gráfico de  $q_t$  versus  $t$ , os valores das constantes  $k_3$  e  $c$  podem ser calculados.

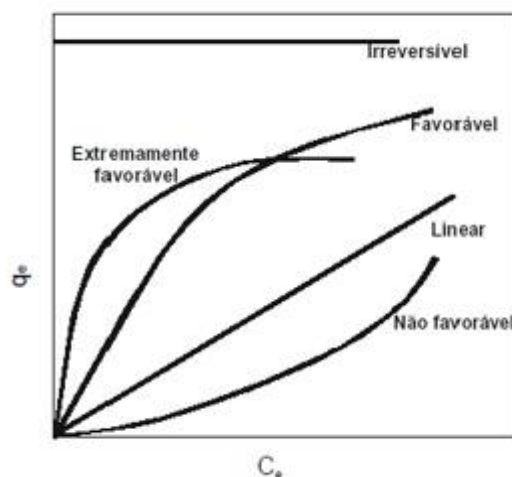
### 2.2.2. Isoterma de Adsorção

A maneira mais comumente utilizada para apresentação e avaliação de dados de adsorção consiste nas isotermas, onde a quantidade adsorvida é relacionada com a

concentração de equilíbrio do adsorvato, sendo possível através destas isotermas obter a capacidade máxima de adsorção.

As isotermas em batelada são obtidas a partir de um volume fixo da solução de adsorvato com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração de cada solução. O sistema permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração final de adsorvato. Com estes dados é possível construir o gráfico de  $q_e$  versus  $C_e$ . Na maioria dos casos, observam-se isotermas favoráveis de adsorção, principalmente para carvões ativados, cujos dados de equilíbrio são comumente ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich (AHMAD; HAMEED; AZIZ, 2007).

Algumas formas mais comuns de isotermas estão apresentadas na Figura 3, em que a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$ ) é dada em ppm e a quantidade de material retido ( $q_e$ ) é apresentada em mg/g.



**Figura 3.** Tipos de isotermas, onde  $q_e$  é a quantidade máxima de soluto retida no adsorvente no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio.

Fonte: McCABE et al. (2001)

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima para adsorção. As isotermas côncavas são chamadas de favorável e extremamente favorável, por adsorver quantidades relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorvato no fluido. A isoterma convexa é chamada de não favorável devido à sua baixa capacidade de remoção em baixas concentrações (McCABE; SMITH; HARRIOT,

2001). Sendo assim, os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, conforme a seguir:

### 2.2.2.1. *Isoterma de Langmuir*

Na construção do modelo da Isoterma de Langmuir, representado pela Equação 11, considera-se que os sítios de ligação são distribuídos homogeneamente na superfície do adsorvente. O modelo assume que não existe interação entre as moléculas do adsorvente. A representação matemática deste modelo tem dois parâmetros ajustáveis:  $q_{max}$  que representa a máxima capacidade de adsorção da monocamada e  $k$  que está relacionado com energia de adsorção.

A Equação 11 descreve matematicamente a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}kC_e}{1+kC_e} \quad (11)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) no equilíbrio;  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção da monocamada ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $k$  é o parâmetro de afinidade ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração da fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Na forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}k} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (12)$$

E desta equação pode-se obter os parâmetros de Langmuir  $q_{m\acute{a}x}$  e  $k$  pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

A constante de equilíbrio de Langmuir  $K_L$  (Eq. 13) pode ser obtida a partir da máxima capacidade de adsorção da monocamada,  $q_{m\acute{a}x}$ , que por sua vez, pode ser utilizada na determinação da entalpia de adsorção pela equação de Classius-Clapeyron (Eq. 14):

$$K_L = q_{m\acute{a}x}k \quad (13)$$

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (14)$$

Outra característica essencial da isoterma de Langmuir é a determinação da forma da curva isotérmica, indicada pelo fator de separação adimensional  $R_L$  (Eq. 15).

Para ser favorável ( $0 < R_L < 1$ ), não favorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1+kC_0} \quad (15)$$

Em que  $k$  é o parâmetro de afinidade e  $C_0$  é a maior concentração inicial utilizada.

#### 2.2.2.2. *Isoterma de Freundlich*

O modelo empírico de Freundlich (Eq. 16), para descrição das isotermas de adsorção, considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas, onde todos os sítios com a mesma energia são agrupados, sendo eles independentes e sem interação.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

Em que  $K_F$  é o coeficiente de adsorção de Freundlich ( $L \cdot g^{-1}$ ) e  $n$  a estimativa do parâmetro de ajuste (adimensional).

Quando o expoente  $1/n$  apresenta valor inferior a 1, a adsorção acontece de maneira favorável, indicando a tendência do soluto em migrar para o sólido. A Equação 16 pode ser linearizada, possibilitando que os parâmetros de Freundlich sejam determinados pelos coeficientes angular e linear da reta, conforme Equação 17:

$$\log_{10} q_e = \log_{10} k_F + n \log_{10} C_e \quad (17)$$

#### 2.2.3. *Parâmetros termodinâmicos*

A temperatura é um parâmetro importante e também pode ser utilizada para identificar o mecanismo predominante no processo de adsorção.

Para fazer esta análise é necessário dispor de dados de equilíbrio em diferentes temperaturas e obter as propriedades termodinâmicas:  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$ .

Para o cálculo da constante de equilíbrio de adsorção ( $k_d$ ) tem-se a Equação 18:

$$\ln k_d = q_e / C_e \quad (18)$$

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ ) no equilíbrio e  $C_e$  é a concentração da fase líquida no equilíbrio ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

Para o cálculo de  $\Delta G^\circ$  para as diferentes temperaturas tem-se a Equação 19:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln kd \quad (19)$$

Em que,  $\Delta G^\circ$  é a variação da energia de Gibbs ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ), R a constante universal dos gases ideais ( $\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e T a temperatura (K).

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção podem ser determinados a partir dos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas usando a equação de Van't Hoff (Eq. 20).

$$\ln kd = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (20)$$

Em que  $\Delta H^\circ$  é a variação de entalpia ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) e  $\Delta S^\circ$  é a variação de entropia ( $\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

Efetua-se uma regressão linear com os dados de  $\ln kd \times 1/T$ , obtendo-se uma reta ( $y = ax + b$ ), assim os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  são obtidos:

$$\Delta H^\circ = -a \cdot R \quad (21)$$

$$\Delta S^\circ = b \cdot R \quad (22)$$

Em que “a” é o coeficiente angular da reta, “b” é o coeficiente linear e R é a constante universal dos gases ideais.

#### 2.2.4. Carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma não gráfica, micro-cristalina e que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Após a ativação, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e, assim, sucessivamente (CLAUDINO, 2003).

A estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a  $300^\circ\text{C}$ . Por possuir uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e acessível para diversos adsorvatos, é que o carvão ativado é considerado o adsorvente mais importante (ROY, 1995).

Carvões ativados exibem uma forte capacidade de adsorção para compostos fenólicos. O seu uso sistemático no tratamento de águas residuais é devido à vários fatores: (a) tecnologia eficiente, (B) diminuição dos preços do tratamento da água através da reutilização do carvão ativado após a sua regeneração e (c) o uso de resíduos de materiais carbonáceos para a fabricação de carvão ativado (NAMANE; HELLAL, 2006).

A elevada utilização do carvão ativado é decorrente de sua alta área superficial e dos tamanhos das partículas, apresentando grande volume de micro e mesoporos. O carvão ativado proveniente de materiais residuais apresenta diversas vantagens, principalmente na diminuição de custos provenientes da disposição dos resíduos. Para a preparação do carvão ativado, há uma grande variedade de resíduos como: pó de madeira, endocarpo do coco, cana-de-açúcar, lodo e outros (SOARES, 2014).

Sabe-se que os carvões ativados apresentam superfícies heterogêneas. A heterogeneidade das superfícies advém de duas fontes conhecidas, a geométrica e a química. A heterogeneidade geométrica resulta das diferenças de tamanho e formato dos poros. A heterogeneidade química está relacionada com grupos funcionais diferentes, principalmente grupos de oxigênio localizados nas extremidades da estrutura (DABROWSKI et al., 2005).

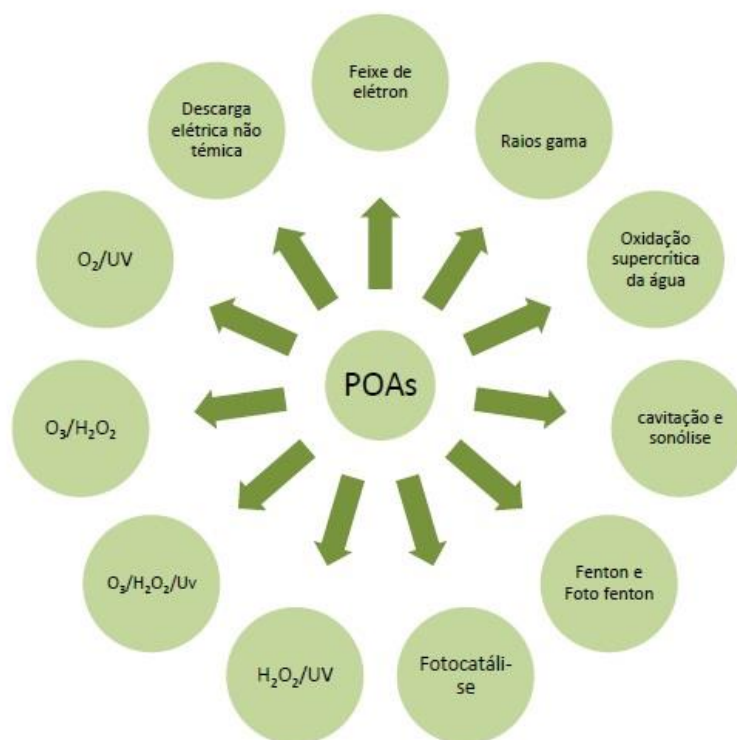
O procedimento tradicional para a obtenção de carvão ativado envolve basicamente duas etapas: (i) a carbonização do precursor em atmosfera inerte e (ii) processo de ativação do material carbonizado. A carbonização consiste no tratamento térmico do precursor, em atmosfera inerte, a uma temperatura acima de 200 °C. Nessa etapa, ocorre a eliminação de componentes voláteis e gases leves como CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, resultando em um material com uma estrutura porosa primária. Em seguida, o material carbonizado é submetido ao processo de ativação, utilizando reagentes oxidantes para o desenvolvimento da porosidade e de uma elevada área específica (AWORN; THIRAVETIAN; NAKBANPOTE, 2008).

### **2.3. Processos Oxidativos Avançados**

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são definidos como aqueles que são capazes de gerar radicais hidroxila em quantidades suficientes para oxidar as substâncias químicas presentes em efluentes. Estes processos podem ser heterogêneos ou homogêneos, e utilizar ou não a radiação UV. Esses processos são baseados na

geração de radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ), espécie altamente oxidante e não seletiva. Devido ao seu alto potencial de redução, ele é capaz de oxidar quase todos os compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e água, com constantes de velocidades da ordem de  $10^6 - 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , exceto alguns compostos orgânicos mais simples, tais como ácido acético, ácido maléico, ácido oxálico, acetona e derivados clorados como clorofórmio (ANDREOZZI; MAROTTA, 1999; (PERA-TITUS et al., 2004).

Os POA's mais conhecidos utilizam o ozônio ( $\text{O}_3$ ), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), reagentes de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e fotocatalise que utiliza dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) combinado com a luz UV e Oxigênio (ESPLUGAS et al., 2002), conforme Figura 4.



**Figura 4.** Processos Oxidativos Avançados

Fonte: Google imagens

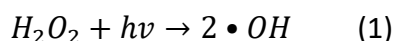
### 2.3.1. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A combinação de radiação ultravioleta e  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem grande potencial e pode ser aplicada para a conversão de diversos tipos de contaminantes (KRALIK et al., 2010). O processo  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  é eficiente no tratamento de efluentes contaminados com compostos como as nitrosaminas, alifáticos halogenados, aromáticos (benzeno, tolueno,

clorobenzeno, fenol, clorofenóis, dimetilftalato, entre outros), 2,4-dinitrotolueno, águas subterrâneas contaminadas com TCE (tricloroetileno), 1,1-DCA (1,1-dicloroetano), 1,1,1-TCA (1,1,1-tricloroetano) e químicos da indústria de papel (HUANG; SHU, 1995).

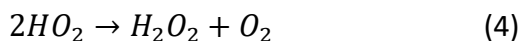
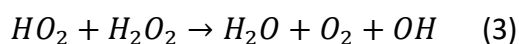
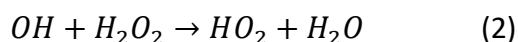
A fotoclivagem do peróxido de hidrogênio, pela ação da radiação, pode em algumas situações, levar à degradação parcial de compostos recalcitrantes em elementos mais biodegradáveis, melhorando a eficiência de um posterior tratamento biológico (GOGATE; PANDIT, 2004).

A fotólise do  $H_2O_2$  é o caminho mais direto para a produção de radicais hidroxila. Em solução aquosa, o peróxido de hidrogênio se decompõe fotoquimicamente pela radiação UV principalmente em 253,7 nm através de reações em cadeia. O esquema mais aceito para essas reações é o de Harber-Willsattter:



Geralmente, utilizam-se na dissociação do peróxido de hidrogênio lâmpadas UV de vapor de mercúrio de baixa e média pressão, com emissão máxima em 254 nm, devido à absorção do  $H_2O_2$  ser no máximo de 253,7 nm. Recomenda-se estabelecer condições de fluxo turbulento para renovar continuamente a solução nas proximidades da fonte luminosa e garantir boa eficiência do espalhamento da radiação UV no meio líquido.

Sabe-se que com um aumento da concentração de  $H_2O_2$  há um aumento da taxa de degradação que pode ser explicado pela produção adicional de radicais OH. Porém com excesso de peróxido de hidrogênio e altas concentrações de OH, reações competitivas podem inibir a degradação. Os radicais OH são suscetíveis a recombinar-se ou reagir de acordo com as reações 2, 3, 4 e 5:

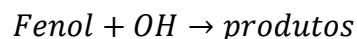
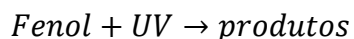


### 2.3.2. Acoplagem $H_2O_2$ /UV/carvão ativado

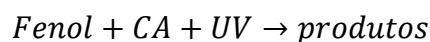
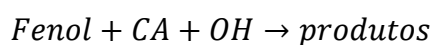
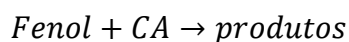
De acordo com Valdés e Zaror (2006), a degradação do fenol por processo oxidativo avançado na presença de carvão ativado resulta em uma combinação de

competências das reações homogênea e heterogênea: reação direta pela UV e reação indireta pela ação dos radicais hidroxila. As reações podem ocorrer na solução e na superfície do carvão ativado. Isso pode ser descrito por um mecanismo de reação simplificado:

Reações na fase homogênea:



Reações na fase heterogênea:



### 2.3.3. Modelagem cinética

A modelagem cinética considerando a contribuição de diferentes efeitos, como pH e concentração de peróxido de hidrogênio, foi realizada neste estudo. Reações podem ocorrer no líquido ou na superfície do carvão. Assim, a cinética de degradação do fenol para este processo pode ser facilmente obtida. Neste estudo, o modelo simplificado foi baseado na soma dos efeitos previamente descritos de acordo com Valdés e Zaror (2006), este foi usado para estimar a contribuição cinética da degradação do fenol.

Para calcular as constantes cinéticas de primeira ordem foram feitas algumas considerações, dentre elas: A produção constante de radical livre durante o processo, sendo assim a taxa de degradação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também é constante; Radiação UV completamente absorvida pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apenas por fotólise direta.

#### 2.3.3.1. Cálculo das constantes cinéticas para H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

De acordo com Valdés e Zaror (2006), a degradação direta ou indireta do Fenol pode ser expressa pela seguinte equação:

$$-\ln \frac{[Fenol]_{final}}{[Fenol]_{inicial}} = k_{homog\tilde{e}neo} \cdot t \quad (23)$$

Desta maneira, o  $k_{\text{homog\^eneo}}$  é o coeficiente angular da Eq. (23) e representa a constante cinética de primeira ordem para a taxa de reação, na ausência do carvão ativado.

### 2.3.3.2. Cálculo das constantes cinéticas para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Carvão ativado}$

Sendo assim,  $k_{\text{global}}$  representa a constante global da reação na fase heterogênea (na presença do carvão ativado) (Eq. 24) e homogênea:

$$-\ln \frac{[\text{Fenol}]_{\text{final}}}{[\text{Fenol}]_{\text{inicial}}} = k_{\text{global}} \cdot t \quad (24)$$

A determinação do  $k_{\text{global}}$  permite calcular a constante cinética da reação heterogênea ( $k_{\text{heterog\^eneo}}$ ) pela equação 25, o  $\delta_{\text{homog\^eneo}}$  e o  $\delta_{\text{heterog\^eneo}}$  conforme equações 26 e 27:

$$k_{\text{global}} = k_{\text{homog\^eneo}} + k_{\text{heterog\^eneo}} \quad (25)$$

$$\delta_{\text{homog\^eneo}} = \frac{k_{\text{homog\^eneo}}}{k_{\text{global}}} \cdot 100 \quad (26)$$

$$\delta_{\text{heterog\^eneo}} = \frac{k_{\text{heterog\^eneo}}}{k_{\text{global}}} \cdot 100 \quad (27)$$

### 2.3.3.3. Cálculo das constantes cinéticas para $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Carvão ativado}$ com inibidor de radicais livres e da contribuição cinética das reações radicalares

Para os experimentos com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Carvão ativado}/\text{tert-butanol}$ , as reações radicalares foram eliminadas e a equação pode ser simplificada por:

$$-\ln \frac{[\text{Fenol}]_{\text{final}}}{[\text{Fenol}]_{\text{inicial}}} = k_{\text{global obs}} \cdot t \quad (28)$$

Com a determinação do  $k_{\text{global}}$  e  $k_{\text{global obs}}$  pelas equações 25 e 28, respectivamente, é possível estimar a contribuição cinética das reações radicalares na degradação do Fenol ( $\delta_{\text{OH}^\circ}$ ), conforme equação 29:

$$\delta_{\text{OH}^\circ} = \frac{k_{\text{global}} - k_{\text{global obs}}}{k_{\text{global}}} \cdot 100 \quad (29)$$

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado foi doado pela Empresa FBC (Fábrica Brasileira de Catalisadores, Brasil) e é resultado da carbonização da fibra de coco. A caracterização do carvão ativado foi realizada por diferentes métodos descritos a seguir, sendo ela dividida em caracterização química e física.

##### 3.1.1. Caracterização Química

###### 3.1.1.1. Análise elementar

O carvão ativado foi analisado quanto ao teor mássico de C, H e N. Para realização das medidas de análises elementar, inicialmente foram pesados 3 mg da amostra (seca e finamente pulverizada). A amostra foi alocada em cápsulas de estanho e posteriormente submetidas à temperatura de 900°C sob fluxo contínuo de hélio e oxigênio em um equipamento FLASH 200 Organic Elemental Analyser da Thermo Scientific na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás - Goiânia. O sistema de detecção é do tipo TCD (detector de condutividade térmica) e a curva de calibração foi construída utilizando o padrão Sulfanilamida (P/N 338 25100).

###### 3.1.1.2. Método de Boehm

A caracterização foi realizada de acordo com o método de Boehm (BOEHM, 2002) que tem por objetivo identificar os grupos funcionais básicos e ácidos (Carboxílicos, lactônicos e fenólicos) da superfície do material por titulação. Foram utilizados 4 erlenmeyers com 0,2 g de carvão ativado e 50 mL de soluções diferentes,  $\text{NaHCO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>, NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. As soluções foram mantidas sob agitação constante de 200 rpm, por 24 h, a 30°C, em uma incubadora (TECNAL, modelo TE-4200). Após este período, as soluções de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH foram tituladas com HCl e a de HCl foi titulada com NaOH, também foi realizada a titulação dos brancos. A análise foi realizada em triplicata.

Os resultados são apresentados em mEq e foram calculados com a Equação 30, para os grupos ácidos.

$$mEq = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot N_b \cdot V_T}{V_{al}} \quad (30)$$

Em que  $V_b$  e  $V_{am}$  = volume da solução padrão de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);  $N_b$  = concentração da solução de HCl (0,1 Eq.L<sup>-1</sup>);  $V_T$  = volume da solução de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, usado na experiência de adsorção (mL);  $V_{al}$  = volume da alíquota do filtrado (mL);

Para calcular a quantidade de grupos básicos, utiliza-se a mesma equação (30), mas os termos dentro do parêntese são invertidos e substitui-se o HCl por NaOH. As quantidades de grupos ácidos (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) foram calculadas segundo as equações 31, 32 e 33:

$$G_C = V_{Bicarbonato\ de\ sódio} \quad (31)$$

$$G_L = V_{Carbonato\ de\ sódio} - V_{Bicarbonato\ de\ sódio} \quad (32)$$

$$G_F = V_{Hidróxido\ de\ sódio} - V_{Carbonato\ de\ sódio} \quad (33)$$

#### 3.1.1.3. Determinação do Ponto De Carga Zero (PCZ)

O PCZ pode ser definido como o pH do adsorvente no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas é nulo. A determinação do PCZ foi realizada seguindo o protocolo aplicado por Regabulto e Robles (2004). Foram utilizados 11 erlenmeyers (pHs 1,2,3,4,5,6,9,10,11, 12 e 13), cada um deles com 50 mL de NaCl a 0,01 mol.L<sup>-1</sup> e 0,15g de carvão ativado. Para se obter os pHs desejados, foram utilizados NaOH e HCl a 0,01 mol.L<sup>-1</sup> para o ajuste. As soluções foram mantidas sob agitação constante de 200 rpm, por 48 h, a 30°C, em uma incubadora (TECNAL, modelo TE-4200) e após este período os pHs das soluções foram lidos.

#### 3.1.1.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro (PERKINELMER, modelo Spectrum 400) na Central analítica – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás - Goiânia. As análises concentraram-se na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras de carvão ativado e KBr foram secas a 110 °C, por 24 h, e em seguida homogeneizadas.

