



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

## **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**

**Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação  
em Engenharia Química do Centro Tecnológico  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial à obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química**

**Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José**

**Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de F. P. M. Moreira**

**SOELI FRANCISCA MAZZINI MONTE BLANCO**

**Florianópolis**

**junho de 2001.**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA  
COM CARVÃO MINERAL**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. HUMBERTO JORGE JOSÉ**

**CO-ORIENTADOR: PROF<sup>A</sup>. DR<sup>A</sup>. REGINA DE F. P. M. MOREIRA**

**SOELI FRANCISCA MAZZINI MONTE BLANCO**

**FLORIANÓPOLIS / SC**

**JUNHO – 2001**

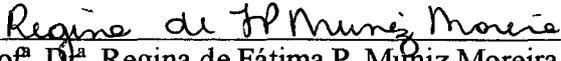
# Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral

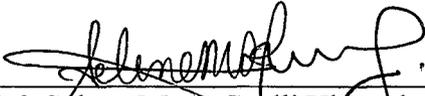
Por

**Soeli Francisca Mazzini Monte Blanco**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

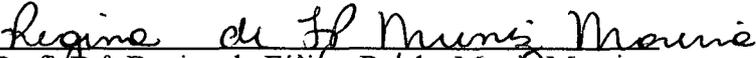
  
Prof. Dr. Humberto Jorge José  
Orientador

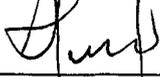
  
Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima P. Muniz Moreira  
Co-orientadora

  
Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
Coordenadora do CPGENQ

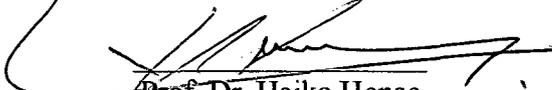
## Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Humberto Jorge José

  
Prof.ª Dr.ª Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

  
Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

  
Prof.ª Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado

  
Prof. Dr. Haiko Hense

**Florianópolis, 29 de Junho de 2001**

Dedico este trabalho, em especial para minha família: Klaus, Luíza e Carlos,  
que me deram incentivo, apoio, compreensão e amor.

## AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

Aos meus pais, Carlos e Margot, que sempre foram exemplo de dedicação, não medindo esforços para nos dar condições de estudar, afirmando que esta é a melhor herança.

Ao Prof. Dr. Humberto Jorge José, pela orientação, compreensão e apoio.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pelo apoio e vasto material bibliográfico que me foi disponibilizado.

À Prof<sup>a</sup>. Jane Gelinski (UNOESC/Videira) e Prof. Dr. Leonel T. Pinto (UFSC) por terem oportunizado o ingresso no curso.

Ao SENAI/CTAL de Chapecó pelo apoio dado quanto ao uso do laboratório de físico-química.

Ao Prof. Lauro Bassi e Luciano Mezalira (EPAGRI), pela disponibilidade e boa vontade no acompanhamento dos trabalhos de campo.

Ao Dr. João Milton Rossete (CASAN), pelo apoio no empréstimo de alguns equipamentos, prestatividade e troca de informações.

A FUNCITEC pelo suporte financeiro.

À mestranda Vivian Madeira pelo apoio e amizade.

Ao Edvilson Silva, secretário da pós-graduação, pela sua prestatividade e amizade.

À todos os colegas do curso de pós-graduação que nestes anos de convivência demonstraram seu companheirismo e amizade.

À todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

**ÍNDICE**

<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XI</b>
<b>RESUMO</b>	<b>XIII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XIV</b>
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 – OBJETIVOS</b>	<b>9</b>
<b>2.1 – Objetivo Geral</b>	<b>9</b>
<b>2.2 – Objetivos Específicos</b>	<b>9</b>
<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>10</b>
<b>3.1 – Considerações sobre a Bacia Hidrográfica</b>	<b>10</b>
<b>3.2 – Contaminação por fenol</b>	<b>13</b>
<b>3.3 – Propriedades do fenol e suas características.</b>	<b>15</b>
<b>3.4 – Adsorção</b>	<b>16</b>
<b>3.4.1 – Tipos de Adsorção</b>	<b>17</b>
<b>3.4.2 – Fatores que influenciam na adsorção</b>	<b>19</b>
<b>3.4.3 – Cinética de Adsorção</b>	<b>20</b>
<b>3.4.4 – Termodinâmica de Adsorção</b>	<b>21</b>
<b>3.4.4.1 – Isotermas de Adsorção</b>	<b>22</b>
<b>3.4.4.1.1 – Modelo de Langmuir</b>	<b>22</b>
<b>3.4.4.1.2 – Modelo de Freundlich</b>	<b>25</b>
<b>3.4.4.1.3 – Modelo de BET</b>	<b>25</b>

3.5 – Adsorventes	26
3.5.1 – Adsorção de fenóis em águas	34
<b>4 – PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>37</b>
4.1 – Materiais	37
4.1.1 – Adsorventes	37
4.1.1.1 – Análise e Caracterização dos carvões precursores dos adsorventes e dos adsorventes	39
4.1.1.1.1 – Análise imediata	39
4.1.1.1.2 – Composição química	39
4.1.1.1.3 – Área superficial	41
4.1.1.1.4 – Número de iodo	41
4.1.2 – Reagentes	41
4.2 – Metodologia	42
4.2.1 – Ensaio	42
4.2.1.1 – Preparação	42
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
5.1 – Termodinâmica de adsorção	48
5.1.1 – Resultados experimentais de adsorção para fenol em carvão CB 1A em diferentes temperaturas	48
5.1.2 – Comparação do efeito das diferentes temperaturas na adsorção do fenol sobre o carvão CB 1A	50
5.1.3 – Adsorção de fenol em carvão CB 1A e CBB FLT	51
5.1.4 – Comparação da adsorção de fenol em carvão CB 1 <sup>A</sup> e CBB FLT com carvão Comercial	54
<b>6 – CONCLUSÕES</b>	<b>56</b>
<b>7 – SUGESTÕES</b>	<b>57</b>

**8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1.1.: Disponibilidade mundial das reservas de água.	1
Tabela 1.2.: Síntese das legislações brasileiras federais sobre recursos hídricos.	3
Tabela 1.3.: Síntese das legislações estaduais sobre recursos hídricos.	5
Tabela 1.4.: Classificação das águas doces.	6
Tabela 1.5.: Padrões do Regulamento Nacional Primário de Água Potável (EUA).	7
Tabela 3.1: Características físicas das bacias hidrográficas.	10
Tabela 3.2.: Fontes poluidoras mais comuns e tipos de poluição da região hidrográfica do meio oeste catarinense.	12
Tabela 3.3: Condições-limite de fenóis para águas interiores.	13
Tabela 3.4.: Concentração limiar de odor.	14
Tabela 3.5.: Teor máximo de poluentes que os efluentes industriais podem conter, para lançamento direto ou indireto nos rios.	14
Tabela 3.6.: Toxicidade do fenol.	14
Tabela 3.7.: Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, RL.	24
Tabela 3.8.: Percentual de carbono – C (%) - em matérias brutas.	27
Tabela 3.9.: Classificação de diâmetro dos poros (IUPAC).	29
Tabela 4.1 – Análise Imediata dos Carvões (conforme Norma da ABNT, 1940).	39

Tabela 4.2.: Composição química da matéria mineral (% em peso)	40
Tabela 4.3.: Análise elementar dos carvões	40
Tabela 4.4 – Área Superficial dos Carvões, medida com CO <sub>2</sub> à 25°C.	40
Tabela 4.5.: Número de iodo dos Carvões, segundo norma MB-3410 (ABNT).	41
Tabela 4.6.: Dados físico-químicos do fenol.	41
Tabela 5.1.: Resultados de fenol encontrados nas amostras analisadas.	45
Tabela 5.2.: Parâmetros da isoterma de BET à diferentes temperaturas.	51
Tabela 5.3.: Parâmetros da isoterma de BET à 25 °C em carvão CB 1A e carvão CBB FLT.	51
Tabela 5.4.: Parâmetros da isoterma de BET à 25°C em diferentes carvões.	54