A mistura, posteriormente, foi prensada e a pastilha resultante submetida a análises por espectroscopia de infravermelho do tipo transmissão.

### 3.1.2. *Caracterização Física*

#### 3.1.2.1. *Análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>*

As propriedades texturais do carvão ativado, como área superficial específica, área, volume e diâmetro médio de poros foram determinadas utilizando a Análise Textural por isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77,3 K. A análise foi realizada em um porosímetro (MICROMERITICS, modelo Gemini V2380) na Faculdade de Ciências Químicas da Universidade de Salamanca na Espanha. Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento “in situ” sob fluxo de N<sub>2</sub> e aquecimento a 90 °C com objetivo de remover umidade e/ou impurezas presentes na superfície das amostras. A área superficial específica (m<sup>2</sup>/g) e a área de microporos (m<sup>2</sup>/g) foram determinadas pelo método BET (Brauner, Emmet e Teller). Já o volume total de poros (cm<sup>3</sup>/g), volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g) e a distribuição dos tamanhos e diâmetro médio dos poros (Å) foram determinados pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda).

#### 3.1.2.2. *Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)*

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás - Goiânia utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), (JEOL, JSM – 6610), equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging com o objetivo de avaliar a morfologia dos carvões ativados.

#### 3.1.2.3. *Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)*

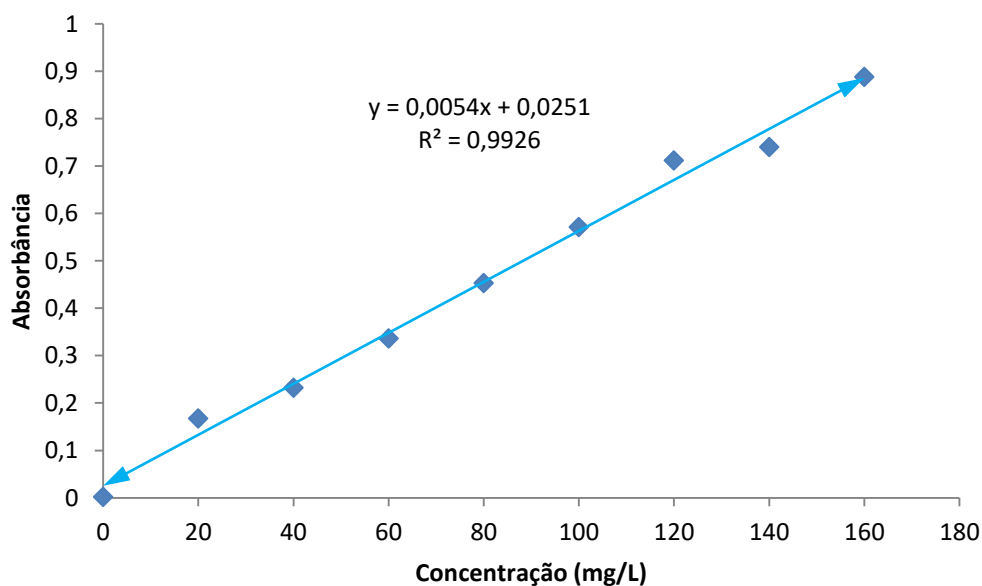
As curvas de TG e DTA foram obtidas, simultaneamente, utilizando um termoanalisador (SHIMADZU, modelo DTG 60/60H) na Central Analítica – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás – Goiânia no intervalo de 25 a 1000 °C, com rampa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, com fluxo de ar sintético e cadinhos de α-alumina.

### 3.2. Análise do Adsorvato

O fenol, obtido comercialmente (Dinâmica), foi identificado e quantificado após a aplicação dos tratamentos propostos para o efluente sintético comparando o efeito de degradação deste adsorvato pela adsorção utilizando carvão ativado, pela ação de POA's, sejam eles UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carvão ativado. Foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para os processos oxidativos avançados e espectrofotometria para a adsorção.

#### 3.2.1. Espectrofotometria

As amostras provenientes dos processos de adsorção foram analisadas por espectrofotômetro (FEMTO, modelo 700 plus) na região do ultravioleta, com  $\lambda = 265$  nm. Para encontrar este comprimento de onda foi realizada uma varredura espectral entre 250 e 300 nm, após encontrar o comprimento de onda de maior absorção, fez-se então a curva de calibração, conforme Figura 5.



**Figura 5.** Curva de calibração do Fenol, a 265 nm.

#### 3.2.2. Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (CLAE)

Para a determinação do Fenol foi utilizado um cromatógrafo (SHIMADZU, modelo LC 8A), usando um detector de arranjo de diodos (SHIMADZU, modelo SPD 20A), com o sistema em 265 nm, no modo isocrático e coluna C-18 (SGE, WAKOSIL) de fase reversa (5 $\mu$ m; 4,6mm x 250mm). A fase móvel consistiu em uma solução aquosa de 70% de

acetonitrila e 30% de água ultra pura, com vazão de alimentação de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e injeção manual de  $25 \mu\text{L}$  de amostra. O tempo de retenção do fenol foi 3,8 minutos.

### 3.3. Planejamento Experimental

Foi realizado um delineamento fatorial completo  $2^3$ , incluindo 3 repetições no ponto central, totalizando 11 ensaios, para o processo de adsorção, conforme Tabelas 2 e 3.

**Tabela 2.** Valores utilizados no delineamento fatorial completo para três fatores.

Variáveis	Código	-1	0	1
Massa carvão (g)	$x_1$	0,2	0,4	0,6
pH	$x_2$	3	7	11
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	$x_3$	15	30	45

**Tabela 3.** Valores codificados no delineamento fatorial completo para três fatores.

Ensaio	$x_1$	$x_2$	$x_3$
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

Para cada um dos processos de UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ /Carvão ativado foi realizado um delineamento fatorial completo  $2^2$ , incluindo 3 repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios em cada, conforme Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4.** Valores utilizados no delineamento fatorial completo para dois fatores.

Variáveis	Código	-1	0	1
pH	$x_1$	3	7	11
Concentração de $H_2O_2$ (mmol)	$x_2$	10	20	30

**Tabela 5.** Valores codificados no delineamento fatorial completo para dois fatores.

Ensaio	$x_1$	$x_2$
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A partir dos dados obtidos foram determinados os coeficientes de regressão e os valores-p, utilizando o programa Statistica 7.0, com os quais foi possível determinar quais fatores e interações foram significativas ao nível de 5% de significância.

### 3.4. Procedimento Experimental

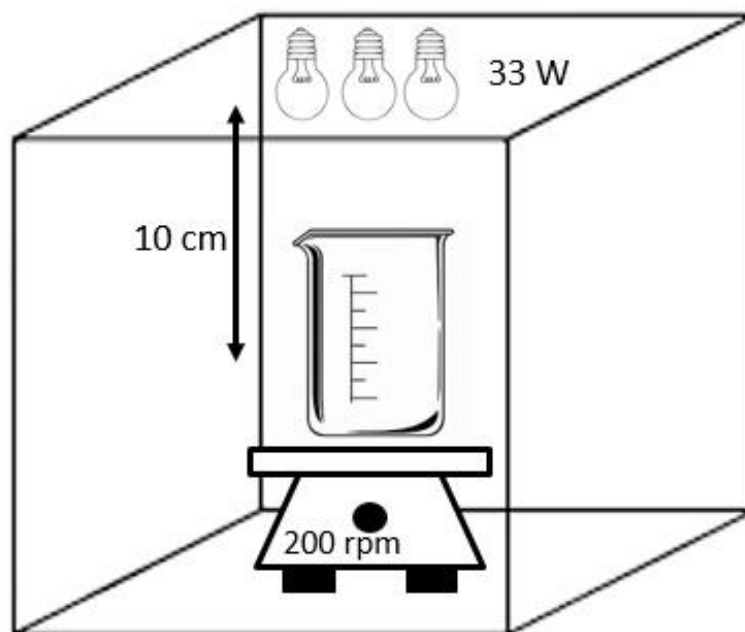
#### 3.4.1. Adsorção utilizando carvão ativado

Foram realizados 11 ensaios, conforme o delineamento experimental mostrado na Tabela 2, em que as amostras do carvão ativado foram colocadas em contato com 150 mL de solução tampão (para o pH 7 foi utilizado  $KH_2PO_4$  e NaOH, para o pH 7  $Na_2HPO_4$  e NaOH e para o pH 11 ácido cítrico e citrato de sódio) com  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  de Fenol, sob agitação constante de 200 rpm, por 24 h, em uma incubadora (TECNAL, modelo TE-4200). Foram coletadas alíquotas de 10 mL nos seguintes tempos: 0, 5, 15, 25, 35, 45, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240, 360, 1290, 1380 e 1440 minutos. Após cada coleta, as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo de  $25 \mu\text{m}$  e

submetidas à análise em um espectrofotômetro UV-visível (FEMTO, 700 plus) no comprimento de onda de  $\lambda = 265$  nm. Após as cinéticas e análise estatística, foi escolhida a condição (pH e massa de carvão ativado) que teve o melhor resultado para fazer então as isotermas. Foram realizadas três isotermas, (15°C, 30°C e 45°C), nas mesmas proporções de volumen e massa da cinéticas de adsorção, cada uma com dez concentrações iniciais de Fenol. As análises foram realizadas em triplicata.

#### 3.4.2. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Foram realizados 7 ensaios, em batelada, conforme o delineamento experimental mostrado na Tabela 5. Foi colocado em cada Erlenmeyer 150 mL de solução tampão (para o pH 7 foi utilizado KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH, para o pH 7 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> e NaOH e para o pH 11 ácido cítrico e citrato de sódio) com 0,2 g.L<sup>-1</sup> de Fenol, sob agitação constante de 200 rpm, em um agitador magnético (FISATOM, modelo 752), por 2 h, a uma temperatura constante de 30°C, e submetidos à radiação ultravioleta (UV-C) emitida por três lâmpadas com 11 W de potência cada uma, totalizando 33 W, situadas a 10 cm da superfície da solução, conforme mostrado na Figura 6. Foram coletadas alíquotas de 10 mL nos seguintes tempos: 0, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 80, 100 e 120 minutos. Após cada coleta, foram adicionados 5 mL de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) para cessar a reação de oxidação, as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo de 25  $\mu$ m e submetidas à análise em um cromatógrafo (SHIMADZU, modelo LC 8A), a 265 nm.



**Figura 6.** Esquema montado para a realização dos experimentos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Carvão ativado}$  e  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Carvão ativado}/\text{tert-butanol}$ .

Fonte: Elaborado pelo autor

### 3.4.3. Acoplagem $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Carvão ativado}$

Foram realizados 7 ensaios, conforme o delineamento experimental mostrado na Tabela 4. Foi colocado em cada erlenmeyer 150 mL de solução tampão (para o pH 7 foi utilizado  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{NaOH}$ , para o pH 7  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e  $\text{NaOH}$  e para o pH 11 ácido cítrico e citrato de sódio) com  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  de Fenol e 0,6 g de carvão ativado, sob agitação constante de 200 rpm, em um agitador magnético (FISATOM, modelo 752), por 2 h, a uma temperatura constante de  $30^\circ\text{C}$ , e submetidos à radiação ultravioleta (UV-C) emitida por três lâmpadas com 11 W de potência cada uma, totalizando 33 W, situadas a 10 cm da superfície da solução, conforme figura 6. Foram coletadas alíquotas de 10 mL nos seguintes tempos: 0, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 80, 100 e 120 minutos. Após cada coleta, foram adicionados 5 mL de sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) para cessar a reação de oxidação, as amostras foram filtradas com papel filtro qualitativo de  $25 \mu\text{m}$  e submetidas à análise em um cromatógrafo (SHIMADZU, modelo LC 8A), a 265 nm.

#### 3.4.4. Acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado/tert-butanol

O procedimento experimental foi realizado da mesma maneira que o processo de acoplagem UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Carvão ativado, com a adição do inibidor de radicais livres (tert-butanol), a concentração do inibidor foi 30 vezes maior que a concentração do Fenol, para verificar a influência do radical OH, conforme proposto por Patil e Gogate (2012).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização do carvão ativado

#### 4.1.1. Análise elementar (CHN)

O carvão ativado foi analisado quanto ao teor mássico de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio utilizando a técnica de análise elementar, cujos resultados estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Análise elementar do carvão ativado bruto.

Material	C (%)	H (%)	N (%)
Carvão ativado	75,3	0,6	0,7

A composição elementar do carvão ativado bruto, em termos de porcentagem de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio aproxima-se aos resultados encontrados na literatura, particularmente no que se refere à quantidade de Carbono. Ramos et al. (2009) também encontraram o C acima de 60% no carvão ativado produzido a partir do café, C: 66,98%, H: 3,53% e N: 1,9%. Assim como Barbosa et al. (2014), C: 68,77%, H: 2,07%, N: 3,50% no carvão ativado a partir do aguapé.

#### 4.1.2. Método de Boehm

Foram determinados os grupos funcionais ácidos e básicos da superfície do carvão ativado. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Determinação da quantidade de grupos ácidos e básicos da superfície do carvão ativado.

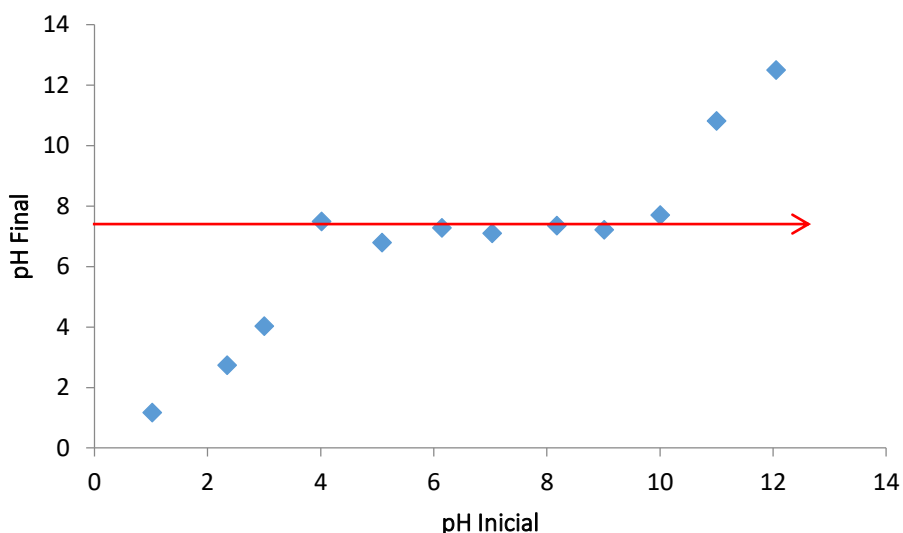
Grupos superficiais	Concentração	
	mEq.g <sup>-1</sup>	%
Básicos	2,55	98,1
Carboxílicos	0,05	1,9
Lactônicos	0	0
Fenólicos	0	0

Observa-se que o carvão apresentou grupos básicos, representando 98,1% dos grupos totais e apenas um tipo de grupo ácido (carboxílico) em pequena quantidade (0,05 mEq.g<sup>-1</sup>), 1,9% dos grupos totais, tornando-o um carvão básico. Este carvão não possui grupos lactônicos e fenólicos.

De acordo com Dabrowski et al. (2005), a presença de grupos funcionais ácidos inibe a capacidade do carvão ativado de adsorver compostos fenólicos na presença de oxigênio por reduzir a eficiência da adsorção via reação oxidativa. A presença de grupos básicos (por exemplo, cromeno, pirona) é um fator-chave na promoção da adsorção irreversível (adsorção química).

#### 4.1.3. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

O resultado obtido para o PCZ foi calculado a partir de uma média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, como mostrados na Figura 7.



**Figura 7.** Ponto de Carga Zero do carvão ativado bruto.

O pH do carvão ativado é determinado utilizando o método do ponto de carga zero (PCZ), em que este é definido como o valor do pH em que a carga superficial (sítios ativos protonados e desprotonados) do carvão é zero, e oferece o possível mecanismo de interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato (ISLAM et al., 2017). Assim, o carvão ativado é ácido quando sua carga superficial for zero em pH ácido; é básico quando sua carga superficial for zero em pH básico; e anfótero se o pH for aproximadamente neutro (BANDOSZ; ANIA, 2006).

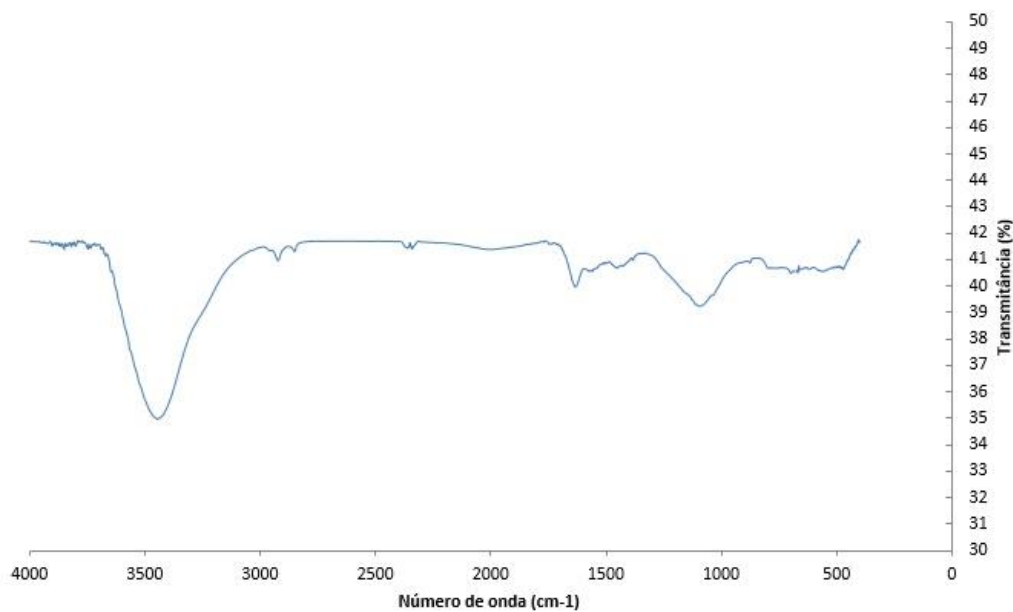
A Figura 7 mostra o gráfico de pH inicial em função do pH final, em que se pode observar que o PCZ do carvão ativado foi de 7,27. Abaixo deste valor de pH, o carvão ativado apresenta carga superficial positiva (devido à presença de  $H^+$ ) e tem atração por ânions e acima deste pH, o carvão ativado apresenta carga superficial negativa (devido à presença de  $OH^-$ ), tendo atração predominantemente por cátions.

Como pode ser observado pela Figura 7, o carvão ativado é tipicamente anfótero a alcalino. Os carvões que apresentam características ácidas não possuem boa capacidade de adsorção a moléculas de fenóis. Nesse caso, em que o pH do carvão é 7,27, a adsorção ocorre de forma favorável (DABROWSKI et al., 2005). Resultado semelhante foi encontrado por Ferraz (2011) para o carvão ativado, também utilizado na remoção de fenol, obtido por meio de um carvão mineral betuminoso, em que o PCZ foi de 7,21. Os resultados do PCZ estão de acordo com aqueles encontrados no método

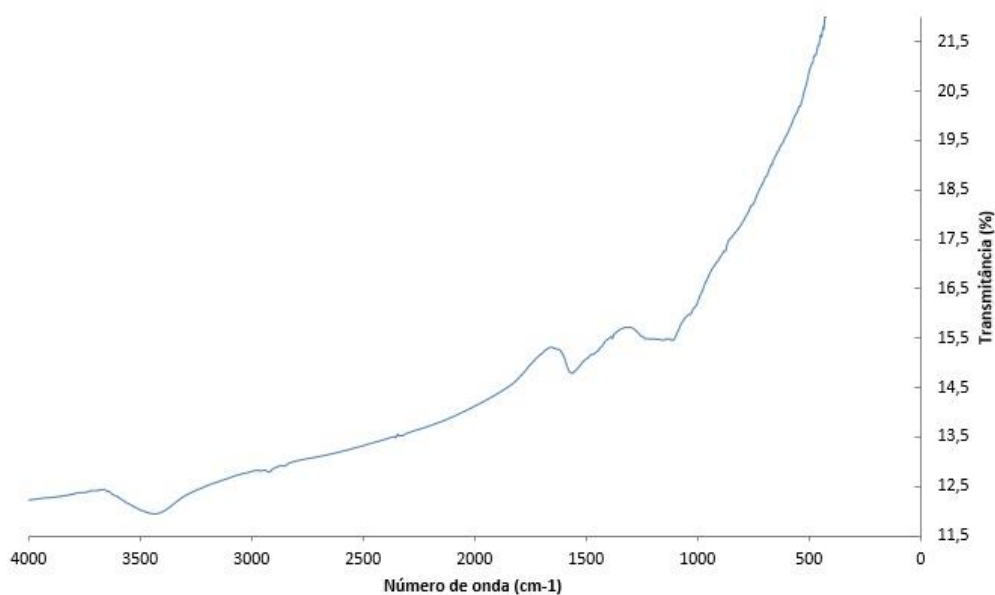
de Boehm, já que neste último o carvão ativado foi caracterizado como predominantemente básico.

#### 4.1.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para identificar quais os grupos funcionais presentes no material adsorvente. As Figuras 8 e 9 mostram os espectros, na região do infravermelho, do carvão ativado bruto e pós-tratamento.



**Figura 8.** Espectro na região do infravermelho do carvão ativado bruto. Experimento em pastilha de KBr.



**Figura 9.** Espectro na região do infravermelho do carvão ativado pós-tratamento ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão ativado}$  - pH 7, 20 mmol  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 33W). Experimento em pastilha de KBr.

Para o carvão ativado bruto, representado pela Figura 8, é possível identificar a banda larga com frequência em  $3433\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza o grupo funcional hidroxila (-OH). Os picos em  $2926\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  são típicos de ligação C-H de cadeia carbônica. O estiramento em  $1630\text{ cm}^{-1}$  refere-se às vibrações C=C em alcanos. A banda em  $1455\text{ cm}^{-1}$  corresponde à flexão simétrica ( $\text{CH}_2$ ) do anel pirano. O pico com frequência em  $1091\text{ cm}^{-1}$  é típico de ligação do tipo C-O (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; ISLAM et al., 2017).

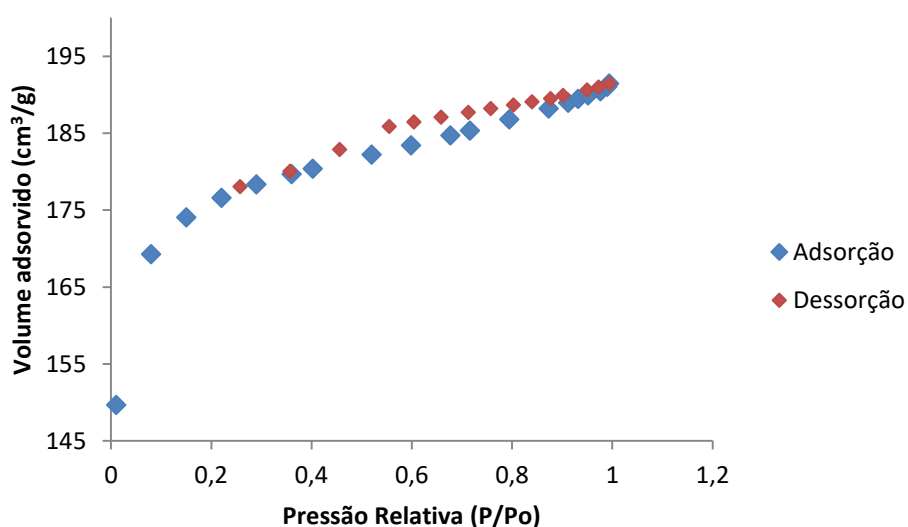
Para o carvão ativado pós-tratamento, Figura 9, é possível identificar a banda larga com frequência em  $3418\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza o grupo funcional hidroxila (-OH). O pico com frequência em  $1114\text{ cm}^{-1}$  é típico de ligação do tipo C-O. A banda de  $1566\text{ cm}^{-1}$  corresponde a ligações do tipo N-H (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2001; ISLAM et al., 2017).

Após a adsorção de fenol, alguns picos desapareceram e alguns grupos funcionais mudaram para diferentes frequências. Ocorreu o desaparecimento dos picos em  $2926\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  (C-H), em  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=C), em  $1455\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ), o surgimento de um em  $1566\text{ cm}^{-1}$  e o deslocamento de  $3433\text{ cm}^{-1}$  para  $3418\text{ cm}^{-1}$  (O-H) e de  $1091\text{ cm}^{-1}$  para  $1114\text{ cm}^{-1}$  (C-O). Portanto, os grupos C-H, C=C,  $\text{CH}_2$  e N-H são os possíveis grupos envolvidos na interação entre o carvão ativado e o fenol no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{U}/\text{Carvão}$

ativado em condições experimentais de 20 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 7 e 33W de potência das lâmpadas UV. Desta forma, o espectro após a adsorção confirmou ainda mais a reação entre adsorvente e adsorvato.

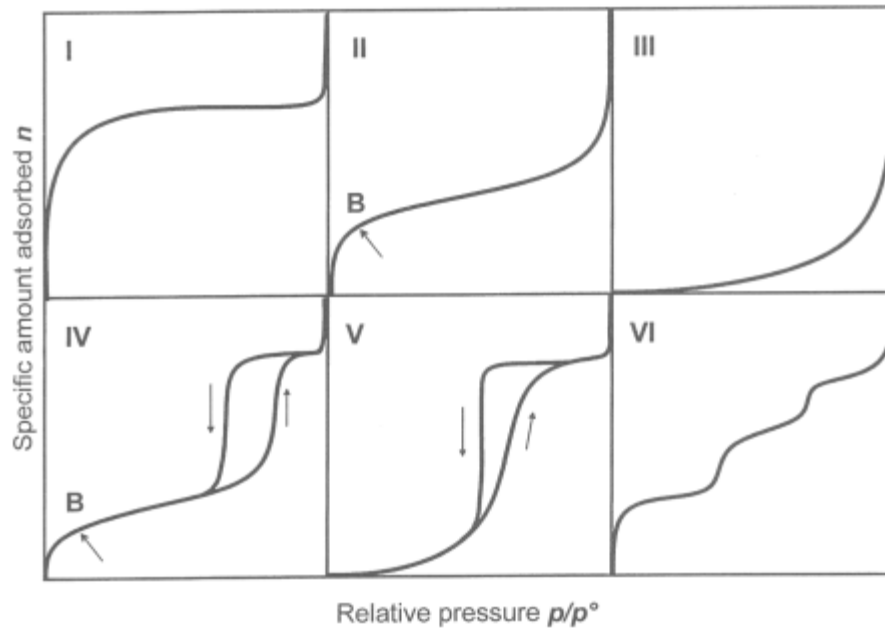
#### 4.1.5. Análise textural por isotermas de adsorção/ dessorção de $\text{N}_2$

As isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K do carvão ativado são mostradas na Figura 10.



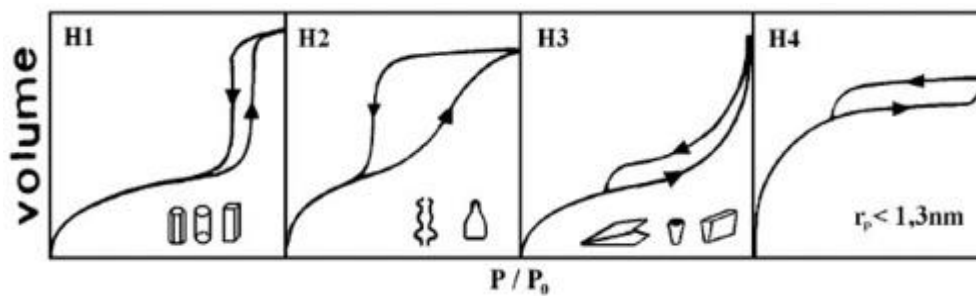
**Figura 10.** Isotermas de adsorção/ dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K do carvão Ativado.

Na Figura 11 as isotermas são classificadas de I a VI pela IUPAC (1985). Observando a Figura 10 e classificando-a de acordo com Figura 11, pode-se concluir que o carvão ativado apresentou um comportamento misto entre a isoterma tipo I, para pressões relativas baixas, e a isoterma tipo IV para pressões relativas médias e altas. A isoterma do tipo I é marcada essencialmente por um alto volume adsorvido nas pressões relativas ( $P/P_0$ ) iniciais, característica da adsorção em microporos com diâmetro menor que 20 Å. Enquanto a isoterma do tipo IV é marcada por uma adsorção progressiva, que culmina com alta adsorção em pressões relativas altas, na presença de histerese, com tamanho de poros na região de mesoporos (>20 Å e <50 Å), característica de materiais mesoporosos com ampla faixa de distribuição de tamanho de poros. De acordo com a Figura 12, a histerese se classifica como H4, este tipo de histerese indica a presença de microporos, como encontrado neste análise.



**Figura 11.** Isothermas de adsorção do tipo I ao tipo VI.

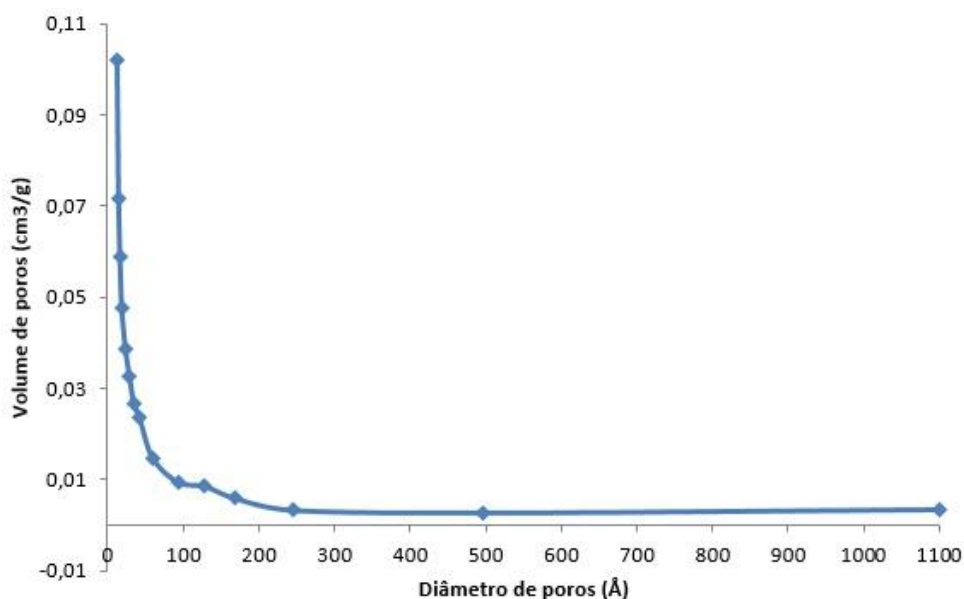
Fonte: IUPAC (1985)



**Figura 12.** Diferentes formas de histereses correspondem a diferentes geometrias de poros (classificação de Boer)

Fonte: IUPAC (1985)

A análise do volume de poros é de fundamental importância para classificar o carvão ativado quanto ao tamanho dos poros. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 13.



**Figura 13.** Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado

Conforme analisado na Figura 13, o carvão ativado apresenta acentuada microporosidade, uma vez que podem ser identificadas a maior quantidade de picos com diâmetro de poros inferior a 20 Å. Entretanto, pode ainda ser observada uma distribuição de poros na região compreendida entre 20 Å e 50 Å, conferindo ao material uma pequena mesoporosidade.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> (Figura 10) apresentaram elevada adsorção em baixas pressões relativas, indicando que a natureza do carvão é predominantemente microporosa, assim como mostram os resultados da Tabela 8, em que o volume de microporos representa 77,63% do total de poros do carvão ativado.

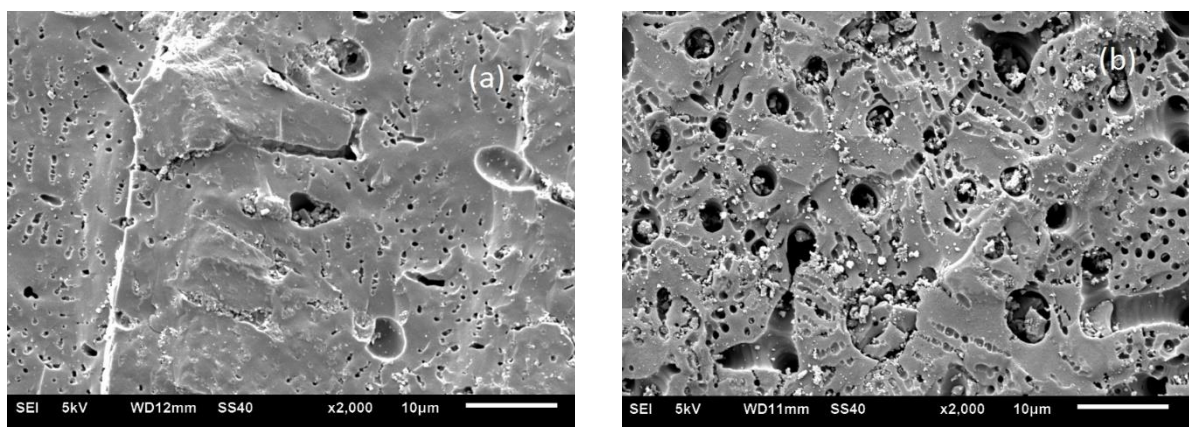
**Tabela 8.** Características texturais e estrutura porosa do carvão ativado.

Volume Total Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Volume Microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Microporos (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio poros (Å)
0,295	0,229	512,272	415,038	23,021

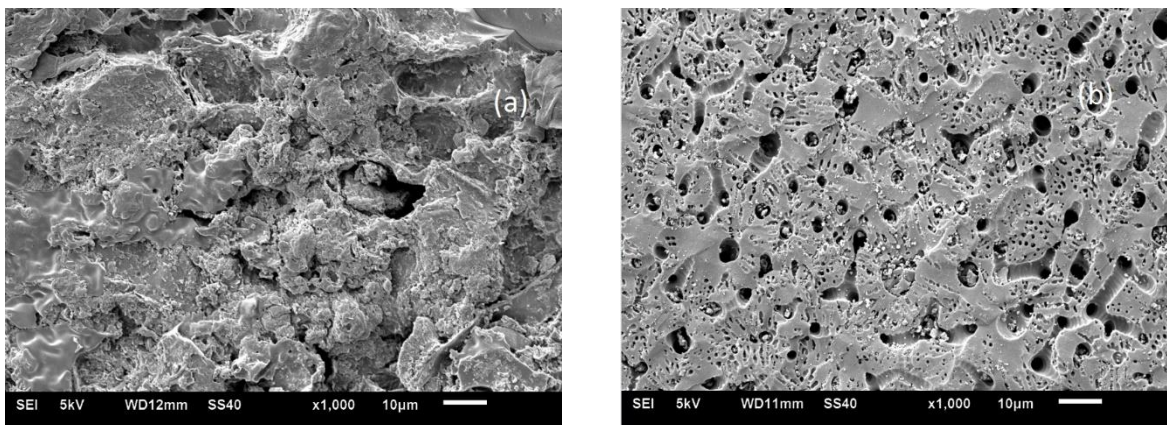
Resultados inferiores aos encontrados neste trabalho foram encontrados por Yakout e El-Deen (2016) com área superficial de 257 m<sup>2</sup>/g e 378 m<sup>2</sup>/g por Singh et al. (2008) em um carvão ativado produzido a partir de casca de coco.

#### 4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

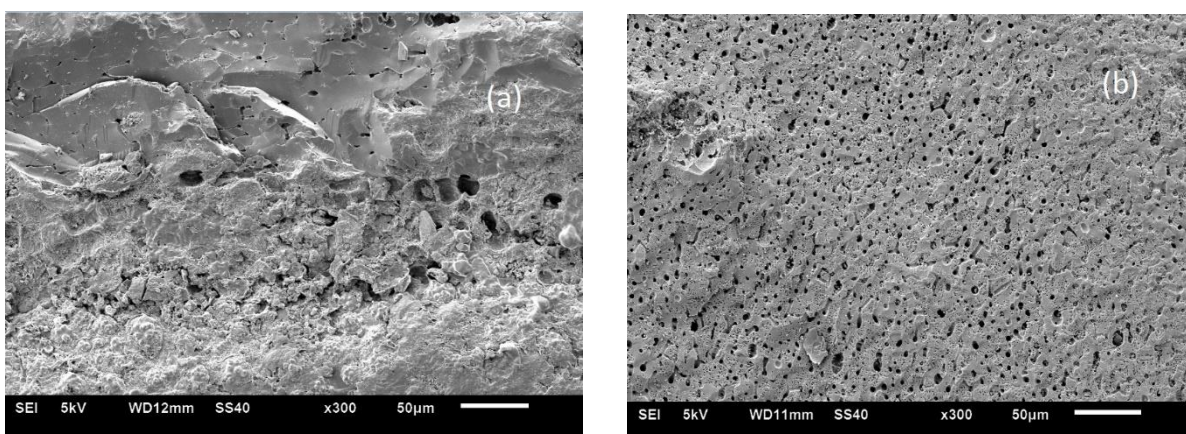
Nas Figuras 14, 15 e 16 são apresentadas as micrografias do carvão ativado resultante do processo  $H_2O_2/UV$ /carvão ativado (pH 7 e 20 mmol de  $H_2O$ ), representado pelas figuras indicadas com a letra (a) e do carvão ativado bruto, indicado com a letra (b). A partir da análise das imagens é possível observar que o carvão ativado bruto apresenta estrutura superficial irregular com a ausência de poros bem definidos, assim como a falta da distribuição uniforme dos microporos e mesoporos. Observa-se também que o processo de adsorção com fenol promoveu um preenchimento dos poros do carvão ativado, como é possível perceber nas imagens indicadas com a letra (a) em relação às imagens com a letra (b). Estes resultados estão de acordo com aquele da análise textural por isotermas de adsorção/dessorção de  $N_2$ , em que o carvão ativado foi classificado como um material predominantemente microporoso e apresentou uma alta área superficial BET  $512,272 \text{ m}^2/\text{g}$  e o preenchimento dos poros confirma a eficiência do processo de adsorção do fenol pelo carvão ativado.



**Figura 14.** Imagens de MEV com ampliação de 2000x dos carvões ativados (a) resultante do processo com  $H_2O_2/UV$  e (b) bruto.



**Figura 15.** Imagens de MEV com ampliação de 1000x dos carvões ativados (a) resultante do processo com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (b) bruto.



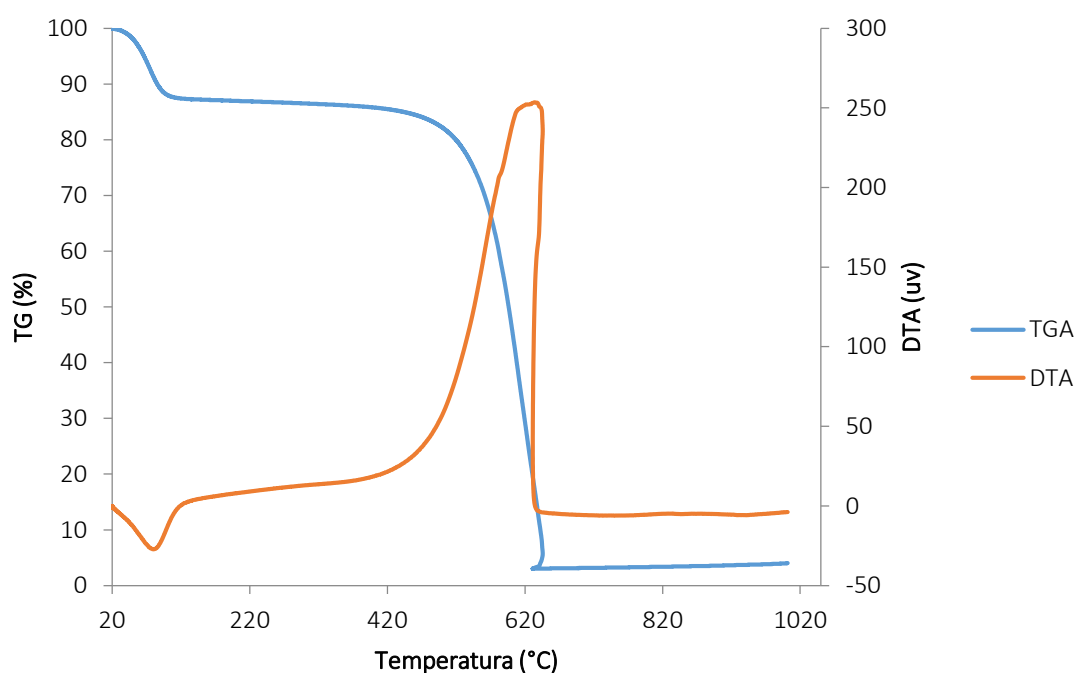
**Figura 16.** Imagens de MEV com ampliação de 300x dos carvões ativados (a) resultante do processo com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e (b) bruto

#### 4.1.1. Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A curva Termogravimétrica (TG) é referente à perda de massa da amostra, enquanto que por meio da DTA pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, como evaporação, decomposição e alterações na estrutura cristalina.

Observa-se, na Figura 17, que o material apresenta um comportamento típico de biomassa lignocelulósica, com três zonas bem definidas de perda de massa no que diz respeito à decomposição. Desta forma, pode-se observar que ocorre perda de massa de aproximadamente 10% até 100°C, e essa perda é referente à remoção da água adsorvida na superfície do carvão ativado conforme indica o pico endotérmico na curva DTA, acompanhada pela perda de massa por decomposição térmica na curva de TG, e não

deve ser levada em consideração para fins de estabilidade térmica. Enquanto, a segunda etapa de decomposição térmica, que corresponde a aproximadamente 75% da massa, ocorre em média entre as temperaturas de 430 °C a 650 °C. Essa zona de perda de massa está associada à decomposição de carboidratos (celulose e hemicelulose). E a terceira zona ocorre acima de 650 °C, ocorrendo uma degradação contínua e lenta associada a lignina e ao final do processo ocorre a formação de carvão e cinzas. Uma tendência semelhante foi observada para os carvões ativados produzidos a partir de materiais lignocelulósicos (RAMBO et al., 2015).



**Figura 17.** Perfil de TG e DTA do carvão ativado na presença de ar sintético.

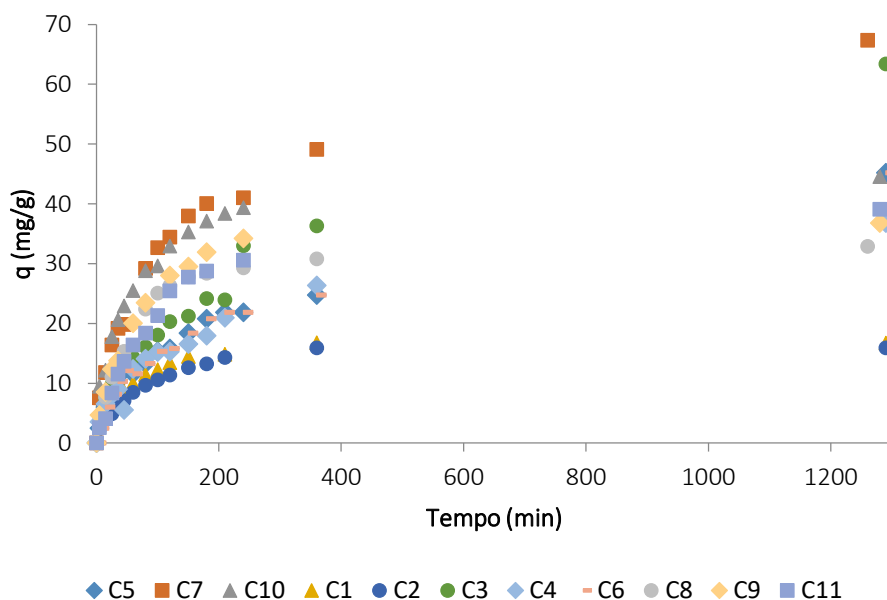
#### 4.2. Avaliação da Adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Os principais fatores que podem influenciar o processo são: temperatura, relação sólido-líquido, polaridade do solvente, velocidade da agitação, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução, espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT et al, 2002). Alguns destes fatores foram testados, como temperatura, pH da solução e massa de adsorvente.