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1.: Gerenciamento de recursos hídricos no estado de Santa Catarina.	4
Figura 3.1.: Bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina.	11
Figura 3.2.: Pontos potencialmente críticos de contaminação em Santa Catarina.	12
Figura 3.3.: Fórmula molecular de alguns compostos fenólicos	15
Figura 3.4.: Exemplo da estrutura plana basal de um carvão ativado com vapor d'água.	28
Figura 3.5.: Exemplos de grupos oxigênio funcionais na superfície de carvão ativado.	31
Figura 5.1.: Nível de fenol (mg/l) encontrado em poços artesianos.	46
Figura 5.2.: Nível de fenol (mg/l) encontrado no rio Lajeado São José.	46
Figura 5.3.: Nível de fenol (mg/l) encontrado nas amostras da bacia hidrográfica dos rios Chapecó e Irani.	47
Figura 5.4.: Isoterma experimental de adsorção para fenol à 25 °C em carvão CB 1A.	48
Figura 5.5.: Isoterma experimental de adsorção para fenol à 30 °C em carvão CB 1A.	49
Figura 5.6.: Isoterma experimental de adsorção para fenol à 35 °C em carvão CB 1A.	49
Figura 5.7.: Isotermas experimentais de adsorção para fenol à 25°C, 30°C e 35°C, em carvão CB 1A.	50
Figura 5.8.: Isotermas experimentais de adsorção para fenol a 25 °C em carvão CB 1A e carvão CBB FLT.	52

Figura 5.9.: Percentual de remoção de fenol a 25 °C em carvão CB 1A e carvão CBB FLT. 53

Figura 5.10.: Isotermas experimentais de adsorção para fenol a 25 °C em Carvões CB 1A, CBB FLT e Comercial 55

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a capacidade de adsorção de dois carvões minerais na remoção de fenol em solução aquosa. Os carvões Bonito 1A (CB 1A) e flotado (CBB FLT) foram utilizados experimentalmente com solução de fenol na concentração de 10mg/l para avaliação de suas propriedades adsorventes.

Foram determinados os parâmetros de adsorção para as isotermas de BET. Os dados fundamentais foram obtidos sob agitação controlada em diferentes temperaturas, à 25°C, 30°C e 35°C, respectivamente, em pH 6,0.

Os resultados experimentais obtidos com carvão pirolisado mostraram elevada capacidade de adsorção para fenol, enquanto que no carvão flotado os resultados foram ligeiramente inferiores. Na comparação de dados de adsorção dos carvões minerais estudados com resultados obtidos com carvão vegetal comercial foi demonstrada elevada efetividade na adsorção de fenol.

## ABSTRACT

In this work there was study the adsorption capacity from two mineral coals in the remotion of phenol from aqueous solution. The coals Bonito 1A (CB 1A) and flotised (CBB FLT) was used in the experiments with phenol solution at 10mg/l concentration for available the absorption capacity.

The adsorption parameters was determined for the BET isotherms. Fundamental data was obtained below controlled agitation in different temperatures, 25°C, 30°C and 35°C, respectively, in pH 6,0.

Experimental results obtained with the pirolised coal shown high absorption capacity for phenol, while the flotised coal was slighty lower. Compared absorptions datas from the mineral coals studies with comercial vegatable coal shown high adsorption capacity in the remotion of phenol.

## 1. INTRODUÇÃO

A preocupação global para as águas de consumo é crescente, principalmente devido à agressão da poluição perante o Meio Ambiente. O problema de contaminação orgânica e química em águas é assunto de grande escala de importância à nível mundial. A tabela 1.1 mostra a disponibilidade mundial das reservas de água.

Tabela 1.1.: Disponibilidade mundial das reservas de água

QUANTIDADE DE ÁGUA TOTAL NA TERRA	1.370 milhões de km <sup>3</sup>
Oceanos	97,40%
Geleiras polares e glaciais	
Águas subterrâneas profundidade > 800m	2,30%
Águas subterrâneas profundidade < 800m	0,29%
Rios e lagos	0,01%

fonte: Soares, 1999.

A água é essencial para a existência da vida, pois as reações bioquímicas ocorrem em meio aquoso, pelo transporte de íons através das membranas celulares. A água disponível para suprir as necessidades diárias do homem em suas várias atividades domésticas, agrícolas, industriais, serviços públicos de consumo, irrigações, carreamento de detritos ou geração de energia, é proveniente de lagos, rios e nascentes, do subsolo ou em um contexto mais amplo, da biosfera terrestre.

O alto grau de contaminação das águas, do solo e da atmosfera, aliado a tendência ao esgotamento de recursos naturais não renováveis, a possibilidade de perdas irreparáveis na biodiversidade e a ocorrência de acidentes ambientais de grandes proporções, resultam na discussão sobre a possibilidade de sobrevivência do homem e, até mesmo, da vida no planeta terra, modificando a crença prévia de que o ambiente teria inesgotável capacidade de absorver impactos e regenerar-se e de fornecer matéria prima e elementos essenciais à vida indefinidamente.

As plantas industriais descarregam anualmente enormes quantidades de dejetos em lagos, rios e oceanos, afetando freqüentemente os lençóis freáticos. Estas descargas podem ser de origem acidental (derramamentos) ou estrutural (presença permanente de efluentes

contaminados). A grande variedade de processos industriais deixam na água um grande percentual de compostos orgânicos e metais pesados altamente poluidores. Águas de rios, que são canalizadas para tratamento e fornecimento de água potável, contém muitos tipos de substâncias orgânicas que tem uma larga distribuição de peso molecular, provenientes de lençóis freáticos muitas vezes contaminados pela infiltração de efluentes das mais variadas origens. O aumento nos volumes de produção e a variedade de produtos intermediários e terminados, a geração de energia e as indústrias de transporte, tem levado a um incremento contínuo da contaminação da biosfera com efluentes domésticos, industriais, serviços públicos, etc. O problema criado pelo acelerado incremento na contaminação ambiental nas grandes cidades e centros industriais leva ao aumento da concentração de substâncias tóxicas a níveis inaceitáveis colocando em perigo a saúde e a vida dos seres humanos. (Hernández, 1992).

O homem necessita da água como componente essencial da sua própria existência e como fonte básica de seu alimento, por isso, sempre se preocupou com o problema da obtenção e, conseqüentemente, da qualidade da água destinada ao seu consumo (Branco, 1984).

Os serviços públicos de abastecimento devem fornecer água sempre segura e de boa qualidade. As análises e os exames das águas obtidas nos mananciais, feitos com a freqüência desejável, revelarão a necessidade ou a dispensabilidade de qualquer processo corretivo. (CETESB, 1977).

No Brasil, desde a edição do código de águas, em 1934, esta discussão pouco evoluiu, apesar de o referido código contemplar conceitos que ainda hoje são reconhecidos e adotados mundialmente, tais como: a proposta de gestão integrada, o conceito de poluidor-pagador e o do usuário-pagador, entre outros (Caubert,1994). A sua difícil regulamentação ensejou, no entanto, uma estagnação no processo de gestão. No início da década de 60 a crise ambiental já havia sido deflagrada pela poluição industrial e pelo uso intensivo de agrotóxicos, pela inexistência quase total de responsabilidade corporativa (regulamentação mínima). Nas décadas de 70 e 80, o agravamento da poluição e industrial em intensidade e espaço aumentou vertiginosamente. Porém, somente cinquenta anos após a edição do código, a discussão do tema de gestão integrada dos recursos hídricos foi retomada em nosso país. Nos anos seguintes, até a edição da Constituição Federal de 1988, ocorreu um avanço considerável, fato que deflagrou o processo de inserção na nova constituição dos conceitos do Plano Nacional de Recursos Hídricos e formas

de outorgas de uso. Somente no início da década de 90, a busca por tecnologias industriais mais limpas e análises dos ciclos de vida e do desenvolvimento sustentável, o homem começa a desenvolver a visão sistêmica para com o Meio Ambiente. No Brasil, o processo foi concluído com a Lei nº 9.433, publicada no D.O.U. em 09/01/1997. A tabela 1.2 mostra a síntese das legislações brasileiras federais para recursos hídricos.