#### 4.2.1. Cinéticas de adsorção

A análise da Figura 18 indica que a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais e mais lenta próxima ao equilíbrio e que grande parte do fenol é adsorvida na fase inicial do processo. Isto se justifica por dois motivos: há uma grande quantidade de sítios vazios no início para a adsorção e à característica predominantemente microporosa do carvão ativado. Com o decorrer do tempo, a quantidade de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas dos fenóis já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (SRIVASTAVA, 2006).

A partir de cada cinética de adsorção realizada foi possível calcular uma capacidade de adsorção, que foi o parâmetro utilizado para avaliar os ensaios, conforme Tabela 9.



**Figura 18.** Cinéticas de adsorção C1 (0,2g de CA; pH 3; 15°C), C2 (0,6g de CA; pH 3; 15°C), C3 (0,2g de CA; pH 11; 15°C), C3 (0,6g de CA; pH 11; 15°C), C4 (0,2g de CA; pH 3; 45°C), C5 (0,6g de CA; pH 3; 45°C), C6 (0,2g de CA; pH 11; 45°C), C7 (0,6g de CA; pH 11; 45°C), C8, C9 e C10 (0,4g de CA; pH 7; 30°C).

**Tabela 9.** Capacidades de adsorção (mg/g) obtidas a partir das cinéticas de adsorção para cada um dos ensaios realizados.

Ensaio	Massa de carvão ativado (g)	pH	Temperatura (°C)	Capacidade de adsorção (mg/g)
1	0,2	3	15	16,78
2	0,6	3	15	15,93
3	0,2	11	15	63,39
4	0,6	11	15	36,78
5	0,2	3	45	45,19
6	0,6	3	45	24,32
7	0,2	11	45	67,37
8	0,6	11	45	30,79
9	0,4	7	30	34,22
10	0,4	7	30	39,38
11	0,4	7	30	30,58

#### 4.2.2. Efeito da massa de adsorvente

A partir da análise da Tabela 9, mostrada anteriormente, foi possível verificar que o maior valor para a capacidade de adsorção foi obtida no ensaio 7 (onde tem-se a maior temperatura, maior pH e menor massa) e assim determinar as condições de processo em que se obteve o melhor desempenho.

A dosagem de adsorvente interfere de forma negativa no processo de adsorção de fenol. Aumentando a quantidade do adsorvente em solução, há uma diminuição da quantidade máxima adsorvida por grama deste material.

De acordo com Namasivayam et al. (1996), altas taxas de remoção de fenol com elevadas doses de adsorvente podem ser associadas à presença de grande área de superfície do adsorvente para a adsorção.

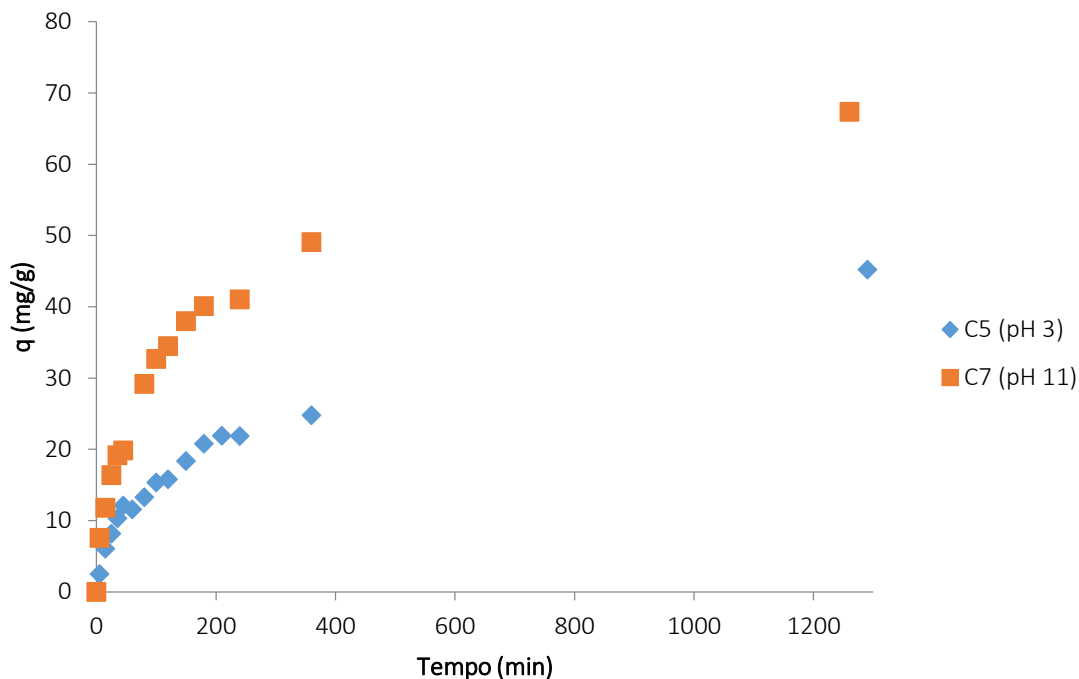
#### 4.2.3. Efeito do pH

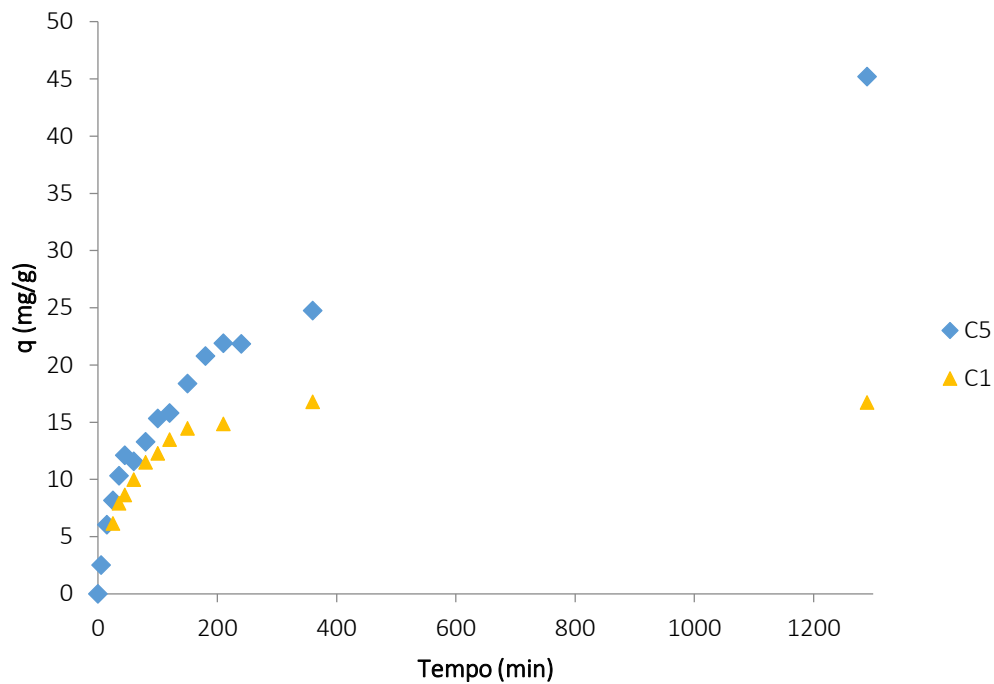
O pH da solução é um dos principais fatores que influenciam a capacidade de adsorção de compostos que podem ser ionizados. Espécies ácidas ou alcalinas podem alterar a química da superfície do adsorvente por reação química com os grupos de superfície. Esses efeitos podem gerar alterações significativas no equilíbrio de adsorção dependendo do pH da solução (GARCIA-ARAYA, 2003).

O Fenol é considerado um ácido fraco ( $pK_a = 9,89$ ) e conseqüentemente será adsorvido a valores de pH mais elevados devido à força repulsiva prevalecente em maior pH (AL-ASHEH; BANAT; ABU-AITAH, 2003). A capacidade de adsorção do soluto pelo carvão ativado depende da densidade do soluto e da superfície do carvão ativado, pois as interações dispersivas entre o anel aromático do soluto e aqueles da superfície do carvão são as principais forças envolvidas no processo de adsorção (NOURI; HAGHSERESHT, 2004).

O ponto de carga zero é o pH onde a carga superficial do adsorvente corresponde a zero, e oferece o mecanismo possível sobre a interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato. O PCZ encontrado foi de 7,27 obtido para o carvão ativado. A superfície do carvão ativado é carregado positivamente a um pH inferior a 7,27. Quando o pH é aumentado de 3 para 11, nas mesmas condições, a capacidade de adsorção aumenta de  $45,2 \text{ mg.g}^{-1}$  (ensaio 5) para  $67,4 \text{ mg.g}^{-1}$  (ensaio 7), conforme mostrado na Tabela 9. Isso ocorre como uma consequência do aumento das interações eletrostáticas entre as substâncias catiônicas do fenol devido à desprotonação de sítios ativos da superfície. Diminuir a densidade de carga superficial do adsorvente com o aumento do pH aumenta as atrações eletrostáticas entre a carga positiva do fenol e a superfície do carvão ativado carregado negativamente (ISLAM et al., 2017).

A Figura 19 mostra que a remoção do Fenol aumentou significativamente com o aumento do pH, no intervalo de 3 a 11, sendo que em pH 11 ocorreu a adsorção máxima para o carvão ativado.





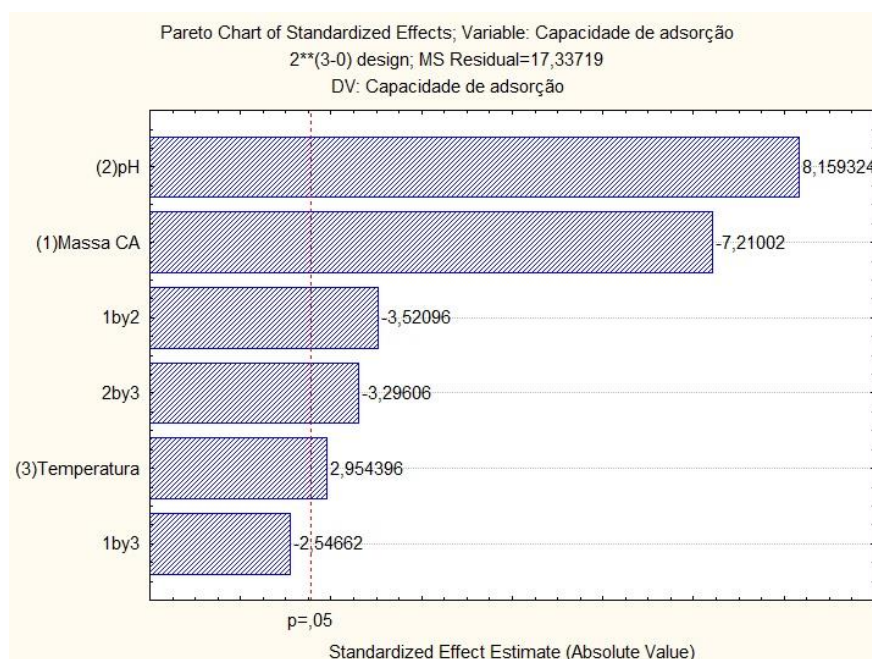
**Figura 20.** Influência da temperatura na adsorção de fenol por carvão ativado em meio aquoso, sendo C5 (0,2g de CA; pH 3; 45°C) e C1 (0,2g de CA; pH 3; 15°C).

#### 4.2.5. Análise estatística

Por meio das capacidades de adsorção calculadas, foram obtidos os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 10. Observa-se que apenas a interação (1) e (3) não foi significativa ao nível de significância de 5% ( $p < 0,05$ ), conforme mostra a Figura 21.

**Tabela 10.** Coeficientes de regressão para as capacidades de adsorção dos 11 ensaios realizados com carvão ativado.

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro padrão	t(4)	p-valor	Estimativas por intervalo (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Média	36,7931	1,255432	29,3072	0,0000081	33,3075	40,27873
(1) Massa (g)	-10,6140	1,472124	-7,21002	0,0019619	-14,7013	-6,52677
(2) pH	12,0115	1,472124	8,159336	0,0012281	7,9243	16,09881
(3) Temperatura (°C)	4,3492	1,472124	2,954405	0,0417860	0,2620	8,43651
(1) e (2)	-5,1833	1,472124	-3,52098	0,0244285	-9,2706	-1,09602
(1) e (3)	-3,7489	1,472124	-2,54663	0,0635325	-7,8362	0,33833
(2) e (3)	-4,8522	1,472124	-3,29607	0,0300438	-8,9395	-0,76494



**Figura 21.** Diagrama de Pareto para as capacidades de adsorção do carvão ativado.

A equação 34 descreve a capacidade de adsorção (mg/g) prevista pelo modelo em função das variáveis codificadas, no modelo reparametrizado que contém apenas os termos estatisticamente significativos:

$$Y = -10,61 \cdot x_1 + 12,01 \cdot x_2 + 4,35 \cdot x_3 - 5,18 \cdot x_1 \cdot x_2 - 4,85 \cdot x_2 \cdot x_3 + 36,79 \quad (34)$$

Para avaliar se houve diferença entre pelo menos um dos tratamentos realizados foi feita a análise de variância (ANOVA), conforme Tabela 11.

**Tabela 11.** ANOVA para as capacidades de adsorção dos 11 ensaios realizados com carvão ativado.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F calc	P-valor
Regressão	2722,521	6	453,7535	26,17238	<0,0001
Resíduos	69,348	4	17,337		
Total	2791,869	10			

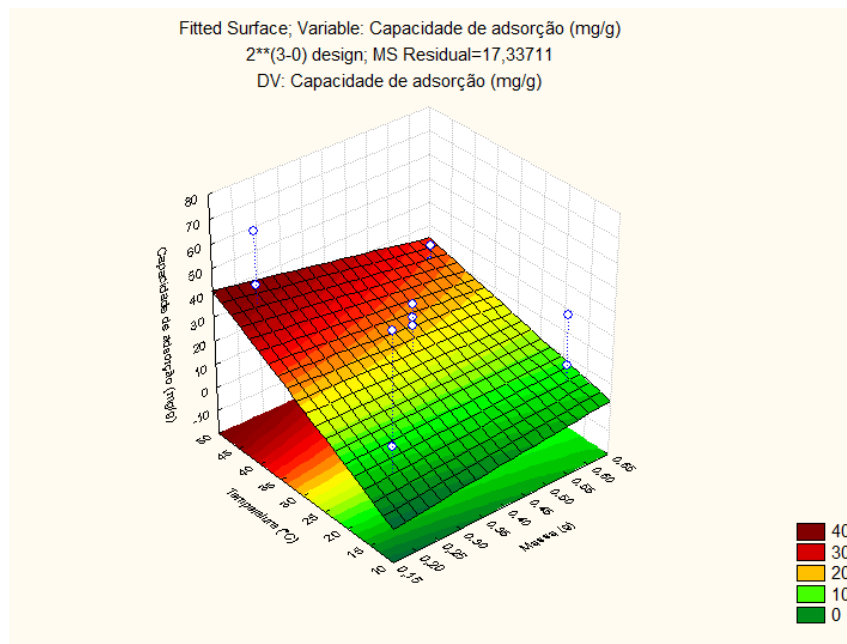
% variação explicada ( $R^2$ ) = 97,52%

$F_{3; 4; 0,05} = 6,591$

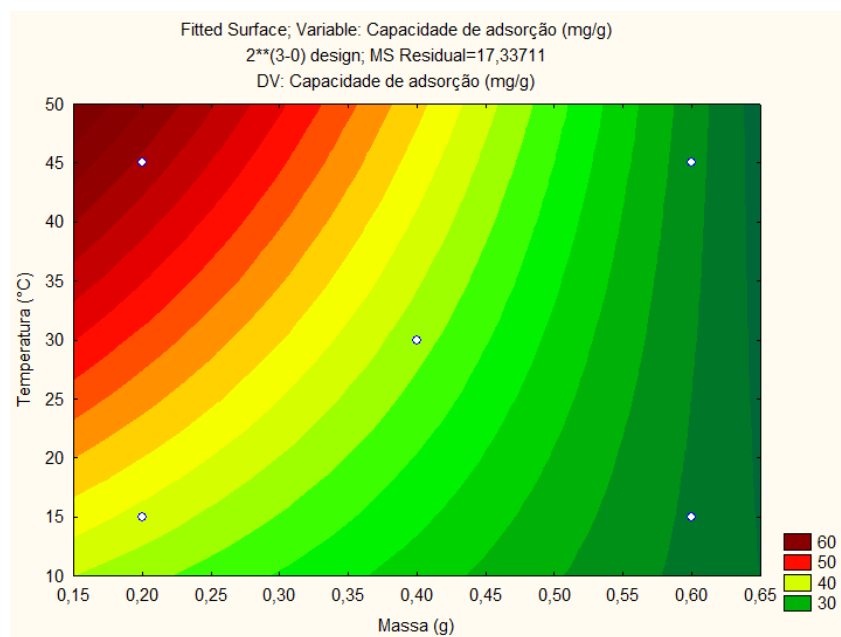
Com 5% de significância, usando a tabela F de Fisher,  $F_{Tab} = 6,591$ , ou seja o  $F_{calc}$  está na região de rejeição de  $H_0$ , e isto quer dizer que há diferença entre pelo menos um dos tratamentos.

Foi obtida uma capacidade de adsorção experimental de 30,79 mg/g, enquanto o valor predito pelo modelo foi de 28,18 mg/g. Para a capacidade de adsorção, o resultado experimental assemelha-se ao resultado predito. Apesar da existência de desvio entre o resultado experimental e o predito, pode-se considerar que o resultado obtido no ensaio de validação foi satisfatório.

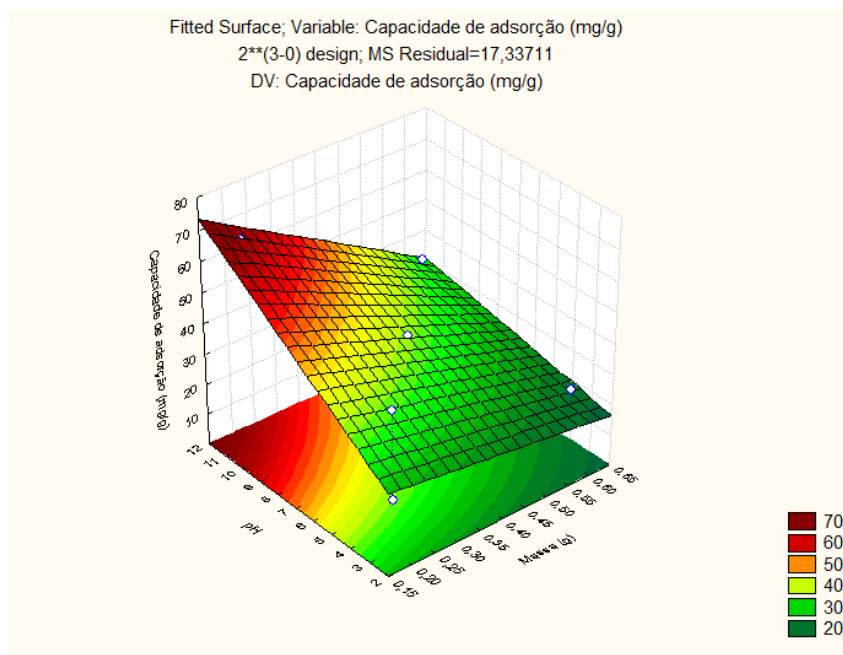
As Figuras 22, 24 e 26 apresentam as superfícies de resposta e as Figuras 23, 25 e 27 as curvas de contorno, todas baseadas na equação 34. Tanto as superfícies de resposta quanto as curvas de contorno confirmam os resultados obtidos, onde dentre os parâmetros avaliados, pH e temperatura tiveram efeito positivo e a massa de carvão ativado teve efeito negativo sobre a capacidade de adsorção.



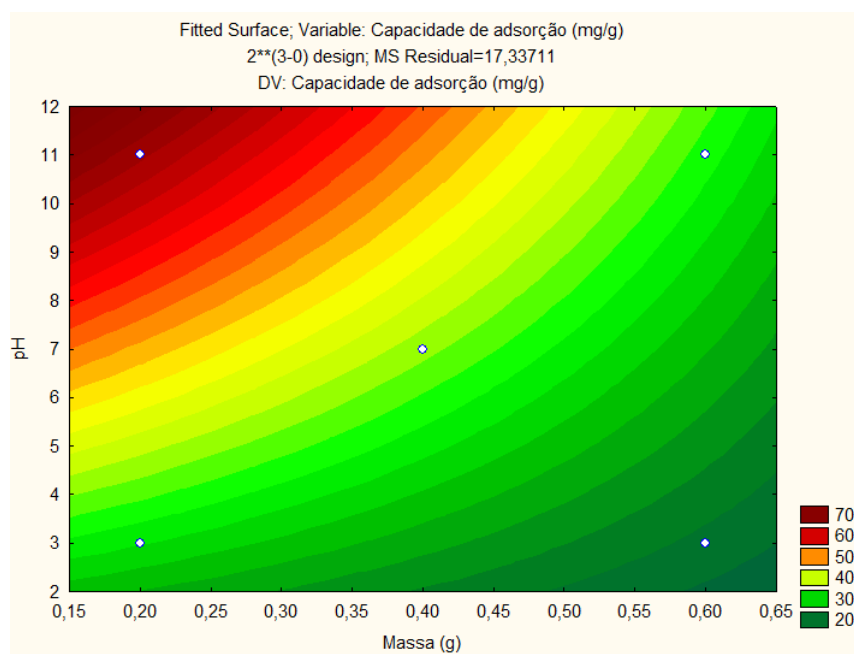
**Figura 22.** Superfície de resposta da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus massa de carvão ativado.



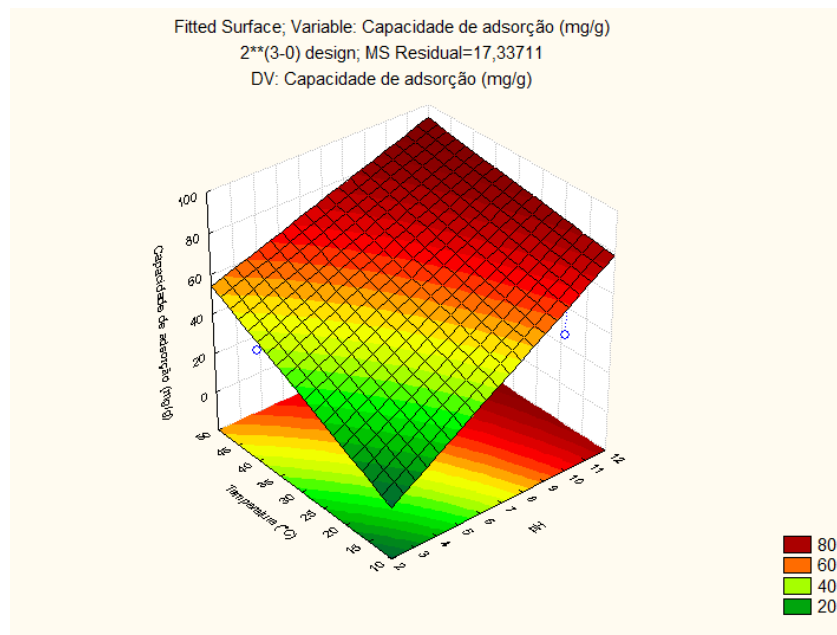
**Figura 23.** Curva de contorno da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus massa de carvão ativado.



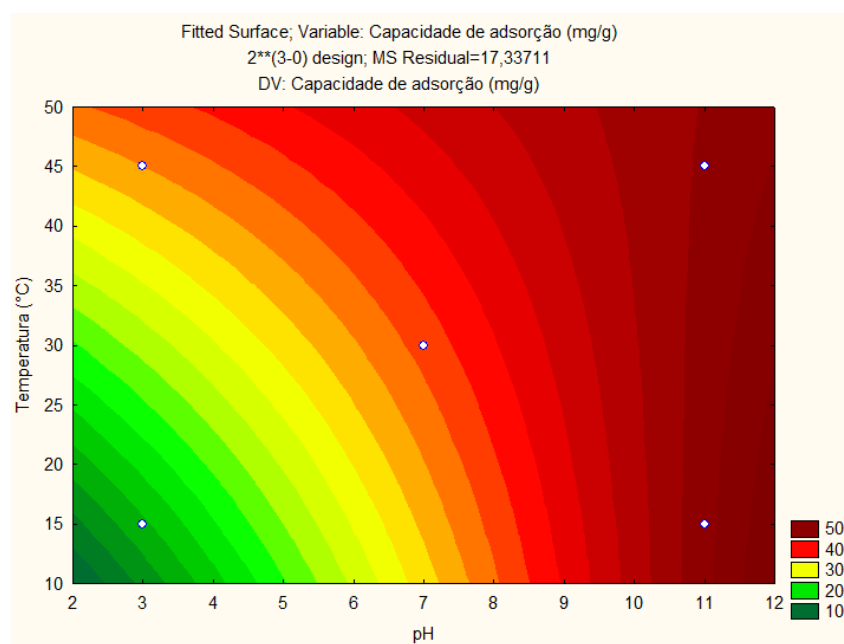
**Figura 24.** Superfície de resposta da adsorção do Fenol considerando pH versus massa de carvão ativado.



**Figura 25.** Curva de contorno da adsorção do Fenol considerando pH versus massa de carvão ativado.



**Figura 26.** Superfície de resposta da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus pH.

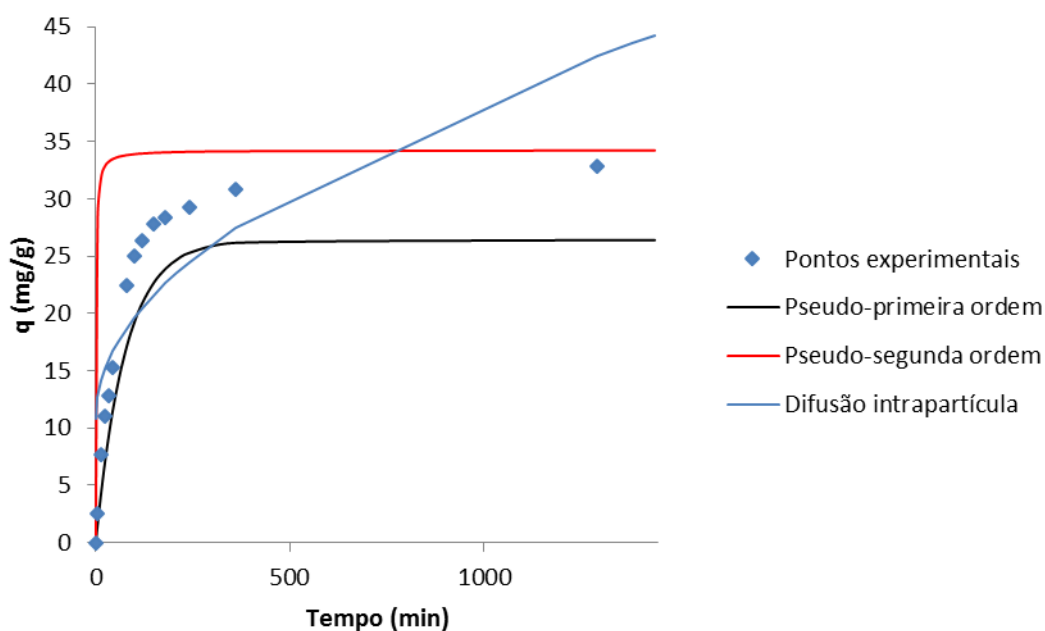


**Figura 27.** Curva de contorno da adsorção do Fenol considerando a temperatura versus pH.

#### 4.2.6. Modelagem cinética

Na tentativa de descrever a cinética de adsorção do fenol pelo carvão ativado, três modelos cinéticos, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados.

Fez-se um estudo cinético, adequando os resultados obtidos às equações dos modelos. Os ajustes da cinética que ofereceram melhor resultado em função do  $q_e$ , são mostrados na Figura 28.



**Figura 28.** Modelos de cinética para remoção do fenol. Condições: Concentração inicial de fenol 200 mg/L, 0,6g de carvão ativado, 45°C e pH=11.

Nas Tabelas 12, 13 e 14 são apresentados os parâmetros obtidos a partir da aplicação dos modelos cinéticos aos resultados experimentais, para cada uma das cinéticas realizadas, bem como os valores da quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ).

**Tabela 12.** Parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção de fenol, para o modelo pseudo-primeira ordem.

Ensaio	$K_1$	$R^2$	$q_{e,calc}$	$q_{e,exp}$
1	0,0097	0,9602	12,1815	16,7822
2	0,0097	0,993	13,6994	15,9287
3	0,0021	0,9539	56,5848	63,3864
4	0,0032	0,9649	31,5791	36,7795
5	0,0021	0,922	38,1066	45,1931
6	0,0037	0,9904	22,7772	24,3236
7	0,0032	0,9381	53,4564	67,3682
8	0,0131	0,976	26,3998	30,7858
9	0,0138	0,9924	32,1292	34,2181
10	0,0154	0,9793	34,7456	39,3796
11	0,0159	0,9794	34,6817	30,5788

**Tabela 13.** Parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção de fenol, para o modelo - segunda ordem.

Ensaio	$q_{e,calc}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$R^2$	$K_2$ (g/mg.min)	$h$ (mg/g.min)
1	17,2414	16,7822	0,9997	0,0016	0,4655
2	16,6667	15,9287	0,9985	0,0012	0,3302
3	71,4286	63,3864	0,9185	0,0001	0,2852
4	40,8497	36,7795	0,9654	0,0002	0,2529
5	49,2611	45,1931	0,9416	0,0001	0,2445
6	27,5482	24,3236	0,9852	0,0002	0,1429
7	71,4286	67,3682	0,9880	0,0001	0,6290
8	34,2466	30,7858	0,9992	0,0006	0,7402
9	42,7350	34,2181	0,9943	0,0004	0,6937
10	48,0769	39,3796	0,9882	0,0004	1,0080
11	50,7614	30,5788	0,9631	0,0002	0,3914

**Tabela 14.** Parâmetros cinéticos obtidos para a adsorção de fenol, para o modelo Difusão Intrapartícula.

Ensaio	$K_3$ (mg/g.min <sup>0,5</sup> )	C (mg/g)	R <sup>2</sup>
1	0,2427	8,8345	0,6520
2	0,3851	5,8017	0,6587
3	1,7713	0,9059	0,9865
4	1,0210	3,4728	0,9351
5	1,2253	2,5865	0,9851
6	0,7380	1,0766	0,9320
7	1,8056	10,4880	0,9120
8	0,8827	10,7760	0,6137
9	2,0571	2,5204	0,9523
10	2,1536	7,2672	0,9650
11	2,2561	-2,0070	0,9789

A avaliação dos modelos cinéticos estudados foi feita pela análise dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e pela proximidade dos dados experimentais e dados preditos pelo modelos cinéticos. Correlacionando os dados experimentais aos preditos observa-se que os valores de  $q_e$  calculados ( $q_{e,cal}$ ) tiveram uma boa concordância com os valores de  $q_e$  experimentais ( $q_{e,exp}$ ), para a maioria dos dados uma diferença média abaixo de 15%, para ambos os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Apesar disso, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais para a maioria das cinéticas, comparando-se os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), onde este foi maior para a maioria dos ensaios.

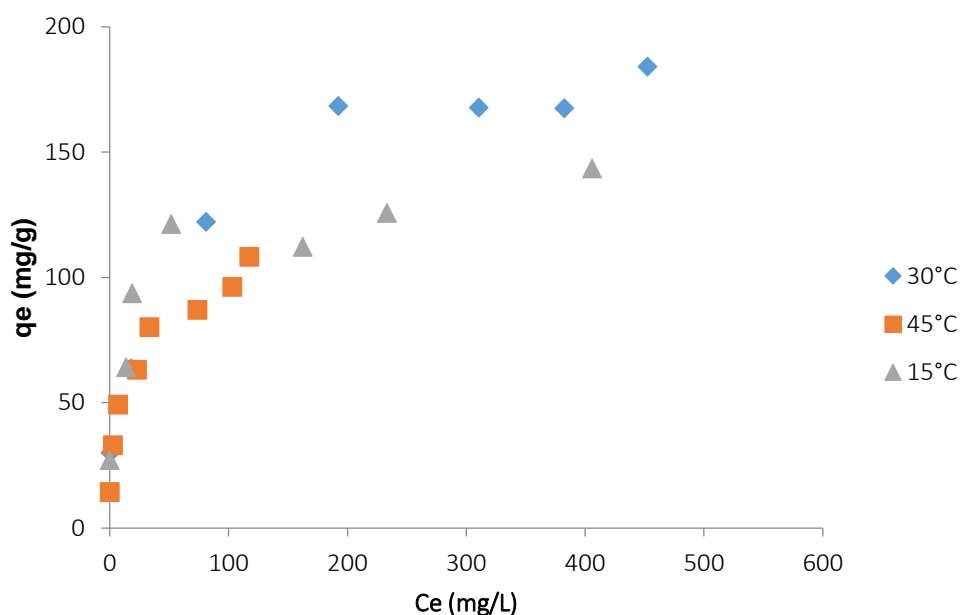
Barbosa et al. (2014), Moon et al. (2010) e Schneider (2008) realizaram testes cinéticos com o fenol em meio aquoso e mostraram que a cinética de adsorção deste composto sobre carvão ativado foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

De acordo com Xiong et al. (2017), o modelo de pseudo-segunda ordem indica que possivelmente a quimissorção seja o mecanismo de reação predominante entre o adsorvente e o adsorvato, envolvendo troca de elétrons ou forças de valência. Os resultados destes autores, para adsorção de fosfato por carvão ativado, também se

ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Sendo assim, os resultados encontrados na modelagem cinética indicam que ocorre uma possível quimissorção.

#### 4.2.7. Isotermas de adsorção

A Figura 29 mostra as isotermas de adsorção encontradas para o fenol, em pH 11, 0,6 g de carvão ativado e em 15, 30 e 45°C, com concentração de Fenol variando de 50 a 500 mg/L, nos tempos de equilíbrio.



**Figura 29.** Isotermas de adsorção do fenol em meio aquoso, em 15, 30 e 45°C e pH 11.

A partir da análise das curvas obtidas foram determinadas as concentrações de equilíbrio e as quantidades máximas adsorvidas no equilíbrio, nas temperaturas estudadas. Esses resultados foram ajustados pelos modelos de Freundlich e de Langmuir por meio das equações não lineares. A Tabela 15 apresenta os modelos de Freundlich e Langmuir para o Fenol, já parametrizados, frente ao carvão ativado. Os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) indicam a adequação dos dados experimentais ao modelo proposto; quanto mais próximo de 1 for o coeficiente, mais próximo do modelo estarão os resultados.

**Tabela 15.** Parâmetros obtidos com os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich, para as isotermas de adsorção de 15, 30 e 45°C.

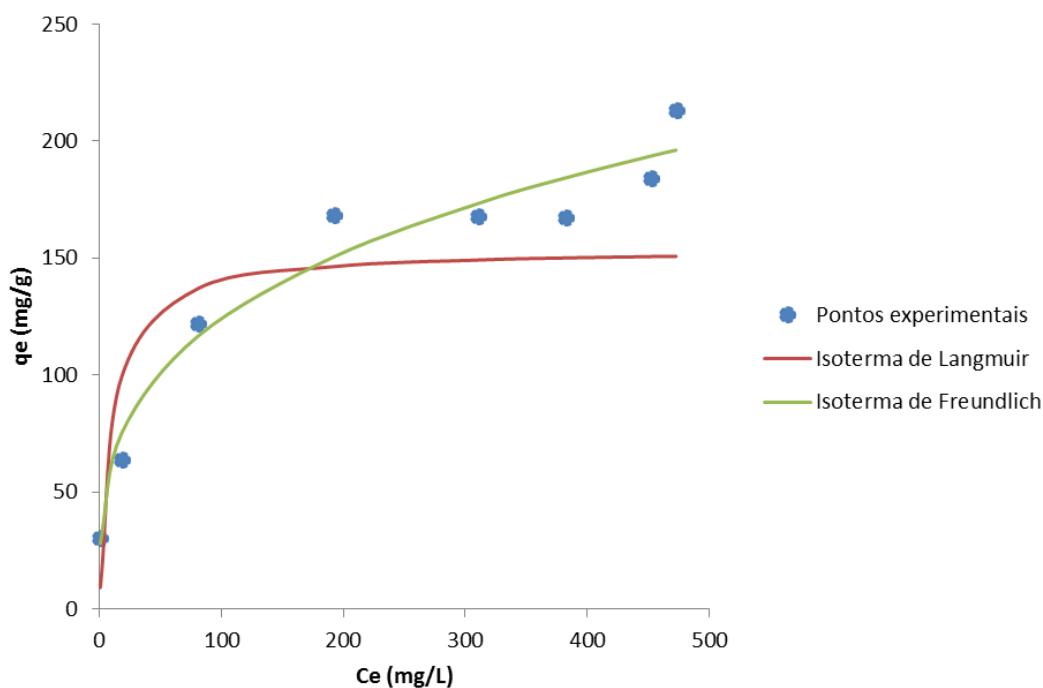
Temperatura	Modelo	Equação que descreve o modelo	Equação com os parâmetros ajustáveis	R <sup>2</sup>
45°C	Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot k \cdot c_{eq}}{1 + k \cdot c_{eq}}$	$q_{eq} = \frac{100,47 \cdot 0,12 \cdot C_e}{1 + 0,12 \cdot C_e}$	0,9476
	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$q_e = 27,42 \cdot C_e^{1/3,57}$	0,9854
30°C	Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot k \cdot c_{eq}}{1 + k \cdot c_{eq}}$	$q_{eq} = \frac{153,94 \cdot 0,1 \cdot C_e}{1 + 0,1 \cdot C_e}$	0,8423
	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$q_e = 32,01 \cdot C_e^{1/3,4}$	0,9785
15°C	Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot k \cdot c_{eq}}{1 + k \cdot c_{eq}}$	$q_{eq} = \frac{117,83 \cdot 0,19 \cdot C_e}{1 + 0,19 \cdot C_e}$	0,8786
	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$q_e = 53,69 \cdot C_e^{1/6,21}$	0,9137

Como se observa na Tabela 15, os coeficientes de determinação, calculados a partir do ajuste não linear aos dados experimentais para ambos os modelos, apresentou valor mais elevado para o modelo de Freundlich, para as três temperaturas, o que sugere ser este modelo o mais adequado para este sistema. A regressão não-linear para os valores experimentais em ambos os modelos estão representados na Figura 30.

Ainda analisando a tabela, o valor de  $n$  (para o modelo de Freundlich) entre 1 e 10 é um indicativo de que a adsorção é favorável. Os valores de  $R_L$  encontrados (para o modelo de Langmuir) foram de 0,013, 0,02 e 0,015, para 15, 30 e 45°C, respectivamente, também estão dentro da faixa que considera a adsorção favorável ( $0 < R_L < 1$ ). Assim sendo, sugere-se que o Fenol possui considerável afinidade pelo carvão ativado utilizado na presente pesquisa.

Trabalhos publicados de estudos de adsorção de compostos fenólicos com materiais como carvão da serragem da teca (*Tectona grandis*) (MOHANTY; DAS; BISWAS, 2005), polpa da beterraba carbonizada (DURSUN; HANDAN; DURSUN, 2005), misturas de argilas impuras organomodificadas (SENTURKA et al., 2009), carvão da casca do grão da soja (MIAO et al., 2013) e carvão do aguapé, onde foram testadas diferentes temperaturas, 25, 35 e 45°C a um pH igual a 10 (BARBOSA et al, 2014) também revelaram tendência ao modelo de Freundlich.

De acordo com Xiong et al. (2017), a isoterma de adsorção que se adequa melhor ao modelo de Freundlich é interpretada como a adsorção física sendo o seu principal mecanismo de ação.



**Figura 30.** Regressão não-linear dos dados experimentais da isoterma de adsorção a 30°C, pH 11 e 0,6 g de carvão ativado.

#### 4.2.7.1. Parâmetros Termodinâmicos

Três temperaturas (15, 30 e 45 °C) foram utilizadas para o cálculo destes parâmetros. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  foram obtidos a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, da Equação de Van't Hoff. Os resultados para os parâmetros termodinâmicos da adsorção são listados na Tabela 16.

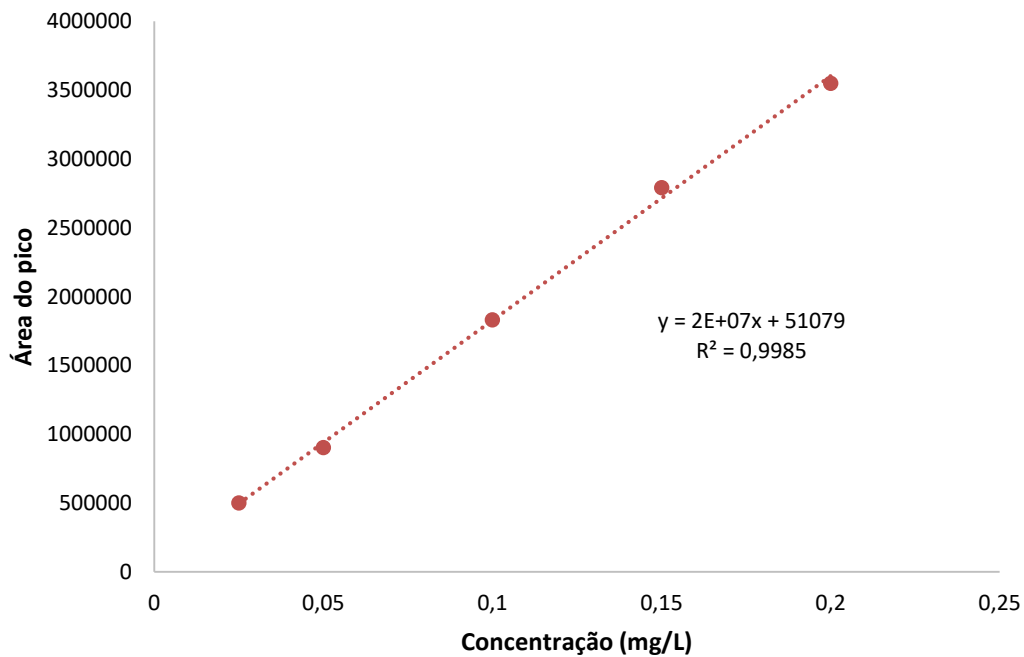
**Tabela 16.** Parâmetros termodinâmicos para as isotermas de adsorção a 15, 30 e 45 °C:  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ .