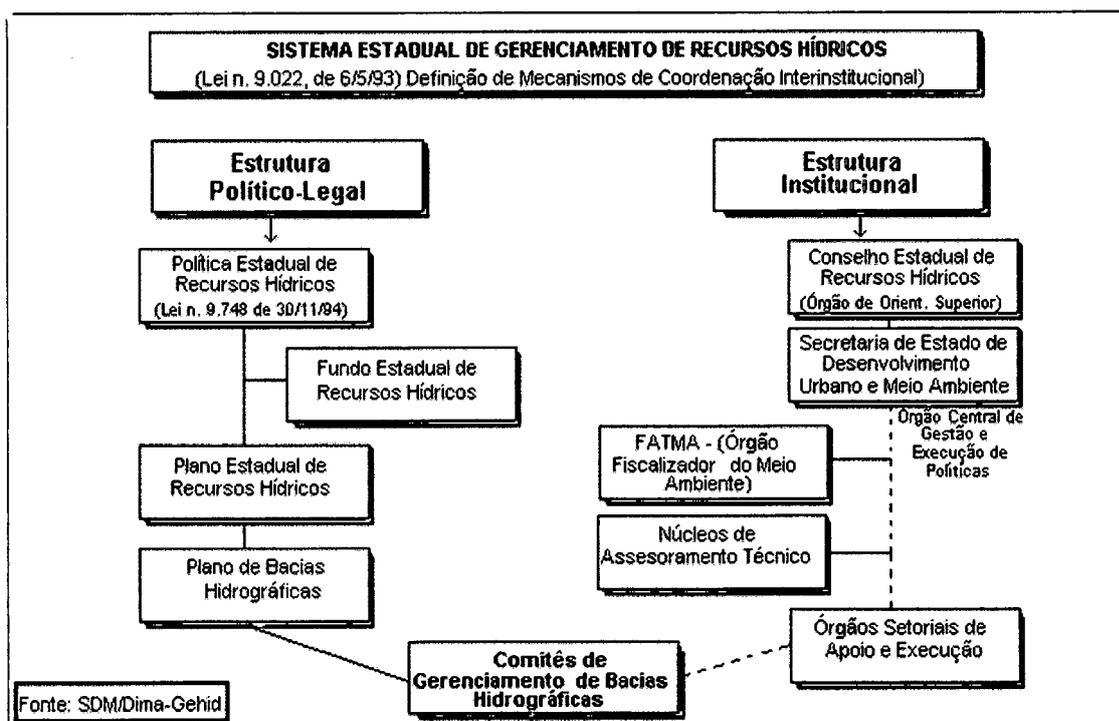
Tabela 1.2.: Síntese das legislações brasileiras federais sobre recursos hídricos

<i>Legislação</i>	<i>Resumo</i>
Decreto Presidencial Nº 24.643 (Código de Águas), 1934	Define águas públicas, comuns e particulares, trata do princípio de outorga, modalidades de concessão e garantia do acesso às águas, buscando atender às necessidades de vida.
Resolução Nº 20 do CONAMA, de 18.6.86	Classificar as águas doces, salobras e salinas do território nacional .
Constituição Federal Art.21; inciso XIX, 1988	Diz que compete à União instituir sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos e definir critérios de outorga de direitos de seu uso.
Constituição Federal Art. 23; inciso VI e XI, 1988	Estabelece como sendo competência comum da União, dos estados e dos municípios, proteger o meio ambiente e combater a poluição em qualquer de suas formas, bem como registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos.
Lei Nº 4.904, de 17.12.95	Cria o Conselho Nacional de Águas e Energia Elétrica - CNAEE - e o Departamento Nacional de Águas e Energia - DNAEE .
Lei Nº 9.433, de 8.1.97	Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13.3.1990, que modificou a lei nº 7.990, de 28.12.1989.

Esclarecimento - O detalhamento das leis de âmbito federal se restringe aos temas e artigos estritamente relacionados ao presente trabalho, desconsiderando os demais por serem irrelevantes para o objetivo proposto.

O Ministério da Saúde menciona em seu artigo 17º, da portaria nº 1469, de 29 de dezembro de 2000 que, “as metodologias analíticas para determinação dos parâmetros físicos, químicos, microbiológicos e de radioatividade devem atender às especificações das normas nacionais que disciplinem a matéria, da edição mais recente da publicação *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, de autoria das instituições *American Public Health Association (APHA)*, *American Water Works Association (AWWA)* e *Water Environment Federation (WEF)*, ou das normas publicadas pela ISO (*International Standartization Organization*).”

No estado de Santa Catarina, os órgãos que atuam na definição de políticas e na gestão e coordenação de atividades são o Conselho Estadual de Recursos Hídricos e a Secretaria de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente (SDM). A Fundação do Meio Ambiente (FATMA) é responsável pela fiscalização das ações na área ambiental, completando a estrutura operacional do estado. A figura 1.1 mostra um esquema do gerenciamento de recursos hídricos adotados pelo estado de Santa Catarina. Vários outros órgãos e instituições federais e estaduais exercem algum tipo de ação ou interferência sobre os recursos hídricos.



fonte: SDM, 1997.

Figura 1.1.: Gerenciamento de recursos hídricos no estado de Santa Catarina.

A tabela 1.3 resume as legislações que dissertam sobre a utilização de recursos hídricos no estado de Santa Catarina.

Tabela 1.3.: Síntese das legislações estaduais sobre recursos hídricos.

<i>Legislação</i>	<i>Resumo</i>
Lei Nº 5.973, de 15.10.80	Dispõe sobre a proteção e melhoria da qualidade ambiental.
Decreto Nº 14.250, de 15.6.81	Regulamenta dispositivos da Lei Nº 5.193, referente à proteção e à melhoria da qualidade ambiental.
Lei Nº 6.739, de 16.12.85	Cria o Conselho Estadual de Recursos Hídricos - CERH.
Constituição Estadual Art. 9; inciso XI, 1989	Estabelece competência ao estado para, juntamente com a União e os municípios, registrar, acompanhar e fiscalizar as concessões de direitos de pesquisa e exploração de recursos hídricos e minerais em seu território.
Constituição Estadual Art. 138; incisos II a IV, 1989	Estabelece que a política de desenvolvimento regional será definida de forma a assegurar o uso adequado dos recursos naturais e a harmonia entre o desenvolvimento rural e urbano.
Constituição Estadual Art. 144, § 2º; inciso II, 1989	Define que as bacias hidrográficas constituem as unidades básicas de planejamento, uso, conservação e recuperação dos recursos naturais.
Lei Nº 9.022, de 6.5.93	Dispõe sobre a instituição, estruturação e organização do Sistema Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos.
Lei Nº 9.748, de 30.11.94	Dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e estabelece como objetivos específicos: I. assegurar as condições para o desenvolvimento econômico e social, com melhoria da qualidade de vida e em equilíbrio com o meio ambiente; II. compatibilizar a ação humana, em qualquer de suas manifestações, com a dinâmica do ciclo hidrológico; III. garantir que a água possa ser controlada e utilizada, em padrões de qualidade e quantidade satisfatórios, por seus usuários atuais e pelas gerações futuras.

Esclarecimento - O detalhamento das leis de âmbito estadual se restringe aos temas e artigos estritamente relacionados ao presente trabalho, desconsiderando os demais por serem irrelevantes para o objetivo proposto.

Da maioria das operações fabris, resultam águas poluídas, esgotos que devem ser descartados. Esse descarte, ou seja, lançamento em todo e qualquer curso de água, é regulamentado, basicamente, pela Lei Estadual nº 5.793, de 15/10/80, que estabelece as condições que devem ser mantidas na qualidade das águas dos rios. Essa lei também fixa as condições e os parâmetros de qualidade que todo e qualquer despejo de esgotos ou águas poluídas deve manter para poder ser lançado direta ou indiretamente nos cursos de água. A tabela 1.4 demonstra a classificação das águas, de acordo com o CONAMA.

Tabela 1.4.: Classificação das águas doces.

<i>CLASSE</i>	<i>USOS</i>
ESPECIAL	Abastecimento prévio ou sem prévia ou simples desinfecção; preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
I	Abastecimento doméstico, após tratamento simplificado; preservação das comunidades aquáticas; recreação de contato primário (natação, mergulho e outros); irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas e sem remoção de película; criação natural e ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana
II	Abastecimento doméstico, após tratamento convencional; preservação das comunidades aquáticas; recreação de contato primário (natação, mergulho e outros); irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvem rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; criação natural e ou intensiva de espécies destinadas à alimentação humana
III	Abastecimento doméstico, após tratamento convencional; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; dessedentação de animais
IV	Navegação Harmonia paisagística Usos menos exigentes

fonte: CONAMA (1992).

Muitos estudos, objetivando desenvolver tecnologia de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, tem sido realizados (Zamora et al. 1990). Mais de dois mil contaminantes químicos já foram encontrados em águas residuais, dos quais 750 destes foram identificados em água de consumo. Destes, mais de 600 são de origem orgânica. Fenóis são um dos poluentes de águas mais comuns. (EPA, 2000). Na tabela 1.5 são demonstrados o nível dos contaminantes estabelecidos pelo governo americano para alguns compostos relacionados ao presente trabalho.

Tabela 1.5.: Padrões do Regulamento Nacional Primário de Água Potável (EUA).

Contaminante Químicos Orgânicos	MNMC <sup>1</sup> (mg/l) <sup>4</sup>	NMC <sup>2</sup> ou TT <sup>3</sup> (mg/l) <sup>4</sup>	Possíveis efeitos sobre a saúde por exposição que supere o NMC	Fontes de contaminação comuns em água potável
Policlorados Bifenílicos (PCB)	zero	0.0005	Transtornos na pele; problemas na glândula do timo; imunodeficiência; dificuldades para a reprodução; problemas no sistema nervoso; alto risco de câncer.	Água corrente de vertentes; águas com resíduos químicos.
Penta-clorofenol	zero	0.001	Transtornos hepáticos ou renais; alto risco de câncer.	Efluentes de plantas de conservantes para madeira.

fonte: EPA (2000).

1. Meta do Nível Máximo de Contaminante (MNMC) - É o nível de um contaminante em água potável por debaixo do qual não se conhecem ou não se esperam riscos para a saúde. Os MNMC permitem contar com uma margem de segurança e não são objetivos de saúde pública obrigatórios.
2. Nível Máximo de Contaminante (NMC) - É o nível máximo permitido de um contaminante em água potável. Os NMC se estabelecem tão próximos aos MNMC como seja possível, usando para isto a melhor tecnologia de tratamento disponível e tendo em conta também os custos. Os NMC são normas obrigatórias.
3. Técnica de Tratamento (TT) - Processo obrigatório, cuja finalidade é reduzir o nível de um contaminante em água potável.
4. As unidades se expressam em miligramas por litro (mg/l) a menos que se indique outra coisa.

Vários estudos descrevem o uso de carvão ativado para a recuperação de efluentes e tratamento de águas. Efluentes reciclados e tratados podem ser uma alternativa na redução da demanda por água fresca, sendo estes processos seletivos de acordo com o propósito requerido pela qualidade da água (Seo et al, 1996).

A remoção de fenóis de soluções aquosas por adsorção com carvão ativado é uma técnica perfeitamente possível para diminuir a concentração destes contaminantes em águas potáveis (Zogorski et al, 1976).

Os objetivos deste trabalho estão descritos no capítulo 2.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 – OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a remoção de fenol em solução aquosa através do processo de adsorção, à diferentes temperaturas, utilizando como adsorvente Carvão Mineral.

### **2.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Verificar a contaminação de fenol na bacia hidrográfica dos rios Chapecó e Irani, relacionando esta contaminação com as atividades agroindustriais existentes na região meio oeste de Santa Catarina.
- b) Tratar uma solução aquosa padronizada de fenol com Carvão Bonito 1A e Carvão Flotado, com a finalidade de verificar a capacidade de adsorção dos carvões, com concentrações de adsorventes diferentes, à 25°C.
- c) Determinar os parâmetros de equilíbrio para adsorção de fenol sobre Carvão Bonito 1A à 25<sup>0</sup>C, 30<sup>0</sup>C e 35<sup>0</sup>C, e sobre Carvão Flotado à 25<sup>0</sup>C.
- d) Comparar a eficiência de adsorção dos Carvões Bonito 1A e Flotado com o Carvão Vegetal Ativado.
- e) Estudar a capacidade de adsorção do Carvão Bonito 1A na remoção de fenol em águas de rios.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica abordando a problemática da contaminação por fenol na bacia hidrográfica do meio-oeste catarinense e as possibilidades de tratamento.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 – CONSIDERAÇÕES SOBRE A BACIA HIDROGRÁFICA

A região hidrográfica do meio oeste catarinense é composta pelas bacias dos rios Chapecó e Irani. Um grande crescimento socioeconômico foi registrado nas últimas duas décadas nesta região, cuja economia baseia-se na produção de grãos, suínos, aves e leite, respondendo pela produção de 74% do milho, 69% da soja, 81% da carne de frango e 68% da carne suína no estado. (IBGE, 1994).

Como consequência da intensa atividade agropecuária, estabeleceu-se no oeste um crescente processo de degradação ambiental. Constata-se o agravamento da erosão do solo e o assoreamento dos rios, além da grande contaminação de mananciais pelo manejo deficiente dos dejetos líquidos de suínos e uso excessivo e inadequado de agrotóxicos. O relevo acidentado contribui para o agravamento da erosão e a cobertura vegetal da região se apresenta degradada. Além destes fatos, insere-se neste contexto o aumento da perfuração de poços profundos sem processos adequados de cadastramento, a avaliação necessária dos aquíferos e do potencial das águas subterrâneas da região (EPAGRI, 1994-96). Como decorrência desse processo, a água da região, principalmente das fontes que abastecem o meio rural e dos pequenos cursos d'água, encontra-se deteriorada. De acordo com levantamentos efetuados pela EPAGRI, 84% das fontes e pequenos mananciais da área em estudo estão contaminados por coliformes fecais. A tabela 3.1 demonstra algumas características da capacidade de vazão das bacias hidrográficas estudadas neste trabalho.

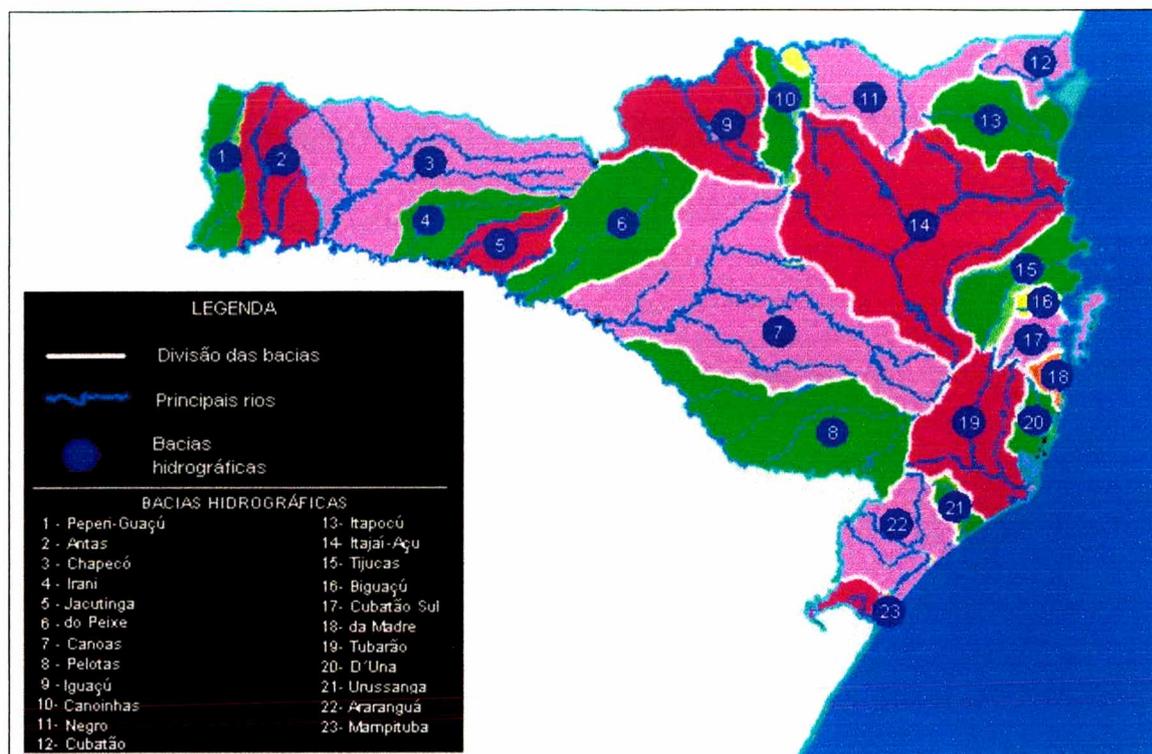
Tabela 3.1: Características físicas das bacias hidrográficas

<i>Bacia Hidrográfica</i>	<i>Área de drenagem (km<sup>2</sup>)</i>	<i>Densidade de drenagem (km/ km<sup>2</sup>)</i>	<i>Vazão (m<sup>3</sup>/s)</i>		
			<i>Média</i>	<i>Mínima</i>	<i>Máxima</i>
Chapecó	8.190	1,55	263,0	60,0	870,0
Irani	1.498	---	49,0	6,6	654,0

(---) dado inexistente

fonte: SDM (1997)

O mapa das bacias hidrográficas do estado é apresentado na figura 3.1.