T (°C)	T (K)	1/T	ln kd	Kd	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
15	288	0,003472	1,1171	3,055979	-2,67482		
30	303	0,0033	3,637	37,97773	-9,16212	65,01215	0,238171
45	318	0,003145	3,6391	38,05757	-9,62124		

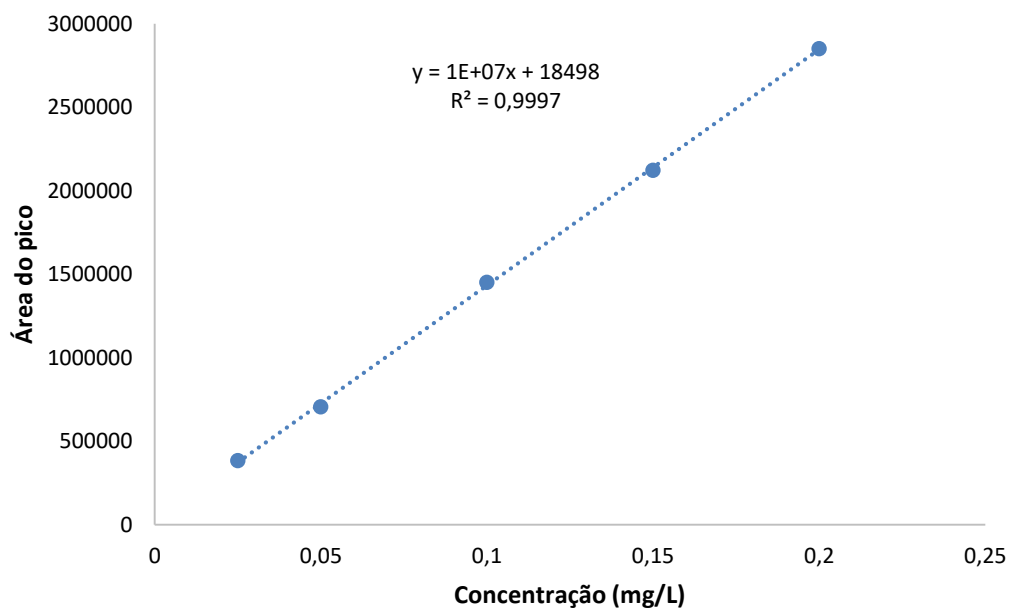
Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  são obtidos em todas as temperaturas, revelando a natureza espontânea da adsorção, sendo que quanto mais negativo o valor de  $\Delta G$ , mais energeticamente favorável é o processo. Além disso, o aumento da temperatura de 15 para 45°C provocou a diminuição de  $\Delta G^\circ$  para processo, ou seja, favoreceu a adsorção e, conseqüentemente, aumentou a quantidade adsorvida. Quando os valores de  $\Delta G^\circ$  são muito próximos, significa que a variação da temperatura não influencia na espontaneidade do processo, como foi o caso de 30 para 45°C. O aumento do valor de  $k_d$  com o aumento da temperatura indica que é um processo endotérmico, o valor do  $\Delta H$  é da ordem de uma adsorção química, confirmando os resultados já encontrados na modelagem das cinéticas de adsorção, mas os ajustes das isotermas indicaram adsorção física, sendo assim, sabe-se então que estes ocorrem simultaneamente. O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  encontrado indica a possibilidade de mudança estrutural ou formação de complexos durante o processo e aumento na aleatoriedade do sistema, na interface sólido-líquido (KULA et al., 2008).

#### **4.3. Avaliação do processo oxidativo avançado**

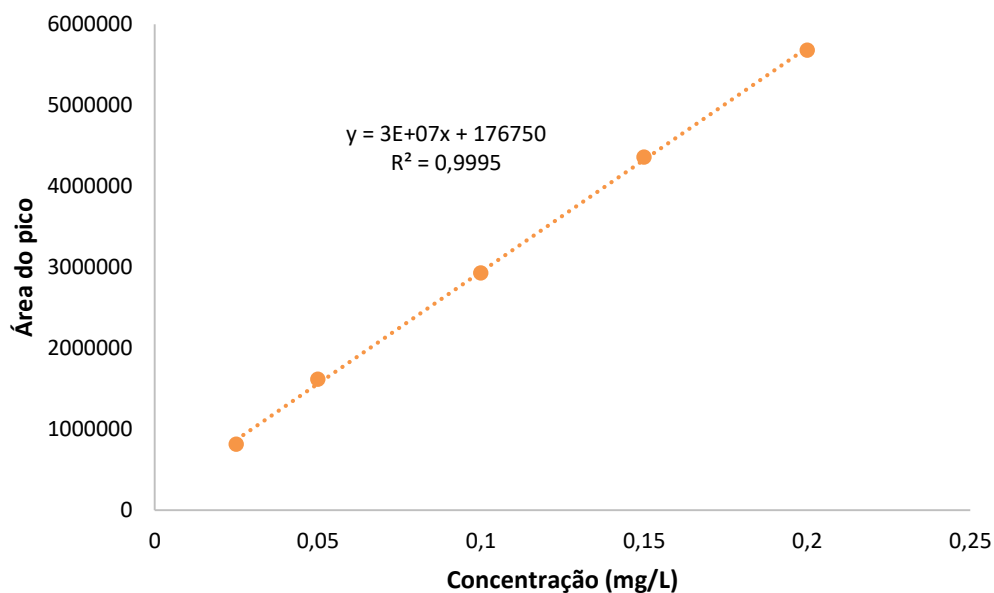
Para a quantificação do Fenol nos processos oxidativos avançados e acoplagens foram utilizadas três curvas de calibração, conforme Figuras 31, 32 e 33.



**Figura 31.** Curva de calibração do fenol em pH 3.



**Figura 32.** Curva de calibração do fenol em pH 7

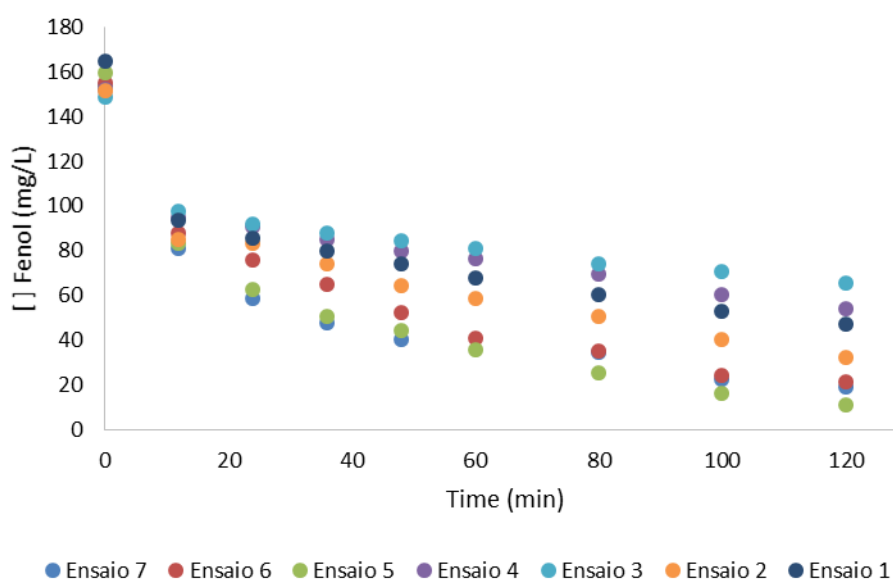


**Figura 33.** Curva de calibração do fenol em pH 11

#### 4.3.1. $H_2O_2/UV$

##### 4.3.1.1. Cinéticas de oxidação

As curvas das cinéticas de oxidação de Fenol por  $H_2O_2/UV$  foram obtidas por meio da representação gráfica da concentração de fenol ( $mg.L^{-1}$ ) em função do tempo (minutos). A Figura 34 ilustra as variações entre as cinéticas de oxidação de fenol por POA nas diferentes condições experimentais estudadas.



**Figura 34.** Cinéticas de oxidação: Ensaio 1 (10 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 3), Ensaio 2 (30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 3), Ensaio 3 (10 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 11), Ensaio 4 (30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 11), Ensaios 5, 6 e 7 (20 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 7).

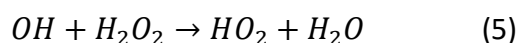
O efeito de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio de 10, 20 e 30 mmol foram investigados no presente estudo. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> atua como uma fonte adicional fornecendo radicais hidroxila para intensificar o processo de degradação. A remoção aconteceu drasticamente nos primeiros 10 minutos, assim como encontrado por Zhang e Li (2014), na eliminação de compostos fenólicos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV em diferentes pHs (3, 5 e 7). Verificou-se que a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> teve um efeito positivo na remoção do Fenol, isso quer dizer que com o aumento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também houve aumento na taxa de remoção, assim como o encontrado por Karci et al. (2013) na eliminação de derivados de fenol com o processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV com pH variando de 3 a 12.

Em contrapartida, o pH teve um efeito negativo, ou seja, quando aumentou o pH a taxa de remoção do fenol diminuiu, conforme observado na Tabela 17. Em condições alcalinas (pH 11) o grau de degradação foi menor do que o observado em condições ácidas (pH 3). De acordo com Patil e Gogate (2012), os resultados podem ser atribuídos à geração de radicais hidroxila ser favorecida sob condições ácidas, assim como o aumento da capacidade de oxidação dos mesmos.

As taxas de remoção variaram de 71,31% (ensaio 1) a 78,67% (ensaio 2), conforme Tabela 17, quando aumentou-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 mmol para 30 mmol em pH 3, e de 56,2% (ensaio 3) a 64,51% (ensaio 4) quando aumentou-se a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10 mmol para 30 mmol em pH 11. Nota-se que à concentração de 20 mmol e pH 7, referente aos pontos centrais (ensaios 5, 6 e 7), obteve-se as maiores taxas de remoção de fenol, com taxas de remoção de 93,01%, 86,26% e 87,69%. O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode funcionar como um receptor de radicais hidroxila, conforme a reação 6, assim sendo, se ele estiver em excesso, como foi o caso dos ensaios 2 e 4 (30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), vai diminuir a eficiência da reação fotocatalítica (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993), como ocorrido nos experimentos realizados.

**Tabela 17.** Taxas de remoção de Fenol para os ensaios realizados no tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Ensaio	pH	Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol)	Taxa de Remoção (%)
1	3	10	71,31
2	3	30	78,67
3	11	10	56,20
4	11	30	64,51
5	7	20	93,01
6	7	20	86,29
7	7	20	87,69

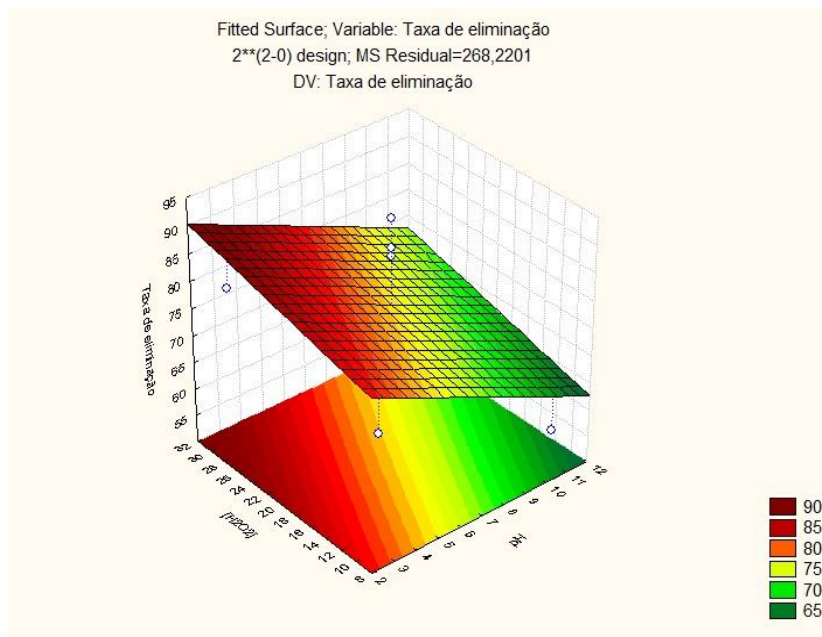


#### 4.3.1.2. Análise estatística

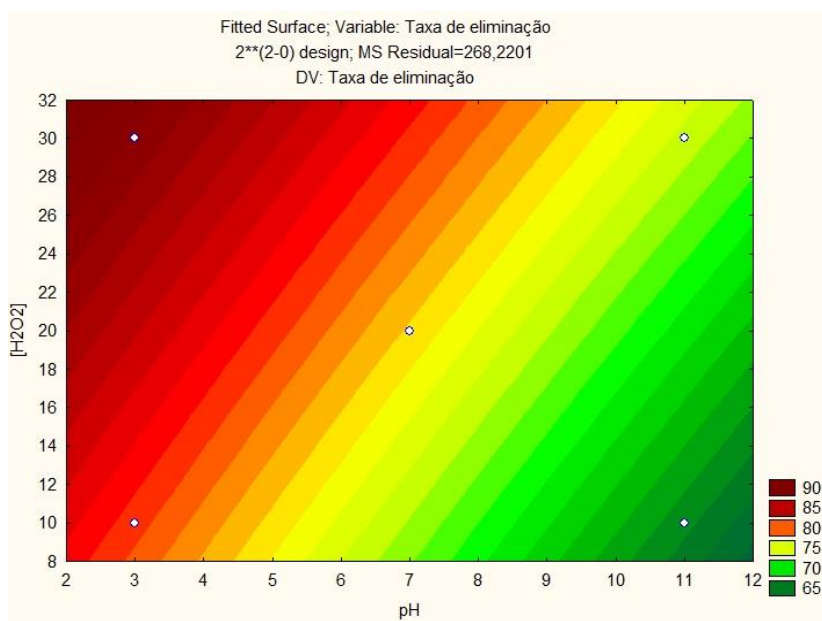
A Tabela 18 representa os coeficientes de regressão estimados para os fatores de pH e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Os resultados da análise estatística mostraram que apenas a média foi significativa ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ), apesar das taxas de remoção mostrarem claramente as influências de cada parâmetro, conforme Tabela 17. A superfície de resposta, Figura 35, e a curva de contorno, Figura 36, comprovam a influência negativa do pH e a influência positiva da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na taxa de eliminação do fenol. Conforme explicado no item anterior, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode funcionar como receptor de radicais hidroxila e acabar reduzindo a eficiência do processo, e por isso os pontos centrais foram os melhores.

**Tabela 18.** Coeficientes de regressão para a taxa de eliminação, no processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Fatores	Coeficientes de Regressão	p-valor
Média	0,7681	0,0011
pH (1)	-0,1463	0,4374
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2)	0,0783	0,6651
(1) e (2)	0,0047	0,9785



**Figura 35.** Superfície de resposta do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  considerando o pH versus a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 36.** Curva de contorno do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  considerando o pH versus a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 4.3.1.3. Modelagem matemática

Foi realizada a modelagem matemática das curvas das cinéticas do processo  $H_2O_2/UV$  para a determinação do  $K_{homog\acute{e}neo}$  e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Constantes cinéticas de primeira ordem e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os ensaios realizados no tratamento  $H_2O_2/UV$

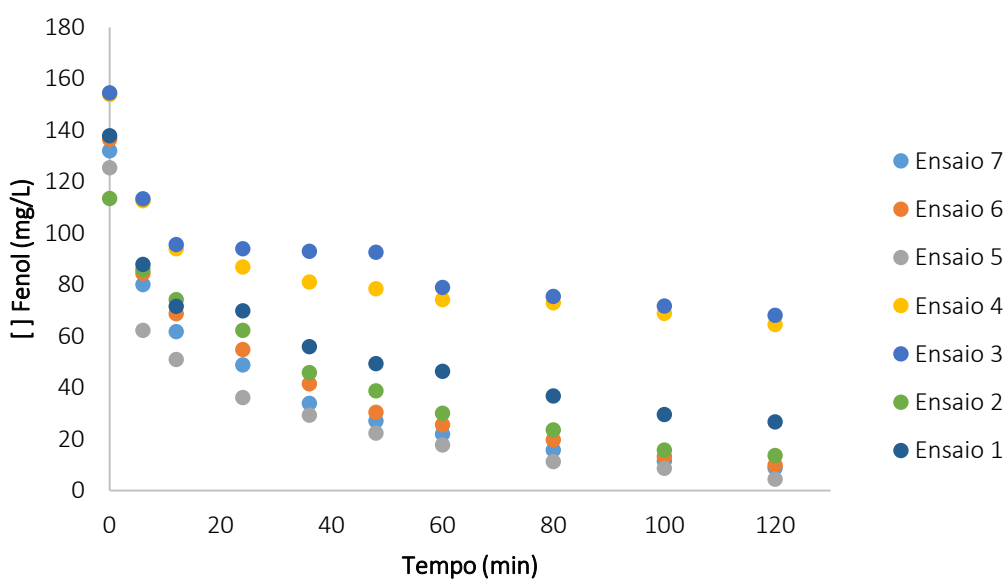
Ensaio	pH	Concentração $H_2O_2$ (mmol)	$K_{homog\acute{e}neo}$ ( $min^{-1}$ )	$R^2$
1	3	10	0,0084	0,8478
2	3	30	0,0108	0,9277
3	11	10	0,0052	0,7785
4	11	30	0,0068	0,8503
5	7	20	0,02	0,9725
6	7	20	0,0155	0,9581
7	7	20	0,0149	0,8976

As constantes cinéticas diminuíram com o aumento do pH de 3 para 11, assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ). Nestas condições, as constantes cinéticas de primeira ordem encontradas, para a melhor condição (os pontos centrais, ensaios 5, 6 e 7) de acordo com a taxa de eliminação de fenol, foram 0,02, 0,0155 e 0,0149  $min^{-1}$ , conforme tabela 18. Karci et al. (2013) também encontraram a melhor taxa de remoção no pH 7, assim como as constantes cinéticas muito próximas às encontradas no presente trabalho. Silva et al. (2016) encontraram constantes cinéticas semelhantes. Zhang e Li (2014) também encontraram constantes cinéticas 0,0163, 0,0141 e 0,0171  $min^{-1}$  semelhantes as do presente trabalho, na remoção de compostos fenólicos pelo processo de  $H_2O_2/UV$ .

### 4.3.2. Acoplagem $H_2O_2$ /UV/carvão ativado

#### 4.3.2.1. Cinéticas de adsorção

As curvas das cinéticas de oxidação de fenol por  $H_2O_2$ /UV/carvão ativado foram obtidas por meio da representação gráfica da concentração de fenol ( $mg.L^{-1}$ ) em função do tempo (minutos). A Figura 37 ilustra as variações entre as cinéticas de oxidação de fenol nas diferentes condições experimentais estudadas.



**Figura 37.** Concentração de fenol em função do tempo para o processo de acoplagem  $H_2O_2$ /UV/carvão ativado: Ensaio 1 (10 mmol  $H_2O_2$ ; pH 3), Ensaio 2 (30 mmol  $H_2O_2$ ; pH 3), Ensaio 3 (10 mmol  $H_2O_2$ ; pH 11), Ensaio 4 (30 mmol  $H_2O_2$ ; pH 11), Ensaios 5, 6 e 7 (20 mmol  $H_2O_2$ ; pH 7), todos na presença de 0,6 g de carvão ativado a 30 °C.

Os efeitos dos parâmetros na acoplagem foram muito semelhantes aos efeitos do processo  $H_2O_2$ /UV. As melhores condições para o processo  $H_2O_2$ /UV foram os pontos centrais (ensaios 5, 6 e 7), onde foram encontradas taxas de remoção de 86,29%, 87,69% e 93,01%, respectivamente. Quando adicionou-se o carvão ativado, no processo de acoplagem, esses valores aumentaram para 92,76%, 93,32% e 96,41%, conforme a Tabela 20.

**Tabela 20.** Taxas de remoção de fenol para os ensaios realizados no tratamento  $H_2O_2/UV/carvão$  ativado.

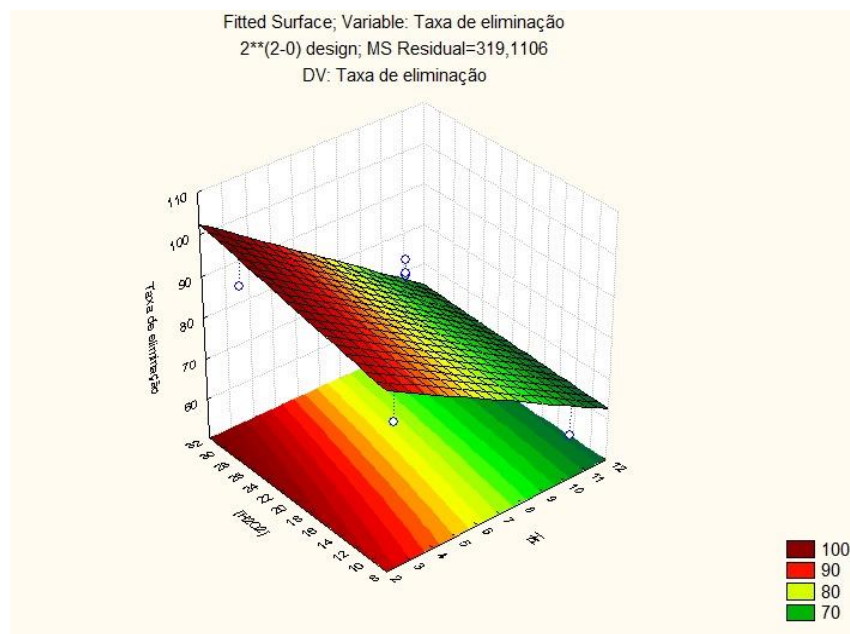
Ensaio	pH	Concentração $H_2O_2$ (mmol)	Eficiência de Remoção (%)
1	3	10	80,64
2	3	30	87,91
3	11	10	55,88
4	11	30	58,08
5	7	20	96,41
6	7	20	92,76
7	7	20	93,32

#### 4.3.2.2. *Análise estatística*

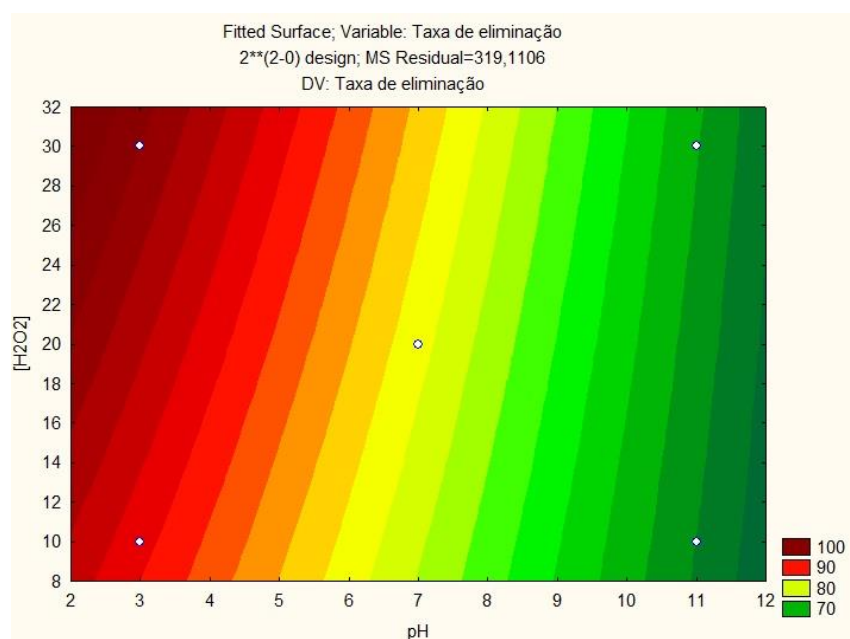
Assim como no processo  $H_2O_2/UV$ , os resultados da análise estatística mostraram que apenas a média foi significativa ao nível de 5% de significância ( $p < 0,05$ ), conforme a Tabela 21, apesar das taxas de remoção mostrarem claramente as influências de cada parâmetro, conforme Tabela 20. A superfície de resposta, Figura 38, e a curva de contorno, Figura 39, comprovam a influência negativa do pH e a influência positiva da concentração do  $H_2O_2$  na taxa de eliminação do fenol. Assim como no processo de  $H_2O_2/UV/carvão$  ativado, o  $H_2O_2$  pode funcionar como receptor de radicais hidroxila e acabar reduzindo a eficiência do processo, por isso os pontos centrais foram os melhores.