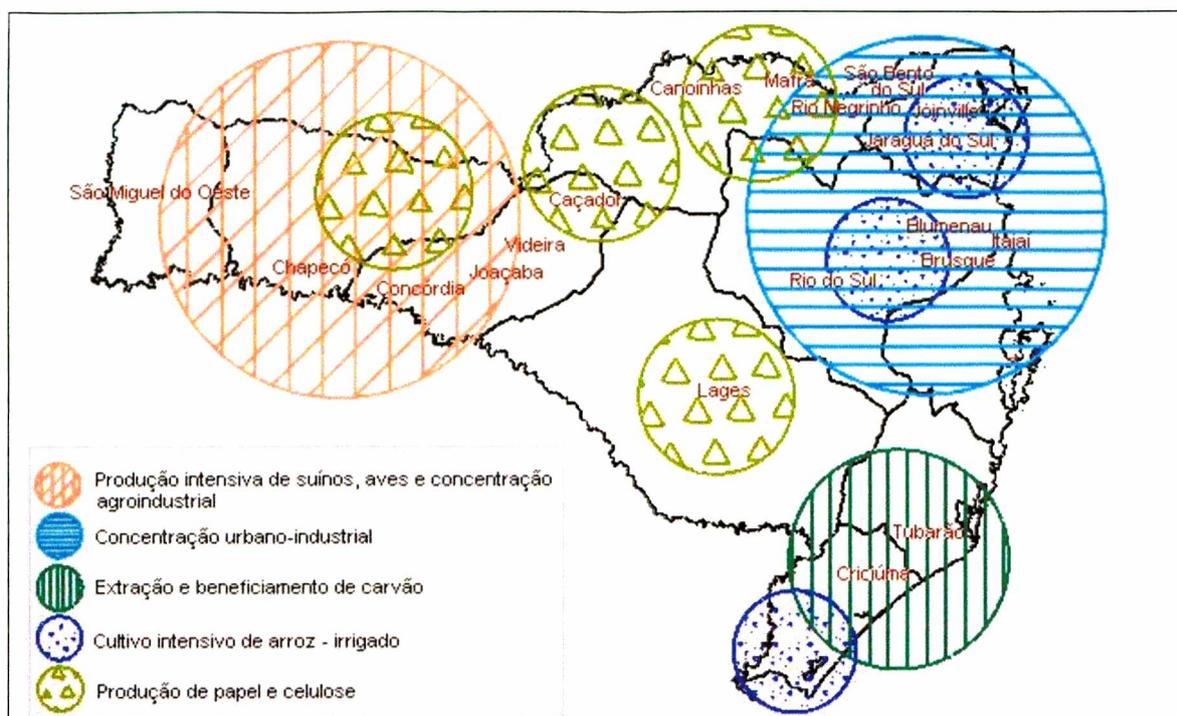


fonte: SDM (1997).

Figura 3.1.: Bacias hidrográficas do estado de Santa Catarina.

A situação da qualidade da água desta região segue a tendência predominante no oeste como um todo. Sendo uma região grandemente produtora de grãos, bem como de aves e suínos, estabeleceu-se no oeste um crescente processo de degradação ambiental, causado pelo uso excessivo e inadequado de agrotóxicos, pelo uso e manejo inadequado do solo (fator determinante da forte erosão existente) e, principalmente, pela concentração e manejo deficiente dos dejetos líquidos de suínos. Como decorrência desse processo, a água da região, principalmente das fontes que abastecem o meio rural e dos pequenos cursos d'água, encontra-se deteriorada (EPAGRI, 1994).

Na figura 3.2 é demonstrado o problema da contaminação no estado de Santa Catarina, de acordo com a possível abrangência dos contaminantes mais comuns relacionados com as respectivas fontes de contaminação.



fonte: SDM, 1997.

Figura 3.2.: Pontos potencialmente críticos de contaminação em Santa Catarina.

De acordo com o Instituto CEPA, as principais atividades consumidoras e/ou poluidoras de água na região meio oeste catarinense são: produção intensiva de suínos; concentração agroindustrial; intensa atividade agrícola; produção de papel e celulose. A tabela 3.2 apresenta uma relação entre as fontes poluidoras e os tipos de poluição causados por estas atividades.

Tabela 3.2.: Fontes poluidoras mais comuns e tipos de poluição da região hidrográfica do meio oeste catarinense

FONTES POLUIDORAS	TIPO DE POLUIÇÃO
Atividade pecuária	Coliformes fecais por dejetos suínos
Atividade de lavoura	Agrotóxicos e assoreamento de rios
Frigoríficos/abatedouros	Efluentes orgânicos
Urbano – industrial	Efluentes orgânicos e tóxicos

fonte: SDM, 1997.

### 3.2 CONTAMINAÇÃO POR FENOL

Por ser de baixo custo e de amplo espectro pesticida, os fenóis são utilizados em algicidas, bactericidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas e moluscicidas, nas esferas industrial, agrícola e doméstica. (Singh e Rawat, 1994). Estes fenóis são introduzidos nas águas superficiais de efluentes industriais tais como os dos óleos refrigerantes e de alcatrão da hulha, plásticos, couros, tintas, tinturas, das indústrias farmacêuticas e de aço. (Mancy & Weber, 1971). Devido a sua alta volatilidade e solubilidade em água, fenóis conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis mesmo à níveis de uma parte por bilhão (Thomas, 1973). De acordo com a CETESB, os fenóis são um dos poluentes mais comuns em processos industriais das Indústrias de Celulose e Papel, Refinaria e Petroquímica, Siderurgia, Têxtil e de Plásticos, sendo possível conhecer o grau de contaminação dos rios investigando sua presença, devido a sua liberação por substâncias orgânicas a partir de restos de vegetais, dejetos de suínos, resíduos domésticos e dos efluentes industriais.

Devido ao seu conteúdo orgânico, as águas residuais provenientes de plantas agroindustriais, como em produção de óleo comestível ou vinícolas, podem apresentar níveis elevados de contaminantes, que consistem principalmente de ácidos fenólicos e aldeídos, que inibem a digestão anaeróbica (Handí, 1992), o mais frequente procedimento para estes efluentes (Wheatley, 1990).

A tabela 3.3 mostra o nível máximo permitido de fenol residual para águas interiores e a tabela 3.4 especifica a concentração limiar de odor para fenóis em solução. Na tabela 3.5 é demonstrada a concentração máxima de fenóis permitida para efluentes industriais.

Tabela 3.3: Condições-limite de fenóis para águas interiores.

CLASSE DO CURSO DE ÁGUA				
SUBSTÂNCIA	I	II	III	IV
FENÓIS (mg/l)	Não são tolerados lançamentos de efluentes, mesmo tratados, nestas águas.	0,001	0,001	1,0

fonte: Bastos et al. (1997).

Tabela 3.4.: Concentração limiar de odor.

<i>Substância</i>	<i>Concentração</i>
CLOROFENÓIS E FENÓIS	0,1 µg/l

fonte: Portaria nº 36/GM (1990).

Tabela 3.5.: Teor máximo de poluentes que os efluentes industriais podem conter, para lançamento direto ou indireto nos rios

<i>Elemento poluente</i>	<i>Concentração máxima no despejo</i>	<i>Efeito nocivo ou impactante ao Meio Ambiente</i>
FENÓIS	0,2 mg/l	Além de tóxicos e bactericidas dão mau gosto e cheiro à água

fonte: Lei 5.793 (1980)

A ação do fenol no organismo pode ser local e geral. A local é cáustica. Sobre a pele e mucosas esta ação é manifestada. A ação geral por ingestão provoca violenta gastroenterite com dores, vômitos e diarreias. Por sua ação sobre o sistema nervoso central produz cefaléias, obnubilação, vertigens, fraqueza muscular, delírios, convulsão e coma com arreflexia e insensibilidade. A morte, poderá ocorrer por colapso cardiovascular ou respiratório e freqüentemente por depressão bulbar (Brito, 1988). Na tabela 3.6, de acordo com Rippen (1989), são apresentados os valores da toxicidade de fenol para alguns organismos.

Tabela 3.6.: Toxicidade do fenol.

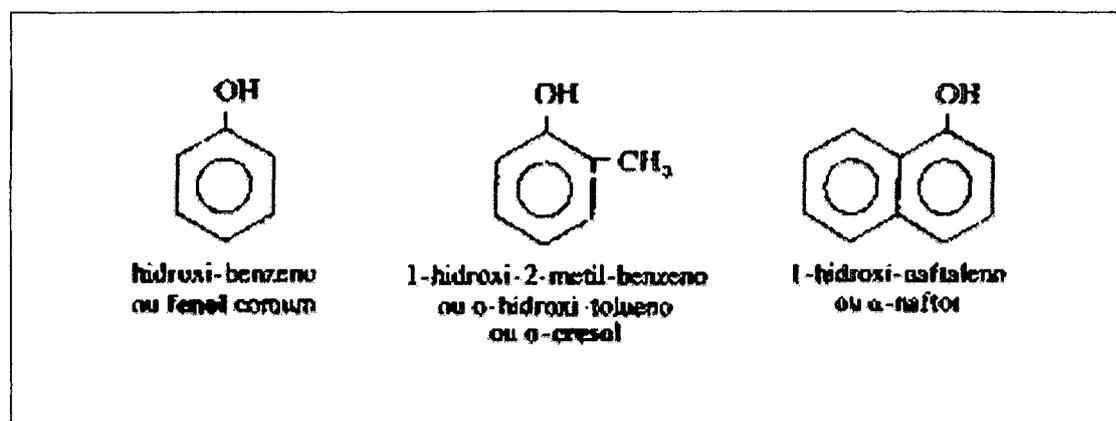
Seres humanos	<i>1 g pode ser fatal</i>
Animais mamíferos	
Ratas	DL <sub>50</sub> 414-530 mg/kg, oral DL <sub>50</sub> 670 mg/kg, dérmico
Coelhos	DL <sub>50</sub> 400-600 mg/kg, oral DL <sub>50</sub> 850 mg/kg, dérmico
Gatos	DL <sub>50</sub> 100 mg/kg, oral
Cachorros	DL <sub>50</sub> 500 mg/kg, oral
Organismos aquáticos	
<i>Pimephales promelas</i>	CL <sub>50</sub> 24-68 mg/l,
<i>Leuciscus idus melanotus</i>	CL <sub>50</sub> 25 mg/l (48h)
<i>Lepomis macrochirus</i>	CL <sub>50</sub> 24 mg/l (96h)
<i>Daphnia</i>	CL <sub>50</sub> 12 mg/l (48h)

DL<sub>50</sub> = dose letal mediana

CL<sub>50</sub> = concentração letal mediana

### 3.3 PROPRIEDADES DO FENOL E SUAS CARACTERÍSTICAS

O fenol, de fórmula química  $C_6H_5OH$ , caracteriza-se por compostos que possuem uma ou mais oxidrilas ligadas diretamente ao anel aromático, como demonstrado na figura 3.3.



fonte: Feltre (2000)

Figura 3.3.: Fórmula molecular de alguns compostos fenólicos

O fenol é obtido a partir da destilação do carvão betuminoso. Com 1 tonelada de carvão se obtém aproximadamente 0,25kg de fenol. Atualmente, entretanto, predomina a produção sintética por dissociação do hidroperóxido de cumeno, obtendo-se acetona como produto secundário. Em parte ainda se recorre à síntese a partir de benzeno, utilizando ácido benzeno sulfônico ou clorobenzeno. O fenol se utiliza para a preparação de resinas sintéticas, corantes, medicamentos, praguicidas, substâncias aromáticas, óleos lubrificantes e solventes. É poderoso antisséptico muito empregado nas práticas de desinfecção. Dos fenóis monohídricos se obtém numerosas essências naturais e entre os fenóis multivalentes sintéticos, o hexaclorofeno é particularmente tóxico, com importantes derivados como: guaicol, resorcina, hexilresorcinol, hidroquinona (difenois), pirogalol (trifenois), pentaclorofenol e pentaclorofenolato (halogenados), dinitrofenol, dinitrobutilfenol, trinitrofenol (ácido pícrico) – (nitrogenados); creosatos (alcoilatos); timol, naftol, creolina (cresois, hidrocarbonetos, sabão), lisol (cresois, sabão, potassa, óleo de linhaça), clorocresol e cloroxilenol (Brito, 1988). A determinação de fenol engloba seus compostos relacionados, como 4-cloro-3-metilfenol, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2-metil-4,6-dinitrofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentaclorofenol, fenol e 2,4,6-triclorofenol. (*Standard Methods*, 1993).

### 3.4 – ADSORÇÃO

Para a Engenharia Química, o fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. São duas fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra. O soluto não se difunde no sólido, mas sim fica retido na superfície e/ou nos poros do mesmo como consequência de interações microscópicas com as partículas constitutivas do sólido. Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, só os sólidos que possuem grandes extensões de superfície interna é que tem probabilidades de serem utilizados como adsorventes.

A teoria de adsorção em solução ideal (IAST) é demonstrada como uma usual ferramenta para predizer o equilíbrio da adsorção competitiva de soluções multicomponetes diluídas de compostos orgânicos potencialmente perigosos com carvão ativado. Este modelo é demonstrado como especialmente efetivo quando aplicado em mistura de solutos da mesma classe de grupos orgânicos, por exemplo, uma solução de fenóis ou hidrocarbonetos de baixo peso molecular (Yen e Singer, 1984; Smith, 1991).

A adsorção difere dos processos mais usuais de absorção pelo grau de homogeneidade que existe no equilíbrio na fase para a qual as moléculas são transferidas. Na absorção, as moléculas estão uniformemente misturadas até à escala molecular. Na adsorção, as moléculas estão regularmente distribuídas, mas confinadas à superfície dos microporos que permeiam a estrutura sólida.

O processo de adsorção é muitas vezes reversível de modo que a modificação da pressão (nos processos de adsorção de gases) ou da temperatura, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, pressão de operação ou concentração o soluto pode ser removido do sólido.

De um modo geral os seguintes parâmetros operacionais devem ser considerados: tipo de adsorvente, aplicação da coagulação, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato, agitação (Foust et al, 1982). A

adsorção pode ocorrer numa única fase de moléculas, unimolecular ou monomolecular, ou também ocorrer em diversas camadas de forma multimolecular.

O fenômeno de adsorção ocorre porque os átomos da superfície tem posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (Ciola, 1981).

O equilíbrio de adsorção descrito por Fritz e Schlünder (1981) relaciona a adsorção competitiva ou interativa de compostos orgânicos dissolvidos com carvão ativado, a avaliação da área superficial, com o desenvolvimento de modelos matemáticos envolvendo a cinética de adsorção de soluções multi-componentes e os efeitos competitivos que interagem na superfície dos adsorventes.

### **3.4.1 - TIPOS DE ADSORÇÃO**

Há dois tipos de adsorção: adsorção física ou fisiossorção e adsorção química ou quimiossorção.

Se entre o adsorbato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de Van der Waals, a adsorção é denominada física. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos, de algumas calorias no máximo, e, comparam-se assim ao calor de vaporização do adsorbato. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida (Castellan, 1983). A adsorção física é ocasionada pelas forças de Van der Waals e eletrostáticas entre as moléculas de adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Assim os adsorventes são caracterizados primeiramente pelas propriedades superficiais como área superficial e polaridade. Uma grande área específica é preferível para uma maior capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em um volume limitado

inevitavelmente dá lugar a um grande número de poros nas superfícies adsorventes. O tamanho dos microporos determinam a acessibilidade das moléculas de adsorbato à superfície adsorvente, e a distribuição dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção (Suzuki, 1990).

O equilíbrio entre a superfície sólida e as moléculas do fluido é rapidamente alcançado, sendo que as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície. É limitado apenas o número de moléculas que se pode encaixar na camada, não se limita a uma monocamada, até que a concentração da fase adsorvida seja igual a do fluido.

Se assegurarmos uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até terem se acumulado várias camadas de moléculas sobre a superfície do sólido (Peruch, 1997).

Como as forças de Van der Waals são iguais às que produzem liquefação, a adsorção não pode ocorrer a temperaturas muito acima da temperatura crítica do adsorbato gasoso. Ainda, se a pressão do gás possuir valores próximos à pressão de vapor de equilíbrio apresentado pelo adsorbato líquido, então, ocorrerá uma adsorção mais intensa, adsorção em camadas múltiplas.

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície (que envolvam ligações iônicas ou covalentes polar), o fenômeno é denominado de adsorção química. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, variando de algumas quilocalorias até, aproximadamente 100 Kcal. A adsorção química não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente, mas é possível que depois se dê adicionalmente, adsorção física. Por esta razão uma isoterma de adsorção do tipo de Langmuir, que prevê uma monocamada e nada mais, é passível de satisfatória interpretação (Castellan, 1983).

Devido à alta energia de ativação, a temperatura auxilia o processo de adsorção. Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação da temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de

entropia na camada do adsorvente ocasionado pela dessorção do adsorbato (Nassar & Magdy, 1997; Mckay et al., 1980)

A adsorção química pode ser ativada ou não-ativada. É dita ativada quando a taxa de adsorção varia com a temperatura segundo equação semelhante à de Arrhenius e não ativada quando a taxa de ativação é muito pequena e a adsorção ocorre rapidamente (Barros, 2001).