**Tabela 21.** Coeficientes de regressão para a resposta taxa de eliminação, no processo de  $H_2O_2/UV/carvão$  ativado.

Fatores	Coeficientes de Regressão	p-valor
Média	11,9544	0,0013
pH (1)	-1,5279	0,2239
$H_2O_2$ (2)	0,2651	0,8081
(1) e (2)	-0,1419	0,8961



**Figura 38.** Superfície de resposta do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão}$  ativado considerando o pH versus a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 39.** Curva de contorno do processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão}$  ativado considerando o pH versus a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 4.3.2.3. Modelagem matemática

Uma maneira de analisar as vias de degradação é calcular o mecanismo de contribuição cinética ( $\delta$ ). A reação homogênea é referente ao processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , e a

reação heterogênea é referente ao processo de adsorção. Assim, a contribuição cinética do mecanismo de degradação em fase homogênea é representado pelo  $\delta_{\text{homogêneo}}$  e na fase heterogênea é representado pelo  $\delta_{\text{heterogêneo}}$ , calculadas a partir das constantes cinéticas representadas na Tabela 22. Os resultados das contribuições cinéticas, da Tabela 23, mostram que a degradação do fenol é predominante na fase homogênea, mas uma parte dela ocorre na superfície do carvão ativado, mostrando que este contribui significativamente para o aumento da taxa de remoção do fenol.

**Tabela 22.** Constantes cinéticas de primeira ordem e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os ensaios realizados no tratamento  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão}$  ativado.

Ensaio	pH	Concentração $\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol)	$K_{\text{global}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
1	3	10	0,0118	0,9141
2	3	30	0,0173	0,9816
3	11	10	0,0059	0,7309
4	11	30	0,0086	0,713
5	7	20	0,0237	0,9597
6	7	20	0,02	0,965
7	7	20	0,0207	0,9534

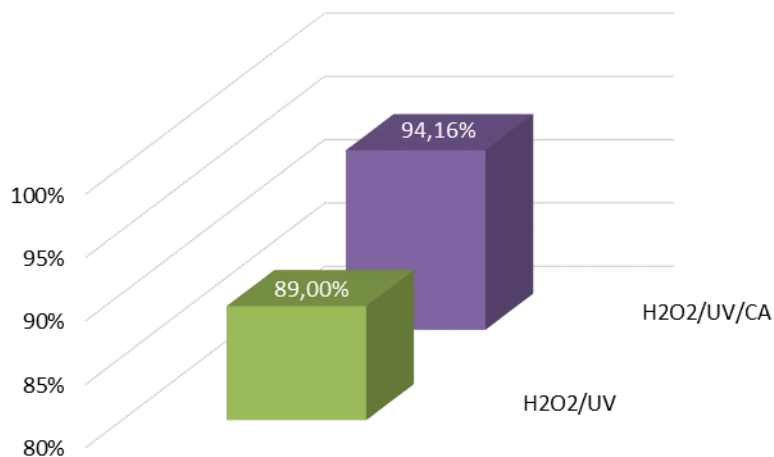
**Tabela 23.** Contribuições cinéticas ( $\delta$ ) para os ensaios realizados no tratamento  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão}$  ativado.

Ensaio	pH	Concentração $\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol)	$\delta_{\text{homogêneo}}$	$\delta_{\text{heterogêneo}}$
1	3	10	71,18	28,82
2	3	30	62,42	37,58
3	11	10	88,14	11,86
4	11	30	79,07	20,93
5	7	20	84,39	15,61
6	7	20	77,5	22,5
7	7	20	71,98	28,02

As constantes cinéticas diminuíram com o aumento do pH de 3 para 11, assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), mas maiores que as encontradas no processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , já que as taxas de degradação também foram maiores. Nestas condições, as constantes cinéticas de primeira ordem encontradas, para a melhor

condição (os pontos centrais, ensaios 5, 6 e 7) de acordo com a taxa de eliminação de fenol, foram 0,0237, 0,02 e 0,0207  $\text{min}^{-1}$ , conforme tabela 22.

Comparando-se os dois processos ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão ativado}$ ), a partir das médias dos pontos centrais de cada um, obtém-se uma diferença de 5,16%, referente à adição do carvão ativado, conforme representado na Figura 40.



**Figura 40.** Comparativo de taxa de eliminação de fenol entre  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão ativado}$  (pH 7, 20 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 0,6 g de carvão ativado) e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (pH 7 e 20 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

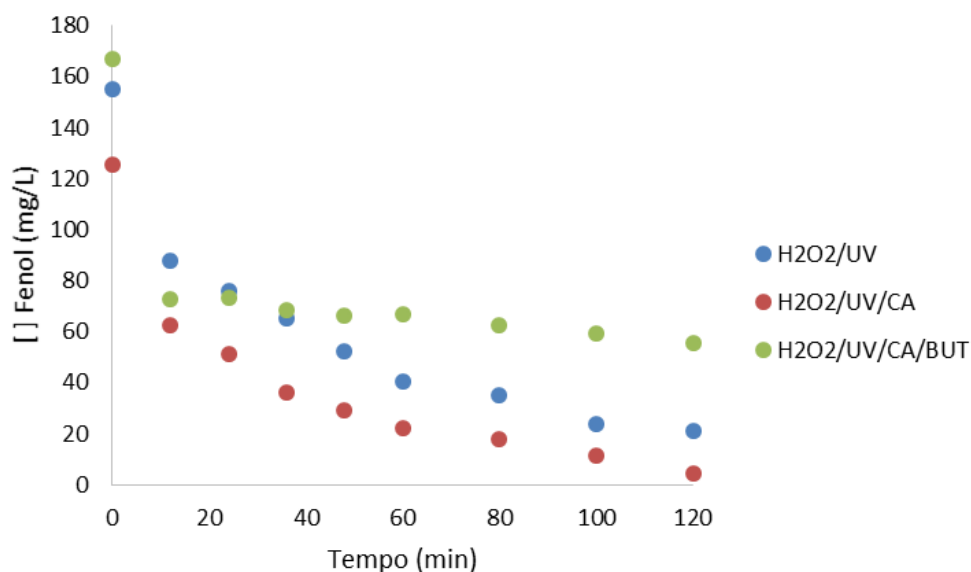
Para compreender melhor o impacto do carvão ativado, foi realizado o estudo do tipo de degradação de fenol (molecular ou radicalar). Para tal experiência aplicou-se à acoplagem um inibidor de radicais, tert-butanol, aplicado aos ensaios 5, 6 e 7 (pontos centrais do  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão ativado}$ ).

#### 4.3.3. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão ativado}/\text{tert-butanol}$

É possível afirmar que, nos casos em que as taxas de degradação de contaminantes-alvo são reduzidas significativamente na presença de supressores, as reações de radicias hidroxila estão envolvidas. Álcoois como *n*-butanol e tert-butanol são bem conhecidos como supressores de radicais  $\bullet\text{OH}$  na região gasosa e/ou na região interfacial das bolhas colapsando (MANOUSAKI et al., 2004).

A curva da cinética de acoplagem  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{carvão ativado}/\text{tert-butanol}$  está apresentada na Figura 41, através da representação gráfica da concentração de fenol ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em função do tempo (minutos). Utilizou-se um capturador de radicais  $\bullet\text{OH}$

(scavenger), neste caso, tert-butanol (6 g.L-1) (Condições experimentais: [Fenol]= 0,2 g.L-1, 33 W, pH 7, 0,6 g de carvão ativado, 30°C) e as análises foram feitas em 120 minutos de reação. As outras cinéticas dos tratamentos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV também foram traçadas para evidenciar a influência destes radicais na eliminação do fenol em fase aquosa.



**Figura 41.** Comparativo entre as cinéticas dos processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado (pH 7, 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,6g de carvão ativado), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (pH 7 e 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado/tert-butanol (pH 7, 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,6 g de carvão ativado e 0,6g/L de tert-butanol).

O experimento confirma que o ataque de radicais •OH é um mecanismo muito importante envolvido na degradação do Fenol. Da mesma forma, Patil e Gogate (2012) observaram que a remoção de metilparation (20 mg/L) foi inibida por tert-butanol (1 g/L) sob cavitação hidrodinâmica e então confirmaram que a degradação foi dominada pelo ataque de radicais livres. Arlen (2016) utilizou n-butanol como inibidor de radicais livres (22 vezes a concentração do Fenol) e encontrou uma diferença de 55,5% de remoção entre o tratamento com n-butanol e na ausência dele.

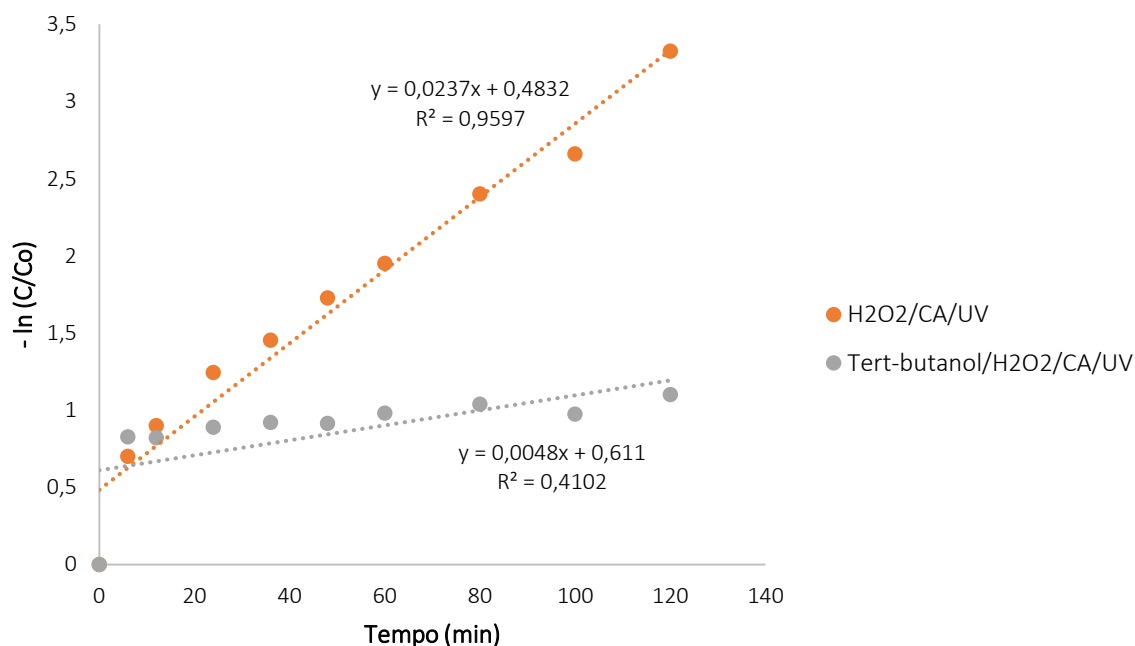
#### 4.3.3.1. Modelagem matemática

Para o tratamento  $H_2O_2/UV/carvão\ ativado/tert-butanol$  obteve-se uma taxa de eliminação de fenol de 66,75% com constante de velocidade de primeira ordem de  $0,0048\ min^{-1}$ , já os valores correspondentes na ausência de tert-butanol foram de 96,41% e  $0,0237\ min^{-1}$ , conforme Tabela 24. A redução na constante cinética trouxe uma consequente redução na taxa de eliminação do fenol, comprovando a inibição por radicais livres.

**Tabela 24.** Comparativo entre as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e taxas de eliminação dos processos  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/UV/carvão\ ativado$  e  $H_2O_2/UV/carvão\ ativado/tert-butanol$ .

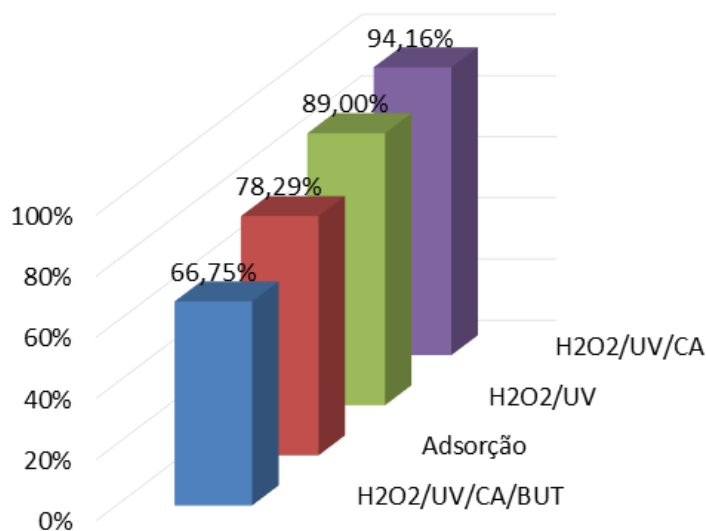
Processo	K ( $min^{-1}$ )	Taxa de eliminação (%)
$H_2O_2/UV$	0,0168	89
$H_2O_2/UV/carvão\ ativado$	0,0237	94,16
$H_2O_2/UV/carvão\ ativado/tert-butanol$	0,0048	66,75

Para o cálculo das constantes cinéticas foi realizado um gráfico, Figura 42, que mostra o logaritmo neperiano da concentração relativa do fenol versus o tempo, em que a constante cinética de primeira ordem é o coeficiente angular da reta. Para a o tratamento  $H_2O_2/UV/CA$  a constante é de  $0,0237\ min^{-1}$  e para o tratamento  $H_2O_2/UV/CA/tert-butanol$  a constante é de  $0,0048\ min^{-1}$  e, consequentemente, a constante cinética referente a contribuição dos radicais  $\bullet OH$  é a diferença entre elas,  $0,0189\ min^{-1}$ . A contribuição radicalar  $\delta_{OH^\bullet}$  nas constantes cinéticas é de 79,74%.



**Figura 42.** Efeito no tert-butanol na remoção do Fenol. Condições experimentais: 0,6 g de carvão ativado, 33W, pH 7, [Fenol]=0,2 g/L, 30°C

O valor encontrado da contribuição radicalar de  $\delta_{OH^\bullet}$  indica que 79,74% da eliminação do fenol no processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado foi ocasionada pela ação de radicais hidroxila e apenas 22,36% pela adsorção do carvão ativado. Sendo assim, deve ser realizada uma viabilidade econômica para o acréscimo do carvão ativado. Valdés e Zaror (2006) também encontraram uma contribuição radicalar significativa, de 82% na remoção de benzotiazol pelo uso de O<sub>3</sub>/Carvão ativado, sendo a via oxidativa a principal via de degradação do elemento estudado. A Figura 43 apresenta todos os processos avaliados, adsorção com carvão ativado, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado/tert-butanol, onde a acoplagem de um Processo Oxidativo Avançado com a adsorção por carvão ativado se mostrou eficiente no que diz respeito à eliminação de fenol.



**Figura 43.** Comparativo de taxa de eliminação de fenol entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado (pH 7, 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,6 g de carvão ativado), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (pH 7 e 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), adsorção (pH 7 e 0,4 g de carvão ativado) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado/tert-butanol (pH 7, 20 mmol de DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,6 g de carvão ativado e 0,6 g/l de tert-butanol)

## 5. CONCLUSÃO

O presente estudo avaliou o potencial do carvão ativado no processo de acoplagem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado e a eficiência do mesmo. Na caracterização física do adsorvente encontrou-se 512,272 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> como área superficial do carvão ativado, 0,295 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> o volume total de poros, 0,229 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> o volume de microporos, 23,021 Å o tamanho médio dos poros e a consequente classificação como material predominantemente microporoso. A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou uma irregularidade na estrutura superficial e também o preenchimento dos poros pelo fenol após o processo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/carvão ativado. A análise termogravimétrica e a análise térmica diferencial mostrou que a perda de aproximadamente 75% da massa do carvão ativado ocorre em média entre as temperaturas de 430°C a 650°C, estando associada à decomposição de carboidratos (celulose e hemicelulose). Em se tratando de caracterização química a espectroscopia no infravermelho identificou os grupos funcionais que fazem parte da composição do carvão ativado. Também fez-se o Ponto de Carga Zero no qual foi determinado o valor de 7,27.

No estudo das cinéticas, as capacidades de adsorção foram determinadas, obteve-se no melhor ensaio (pH 11, 45°C e 0,6 g de carvão ativado) 30,79 mg.g<sup>-1</sup> e este foi escolhido de acordo com a análise estatística. Os valores determinados nas cinéticas de adsorção foram ajustados, e para a maioria dos ensaios obteve-se uma melhor adequação dos dados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Por meio dos valores encontrados e pela análise estatística identificou-se a influência dos fatores para o processo de adsorção, sendo um efeito positivo pela temperatura, efeito positivo pelo pH e negativo pela massa de carvão ativado, sobre a capacidade de adsorção. A partir do melhor ensaio obtido nas cinéticas, foram realizadas as isotermas de adsorção em três temperaturas diferentes (15, 30 e 45°). O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados obtidos das isotermas. O cálculo dos parâmetros termodinâmicos mostrou que apesar do ensaio a 45°C ter sido melhor, os valores de  $\Delta G^\circ$  encontrados nos ensaios de 30°C e 45°C são muito próximos e isso significa que a variação da temperatura não influencia na espontaneidade do processo, portanto seguiu-se os experimentos a 30°C.

Para os tratamentos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA utilizou-se um delineamento fatorial 2<sup>2</sup> + 3 pontos centrais, variando o pH e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a resposta quantificada pela taxa de remoção de fenol. Para ambos os tratamentos, o pH mostrou efeito negativo sobre a taxa de eliminação e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou efeito positivo. Os melhores ensaios para os processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA foram os pontos centrais (pH 7 e 20 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e obtiveram taxas de eliminação de fenol de 89% e 94,16%, respectivamente. Com a presença de um inibidor de radicais livres (tert-butanol) foi calculada a contribuição cinética dos radicais hidroxila, mostrando que 77,64% da eliminação de fenol no tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA foi ocasionado pela ação dos radicais hidroxila. O processo de acoplagem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV/CA se mostrou aceitável, apresentando uma taxa de remoção maior que para o processo de adsorção sozinho com o tempo de remoção bem menor. Apesar disso, é necessário que a indústria faça uma análise de viabilidade econômica para o acréscimo do carvão ativado no sistema de tratamento proposto por este estudo, já que a contribuição do mesmo foi pequena.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H.; AZIZ, N. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 1, p. 70–76, 2007.
- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH, L. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. v. 33, p. 1–10, 2003.
- ALKAN, M., DOGAN, M. Adsorption kinetics of Victoria blue onto perlite, *Fresenius Environ. Bull.* 12 (2003) 418–425.
- ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. Ozonation of p-chlorophenol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 69, n. 3, p. 303–317, 1999.
- ASFOUR, H.M.; FADALI, O.A.; NASSAR, M.M.; EL-GEUNDI, M.S. Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 35 (1985) 21–27.
- ATAR, N.; OLGUN, A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. v. 150, p. 122–130, 2009.
- AWORN, A., THIRAVETYAN, P., NAKBANPOTE, W. Preparation and characteristics of waste activated carbon by physical activation having micro and mesopores. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 2, p. 279-285, 2008.
- BANDOSZ, T. J.; ANIA, C. O. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. p. 159–229, 2006.
- BARBOSA, C. S.; SANTANA S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 3, 447-453, 2014.
- BEKER, U.; GANBOLD, B.; DERTLI, H.; GÜLBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 2, p. 235–240, 2010.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.

CENTI, G.; CIAMBELLI, P.; PERATHONER, S.; RUSSO, P. Environmental catalysis: Trends and outlook. *Catalysis Today*, v. 75, n. 1–4, p. 3–15, 2002.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado de turfa e sua utilização na remoção de poluentes, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003.

CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. *Diário Oficial da União*, p. 9, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. *Diário Oficial*, n. 53, p. 58–63, 2005.

DABROWSKI, A.; PODKOCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.

DURŞUN, G.; HANDAN C.; DURŞUN, A. Y. Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp. *Journal of hazardous materials*, v. 125 p. 175–182, 2005.

EL, H. M. A.; YOUNIS, S. A.; ALI, H. R.; ZAKI, T. Microporous and Mesoporous Materials Statistical modeling and optimization of phenol adsorption from water by modified Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>: Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 241, p. 210–217, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.12.010>>.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, n. 4, p. 1034–1042, 2002.

FERRAZ, D. L. L. Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo. 2011.

GARCIA-ARAYA, J.F.; BELTRAN, F.J.; ALVAREZ, P.; MASA, F.J. Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater, *Adsorption* 9 (2003) 107–115.

GEADA, O. M.; DUARTE, R. N. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2006.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GRANT, T.M., KING, C.J., 1990. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 264–271.

GREGG, S. I.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area And Porosity*, Academy Press Inc., 2ª edição. 1982.

GUPTA, V. K.; SHARMA, M.; SINGH, K.; VYAS, R. K. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* Reactive adsorption of phenol onto Fe-GAC : Parallel pore batch modeling and experimental studies. v. 63, p. 116–124, 2016.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *J. Phys. Chem. B*106 p.10935 – 10943, Junho 2002.

HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F., 1996. Kinetic studies of competitive heavymetal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology.* 17, 71-77.

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

HUANG, C. R.; SHU, H. Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV O3 and UV H2O2 processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 41, n. 1, p. 47–64, 1995.

IPEK, I.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. *Journal of Water Process Engineering* Separation of bisphenol A and phenol from water by polymer adsorbents : Equilibrium and kinetics studies. *Journal of Water Process Engineering*, v. 16, p. 206–211, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.01.006>>.

ISLAM, A.; AHMED, M. J.; KHANDAY, W. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 138, n. August 2016, p. 279–285, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010>>.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. v.57, p. 603. 1985.

KADIROVA, Z. C.; KATSUMATA, K.; ISOBE, T.; MATSUSHITA, N.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption and photodegradation of methylene blue with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - activated carbons under UV illumination in oxalate solution. *Biochemical Pharmacology*, v. 2, n. 4, p. 2026–2036, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.03.002>>.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON. I.; BEKBOLET, M. Advanced oxidation of a commercially important nonionic surfactant: investigation of degradation products and toxicity. *Journal of hazardous materials*, v.263, p. 275-282, 2013.

KRALIK, P.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; LONCARIC BOZIC, A. Degradation of chlorinated hydrocarbons by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: The application of experimental design and kinetic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 158, n. 2, p. 154–166, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.023>>.

KULA, I.; UGURLU, M.; KARAOGLU, H.; CELIK, A. Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource technology*, v. 99, p. 492–501, 2008.

LAGERGREN, S.,1898. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39.

LEAL. C. C. A. Avaliação da remoção do corante remazol Black b em efluentes têxteis utilizando como Adsorvente o mesocarpo do coco verde. 2003.

LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A. M. Photochemical processes of water treatment. *Chem. Rev.*, v. 93, n.2, p.671-698, 1993.

MANOUSAKI, E.; PSILLAKIS, E.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Research*, v. 38, n.17, p. 3751-3759, 2004.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MIAO, Q.; TANG, Y.; XU, J.; LIU, X.; XIAO, L.; CHEN, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*. v. 44, p. 458–465, 2013.

MICHAŁOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols – sources and toxicity, *Pol. J. Environ. Stud.* 16 (2007) 347–362.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by zncl<sub>2</sub> activation. *Chemical engineering journal*, v. 115, p. 121–131, 2005.

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

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217–261, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>>.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes and Pigments*, v. 68, n. 2–3, p. 133–142, 2006.

NAMANE, A.; HELLAL, A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, n. 1, p. 618–625, 2006.

NAMASIVAYAM, C.; MUNIASAMY, N.; GAYATRI, K.; RANI, M.; RANGANATHAN, K. REMOVAL OF DYES FROM A Q U E O U S SOLUTIONS BY CELLULOSIC WASTE O R A N G E PEEL. v. 57, p. 37–43, 1996.

NOURI, S., HAGHSERESHT, F. Adsorption of *p*-nitrophenol in untreated and treated activated carbon, *Adsorption* 10 (2004) 79–86.

PATIL, P. N.; GOGATE, P. R. Degradation of methyl parathion using hydrodynamic cavitation: Effect of operating parameters and intensification using additives. *Separation and Purification Technology*, v. 95, p. 172–179, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.019>>.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy* third edition Thomson Learning, Inc., 2001.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BARROS, M. A.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, n. 4, p. 219–256, 2004.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 5, 1139-1143, 2009.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R.S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes, *Chemosphere* 155 (2016) 591–605, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. *The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois, Chicago, p. 13, 2004.

ROY, G. M. *Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries*. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland. 1995.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHMAL, M. *Cinética e Reatores: aplicação na engenharia química. Engenho de Dentro: Synergia*. p 572. 2010.

SCHNEIDER, E. L.; *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Brasil, 2008.

SENTURKA, H. B.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SOYLAK, M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified *tirebolu bentonite*: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of hazardous materials*, v. 172, p. 353–362, 2009.

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

SMÍSEK, M.; CERNY, S. *Active carbon: manufacture, properties and applications*. New York: Elsevier, 1970.

SOARES, L. A. Síntese, ativação e caracterização de carvão obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e avaliação da capacidade de adsorção. Dissertação. 86f. 2014. Mestrado em engenharia química – Programa de Pós-graduação em engenharia química da UFRN, Natal/RN.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; BASHESWAR, P.; MISHRA, I. M.; *Colloids Surf., A* 2006, 272, 89.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*. 89, 31 – 60.

XIONG, W.; TONG, J.; YANG, Z.; ZENG, G.; ZHOU, Y.; WANG, D. *Journal of Colloid and Interface Science* Adsorption of phosphate from aqueous solution using iron-zirconium modified activated carbon nanofiber : Performance and mechanism. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 493, p. 17–23, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.024>>.

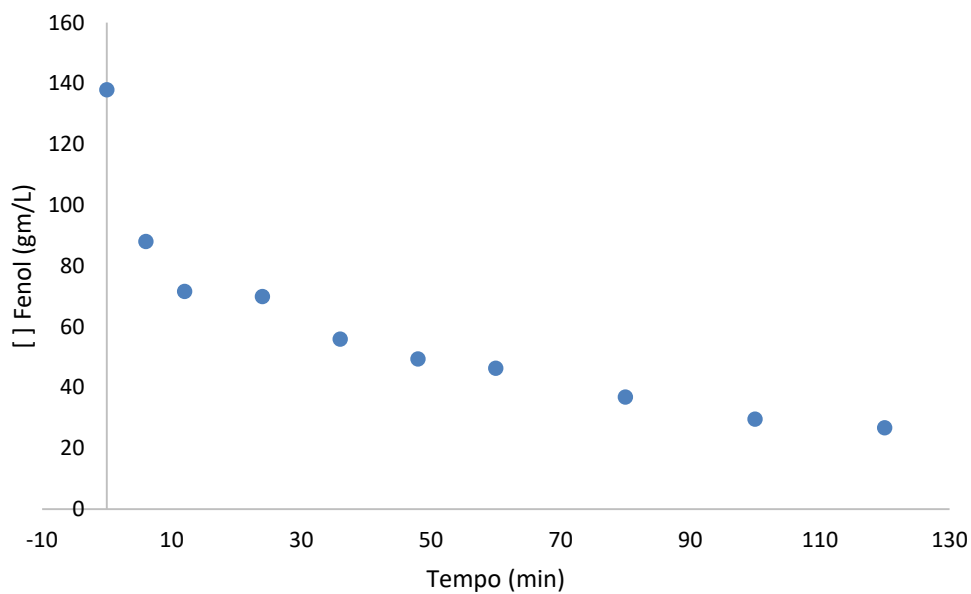
YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, p. S1155–S1162, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>>.

VALDÉS, H. ZAROR, C. A. Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon : Kinetic approach. v. 65, p. 1131–1136, 2006.

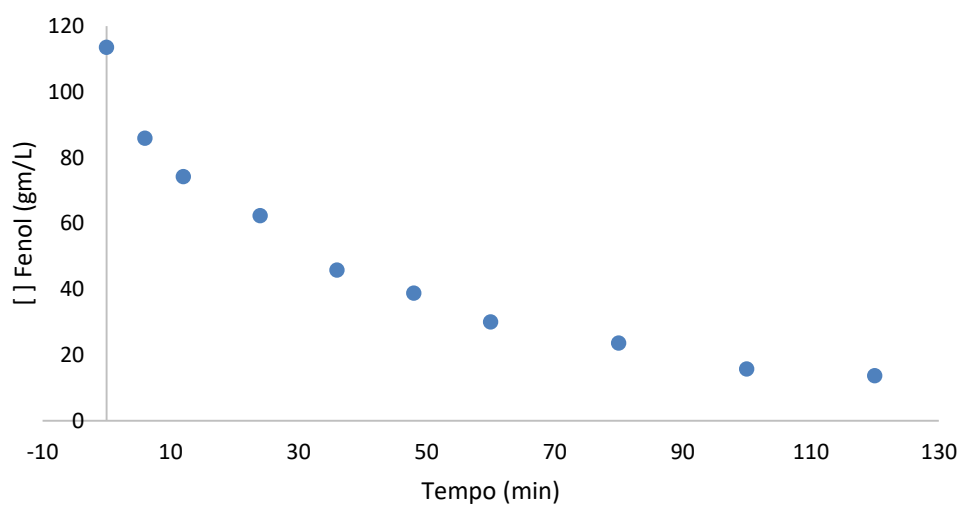
ZHANG, A.; LI, Y. Science of the Total Environment Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. Science of the Total Environment, The, v. 493, p. 307–323, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.149>>.

## APÊNDICES

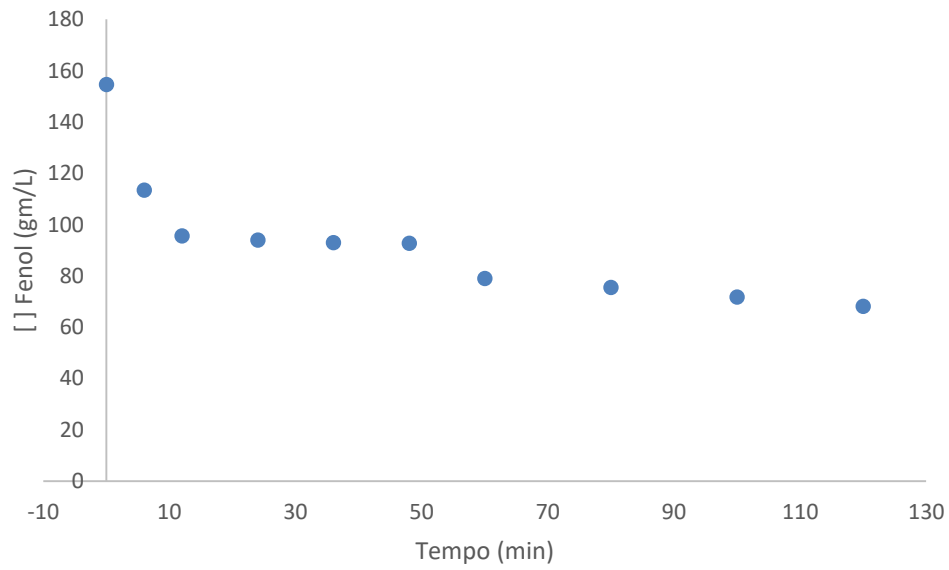
Cinéticas de oxidação realizadas no tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/carvão ativado:



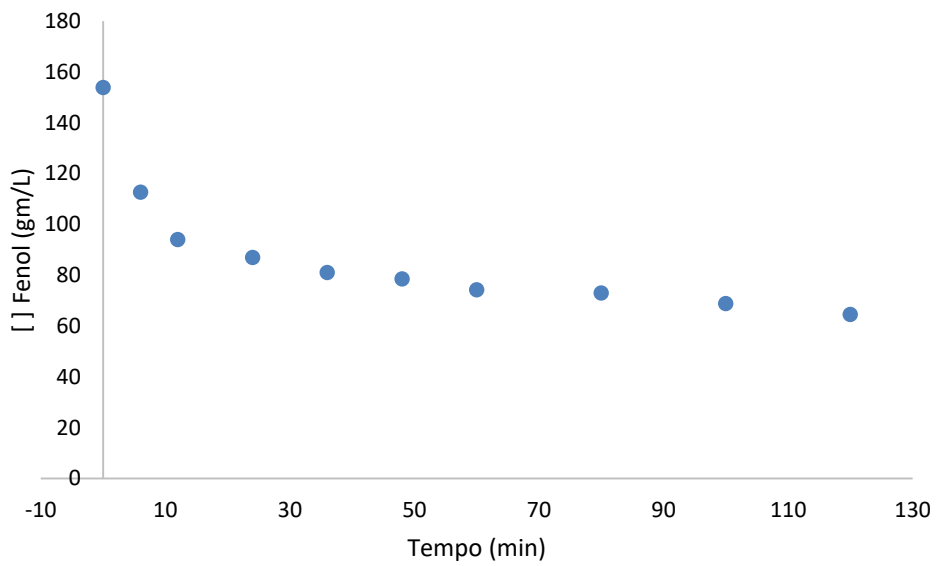
Ensaio 1 (10 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 3)



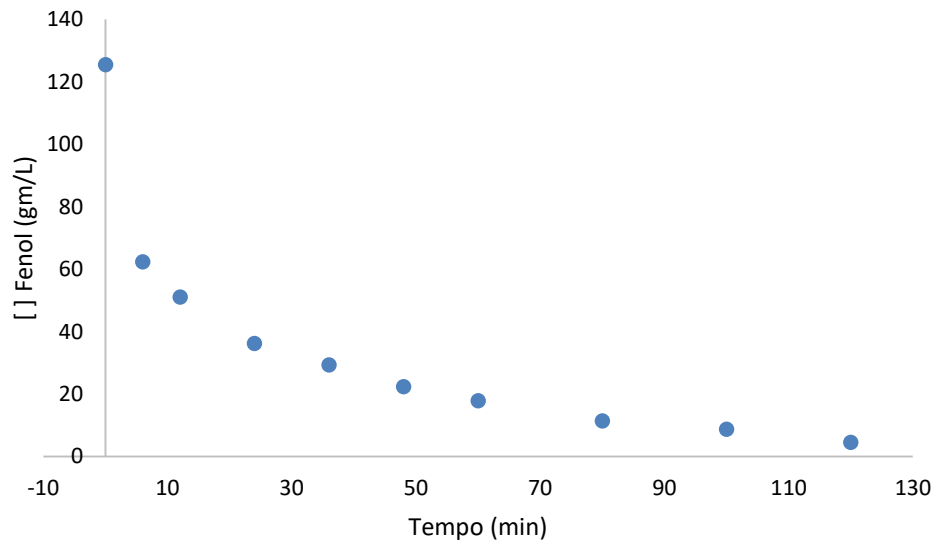
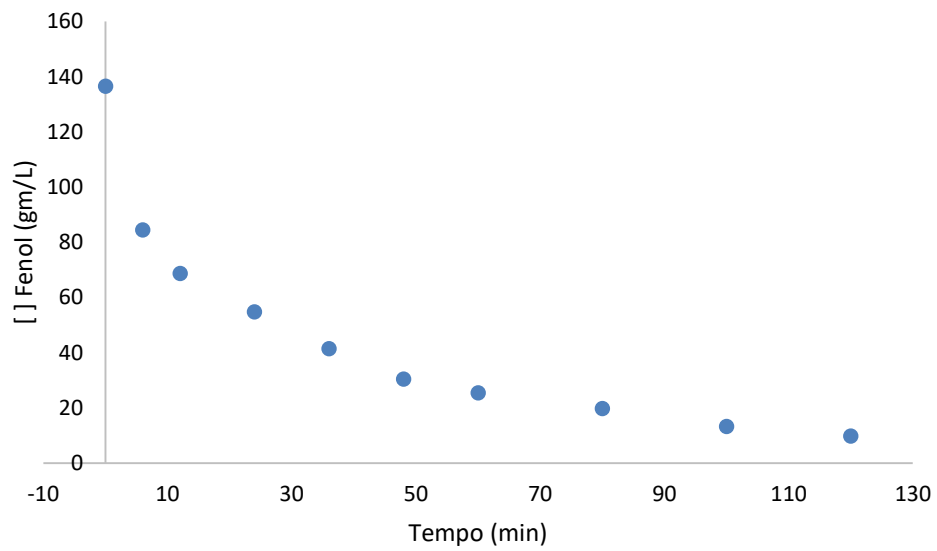
Ensaio 2 (30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 3)

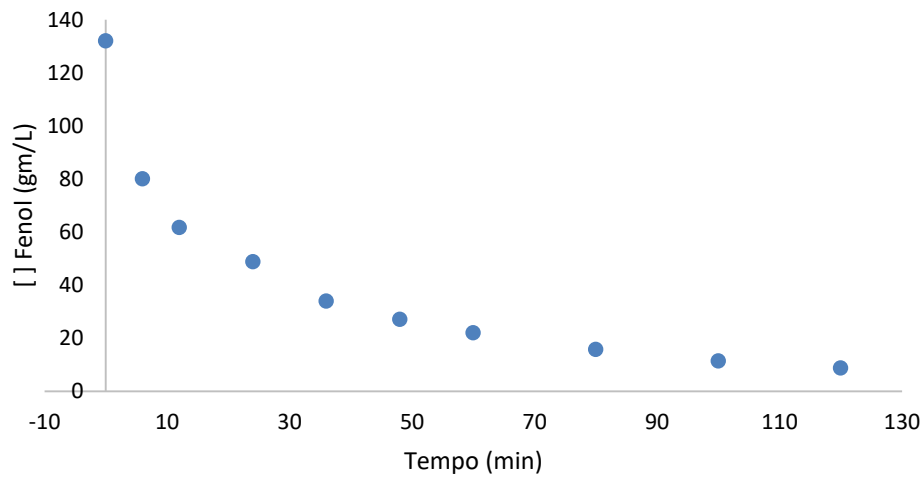


Ensaio 3 (10 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 11)



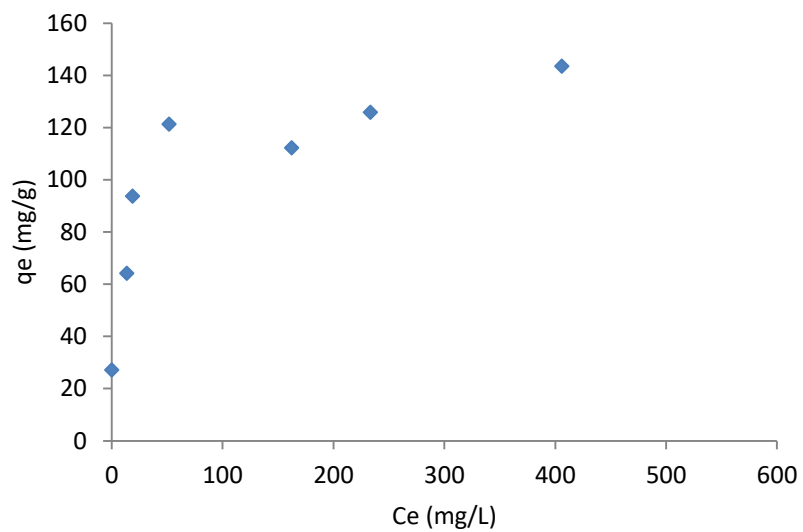
Ensaio 4 (30 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 11)

Ensaio 5 (20 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 7)Ensaio 6 (20 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 7)

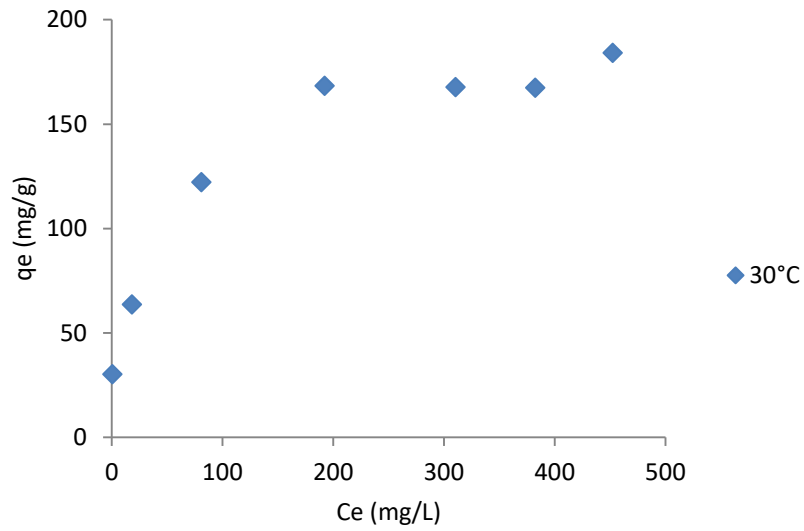


Ensaio 7 (20 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; pH 7)

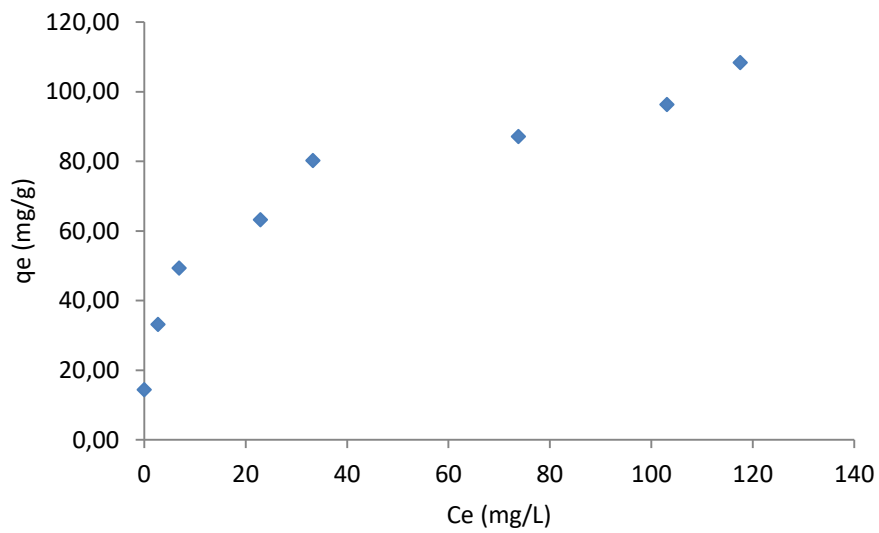
Isotermas de adsorção:



15°C, 0,6 g de carvão ativado, em pH 11 com concentração inicial de Fenol variando de 50 a 500 mg/L



30°C, 0,6 g de carvão ativado, em pH 11 com concentração inicial de Fenol variando de 50 a 500 mg/L



45°C, 0,6 g de carvão ativado, em pH 11 com concentração inicial de Fenol variando de 50 a 500 mg/L