### 3.4.2. – FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO

Os principais fatores que afetam a capacidade de adsorção segundo Mellah & Chegrouche (1997) e sua cinética são:

- ▶ Velocidade de agitação: melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.
- ▶ Relação sólido-líquido: quanto mais alta a relação sólido-líquido maior a taxa de adsorção.
- ▶ Tamanho das partículas: quanto menor o tamanho das partículas maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção.
- ▶ Concentração inicial: a taxa de adsorção é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão.
- ▶ Ionização: é geralmente adversa a adsorção por sólidos hidrofóbicos, materiais altamente ionizados são pobremente adsorvidos. Uma mudança na ionização pode afetar drasticamente a adsorção. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo adsorvente.
- ▶ Natureza do adsorvente: a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional.

- ▶ Solubilidade: grupos polares geralmente diminuem a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com a água.
- ▶ Área de superfície: quanto maior a área superficial disponível para a adsorção maior será a quantidade adsorvida.
- ▶ Temperatura: a adsorção é geralmente exotérmica. Na maioria dos sistemas um aumento da temperatura implica uma diminuição na quantidade adsorvida. A dessorção pode ser realizada com um aumento de temperatura ou ainda pode-se dizer que temperaturas altas geralmente diminuem ou retardam o processo de adsorção.
- ▶ Distribuição da matéria mineral e presença de grupos polares na superfície do sólido poroso são fatores que interferem no grau de adsorção.

Matéria orgânica natural dissolvida está presente em várias águas de consumo, em concentrações variadas e é uma mistura complexa de compostos orgânicos de ligações, peso molecular, funcionalidade e adsorvidade variadas. A presença desta matéria pode impactar adversamente na capacidade de adsorção e na cinética de adsorção de micropoluentes (Smith e Weber, 1989). Ainda Nakhla et al (1994) sugerem que a capacidade de adsorção de carvões ativados é influenciada por características químicas e físicas dos efluentes, tais como: pH, temperatura e oxigênio dissolvido.

A distribuição de poros adsorventes é uma das mais importantes propriedades que influenciam um processo de adsorção, determinando a fração do volume total de poros que podem ser acessados por um determinado adsorbato (Pelekani e Snoeyink, 1999).

### **3.4.3 – CINÉTICA DE ADSORÇÃO**

A velocidade na qual as substâncias são removidas da fase líquida (adsorvida) para a fase sólida (adsorvente) é um fenômeno importante quando avaliamos a eficácia do adsorvente nos processos de tratamento de resíduos. O desenvolvimento de expressões matemáticas que descrevem o fenômeno dinâmico que ocorre em reatores de fluxo contínuo/leito fixo tem

vido difícil por causa das multivariáveis que influenciam o processo. A taxa de adsorção completa representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o constituinte, difusão interfacial e adsorção no interior dos poros da superfície. Muitas soluções matemáticas para equações que descrevem perfis de concentração/tempo são limitadas para o caso especial em que somente um destes fenômenos controla a taxa de adsorção completa.

Entretanto, a cinética de adsorção e a extensão da adsorção em equilíbrio são dependentes das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e, sistema experimental. Alguns parâmetros fundamentais que devem ser avaliados incluem: pH, temperatura, concentração inicial de adsorbato, tamanho dos poros do adsorvente, adsorção competitiva, o tipo de adsorbato, e a natureza da etapa limite de velocidade no processo de adsorção de fenol (Zogorski et al, 1976).

A sequência das etapas individuais do mecanismos de adsorção em sólidos porosos é a seguinte:

- 1 – Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- 2 – Movimento das moléculas do fluido através da interface e adsorção nos sítios superficiais externos;
- 3 – Migração das moléculas do fluido nos poros;
- 4 – Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A velocidade de adsorção pode ser controlada por uma ou mais das etapas descritas (Barros, 2001).

#### **3.4.4 – TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO**

Dados de equilíbrio para a adsorção são necessários antes de poder aplicar-se um projeto e estes são apresentados na forma de isotermas de adsorção. Investigações termodinâmicas são necessárias para definir os

adsorventes mais adequados e avaliar a capacidade de adsorção. Dados experimentais são geralmente descritos por modelos simples (Langmuir, 1918; Freundlich, 1906).

Isotermas de adsorção são curvas de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida, a uma dada temperatura. De acordo com o sólido adsorvente existem vários tipos de isotermas, as mais utilizadas são as isotermas de Freundlich, Langmuir e BET.

As isotermas podem ser obtidas experimentalmente e representadas de forma gráfica para um componente. Uma isoterma de adsorção mostra a relação entre substâncias adsorvidas por unidade de massa do adsorvente e o restante de substâncias contidas no resíduo. As isotermas de adsorção indicam, normalmente, como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação requerida poderá ser obtida, e uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que o adsorvente adsorverá, além de dados que julgam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (Peruch, 1997).

### **3.4.4.1 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO**

#### **3.4.4.1.1 – MODELO DE LANGMUIR**

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas (McKay, 1982). Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção.

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue as seguintes hipóteses:

- ▶ As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados.
  
- ▶ Cada sítio ativo pode acomodar uma única espécie adsorvida (monocamada).

► A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende de outras espécies em sítios vizinhos (Ciola, 1981).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação:

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

onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida na partícula no equilíbrio,  $mg/g_{carvão}$

$q_{max}$  = representa a máxima capacidade de cobertura na monocamada (capacidade máxima de adsorção),  $mg/g_{carvão}$

$b$  = representa o grau de afinidade (intensidade de adsorção),  $l/g$ .

$C_e$  = concentração na fase líquida no equilíbrio,  $l/g$

$b$  e  $q_{max}$  = são os parâmetros da isoterma de Langmuir. Essas constantes servem para avaliar a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente,  $b$  e  $q_{max}$  são estimadas através da linearização da equação de Langmuir.

Linearizando temos:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{max}} + C_e \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

A constante de equilíbrio de Langmuir  $K_L$  pode ser determinada pela equação (3).

$$K_L = q_{max} \cdot b \quad (3)$$

Através da constante de equilíbrio  $K_L$  podemos determinar a entalpia de adsorção  $\Delta H$ , usando a equação (4) de Clausius-Clapeyron (McKay, Blair & Gardner, 1982):

$$K_L = A \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

Valores negativos de  $(-\Delta H)$  indicam que há liberação de calor durante o processo de adsorção (processo exotérmico) e valores positivos indicam absorção de calor das vizinhanças (processo endotérmico).

O perfil da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável. Os parâmetros de equilíbrio de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator adimensional,  $RL$  dado por:

$$RL = \frac{1}{(1 + bCo)}$$

quando  $bCo > 1$  a isoterma é muito favorável, e se  $bCo < 1$  esta é quase linear, conforme apresentado na tabela 3.7.

O caso limite das isotermas favoráveis se confirma como irreversíveis na qual a quantidade adsorvida é independente da concentração.

Tabela 3.7.: Classificação do tipo de isotermas de acordo com o parâmetro de equilíbrio,  $RL$ .

$RL$	Tipo de Isoterma
$RL > 1$	Desfavorável
$RL = 1$	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
$RL = 0$	Irreversível

### 3.4.4.1.2 – MODELO DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é usada para energias superficiais heterogêneas em que o termo  $q_o$ , da equação de Langmuir, varia em função da cobertura superficial,  $q_e$ , devido a variações no calor de adsorção.

Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral da equação (5):

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde  $q_e$  é quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio,  $mg/g_{\text{carvão}}$ ,  $C_e$  a concentração na fase líquida no equilíbrio,  $l/g$ , sendo  $k$  e  $n$  as constantes de Freundlich. A grandeza do expoente  $n$ , representa adsorção favorável quando  $n$  está na faixa de 2 a 10, indicando a capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato (Peruch, 1997).

### 3.4.4.1.3 – MODELO DE BET

O modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller) foi proposto em 1938 como uma extensão de Langmuir à medida em que considera a adsorção em multicamada.

O modelo de BET segue as seguintes hipóteses:

- ▶ A adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis.
- ▶ O equilíbrio é alcançado para cada camada.
- ▶ Além da primeira camada a adsorção é aproximadamente igual à condensação.

A isoterma de BET na forma linearizada é representada pela equação (6).

$$\frac{C}{(C_s - C) \left( \frac{x}{M} \right)} = \left( \frac{1}{BQ} \right) + \left( \frac{B-1}{BQ} \right) \left( \frac{C}{C_s} \right) \quad (6)$$

onde:

$\frac{x}{M}$  = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/l).

$C$  = concentração do soluto remanecente na solução de equilíbrio ( mg/l).

$C_s$  = concentração de saturação do soluto (mg/l).

$Q$  = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (mg/l).

$B$  = constante expressiva da energia de interação com a superfície.

Valores negativos das constantes de BET e de Langmuir não tem sentido fisicamente. Indicam que estes modelos não se ajustam para explicar o processo de adsorção, ou seja, não segue as hipóteses consideradas no modelo.

### 3.5 – ADSORVENTES

A seleção do adsorvente adequado depende de vários fatores entre eles, a concentração e o tipo de contaminante, destino final da água tratada e outros fatores técnicos, econômicos e ambientais.

O carvão granulado comercial é o mais utilizado e recomendado como o melhor na remoção de contaminantes em água. Outros adsorventes

como argila, sílica gel e alumina também são comercializados e pesquisados no processo de adsorção.

A adsorção de matéria orgânica por carvão ativado tem sido apontada como um processo econômico e eficiente na remoção de constituintes indesejáveis. No tratamento de águas emprega-se carvão granular disposto em leitos ou carvão em pó (CETESB, 1977). Para purificação da água o carvão ativado é atrativo também por adsorver substâncias que produzem gosto e odor indesejáveis (Schanz e Parry, 1962). O grande benefício do uso do carvão ativado como filtro é seu baixo custo, sendo provavelmente o adsorvente mais amplamente utilizado na indústria (José & Moreira, 1998).

A busca de um material alternativo para ser usado como adsorvente tem motivado pesquisadores objetivando melhorar as condições ambientais com um menor custo. Entre eles, carvões com alto teor de cinzas, derivados de celulose, sabugo de milho, palha de milho e bagaço de cana, quitosana, sementes de azeitona, etc. Entretanto, além do custo é necessário avaliar criteriosamente outros fatores como a disponibilidade dos materiais, a regeneração ou destino do adsorvente após seu uso, reações paralelas durante a adsorção, etc (Barros, 2001). O presente estudo é direcionado para materiais adsorventes carbonosos, mais especificamente carvão mineral.

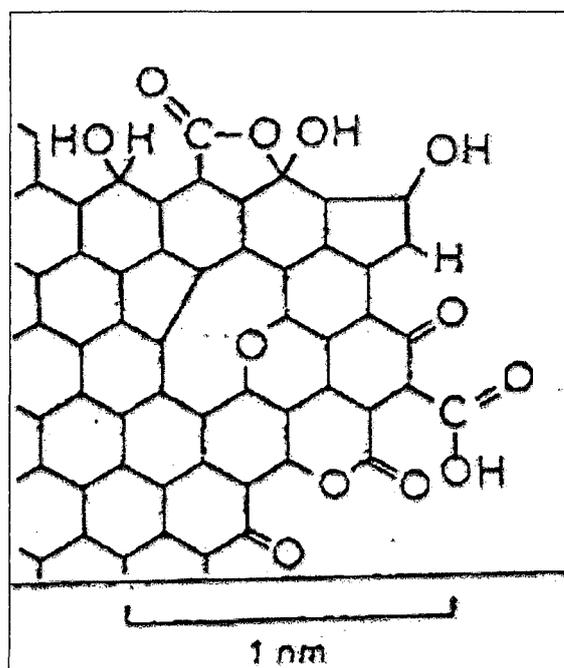
O carvão mineral é um precursor disponível em grande quantidade na região sul de Santa Catarina e tem valor econômico relativamente baixo. O carvão mineral ou carvão natural é uma mistura complexa de compostos ricos em carbono. Ocorre na crosta terrestre, resultante da fossilização da matéria vegetal, quando soterrada. A madeira é formada essencialmente por carbono, oxigênio e hidrogênio, sendo que na fossilização o hidrogênio e o oxigênio são eliminados na forma de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Assim sendo, o resíduo (carvão mineral) vai-se enriquecendo, com o tempo, em carbono, conforme tabela 3.8.

Tabela 3.8.: percentual de carbono – C (%) – em matérias brutas.

Madeira	40
Turfa	60
Linhito	70
Hulha	80
Antracito	90

fonte: Feltre (2000)

O carvão ativado produzido em condições controladas pela carbonização da madeira e de outros produtos vegetais, tende a eliminar um máximo de produtos orgânicos que tendem a se volatilizarem na temperatura de carbonização, com uma produção mínima de cinzas. Forma-se, desse modo, um material com porosidade elevadíssima e, em consequência, com grande poder de adsorção.



fonte: NORIT

Figura 3.4.: Exemplo da estrutura plana basal de um carvão ativado vegetal com vapor d'água.

O carvão ativado pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, entre elas o carvão mineral, através da sua carbonização seguida pela ativação com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , a temperatura elevada. Algumas vezes, a ativação química é usada, envolvendo a reação com  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$  na estrutura do carvão, gerando, assim, sítios adsorventes. Carvões ativados, com grandes áreas superficiais podem ser obtidos pelo tratamento térmico a temperatura na faixa de  $400^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$  (Carrasco et al., 1996).

Turkdogan et al (1970) demonstraram que a área superficial é devido a presença de microporos, os quais podem ser mais extensos nos carvões vegetais.

A tabela 3.9 mostra a classificação de distribuição de tamanho de poros para sólidos porosos.

Tabela 3.9.: Classificação de diâmetro dos poros (IUPAC).

Macroporos	$> 500 \text{ \AA}$
Mesoporos	$20 - 500 \text{ \AA}$
Microporos Secundários	$8 - 20 \text{ \AA}$
Microporos Primários	$< 8 \text{ \AA}$

fonte: (Lastokie et al, 1993)

Dentre as matérias adsorventes, o carvão ativado é um dos mais versáteis devido a sua grande área superficial, estrutura microporosa, efeitos de adsorção variados, alta capacidade de adsorção e alto grau de reatividade em sua superfície. A ativação por pirólise aumenta o tamanho dos poros e produz poros novos, de modo a obter uma grande área superficial e também criar grupos funcionais oxigenados, sendo estes sítios relacionados diretamente com o processo de adsorção (Lee *et al.*, 1994). O uso do carvão como adsorvente de poluentes orgânicos e inorgânicos na água é devido a sua versatilidade única resultante da sua elevada área superficial, estrutura porosa, grande capacidade de adsorção e natureza química da superfície a qual pode ser apropriadamente modificada por tratamentos físicos e químicos a fim de realçarem a extensão dos processos de adsorção. Os carvões ativados são conhecidos por mostrar características anfóteras em solução aquosa, isto é, sua densidade de cargas depende do pH da solução. Isto é muito importante em uma solução de eletrólitos fracos, por que os mesmos são atraídos ou repelidos pela superfície do carvão ativado de acordo com o pH. A adsorção de eletrólitos fracos, como os compostos fenólicos, na superfície de um sólido poroso anfótero, como os carvões ativados, em solução aquosa, além de outros, depende de dois importantes fatores: (a) do grau de dissociação dos eletrólitos, e (b) das cargas dominantes da superfície do sólido. Ambos dependem do pH da solução (Castilla et al, 1995).

Os carvões microporosos contém sítios ativos quimicamente que são responsáveis por interações específicas, e a sua distribuição entre a estrutura é de grande importância do ponto de vista prático nos processos de adsorção. Estudos anteriores centravam maior atenção na caracterização física da estrutura dos carvões, geralmente relacionados à porosidade, mas

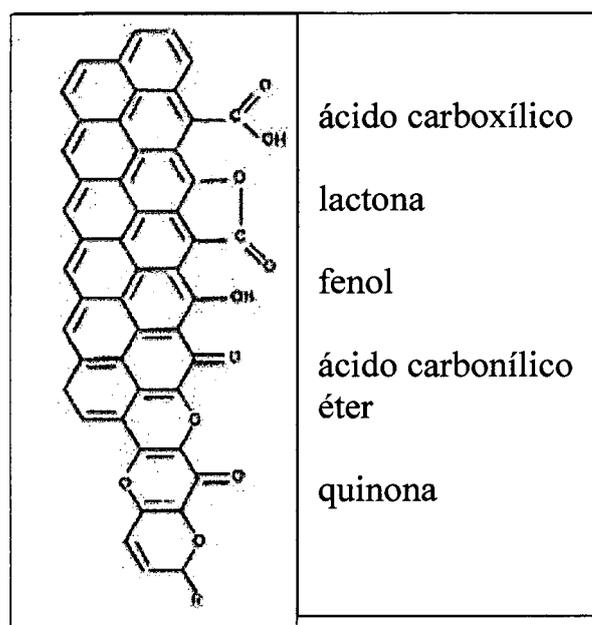
atualmente tem-se aceito que uma caracterização completa dos carvões adsorventes também deve incluir sua estrutura química.

Carvões ativados estão invariavelmente associados com uma quantidade apreciável de heteroátomos com o oxigênio e hidrogênio quimicamente fixos à estrutura, e com componentes inorgânicos (cinzas). Os grupos de oxigênio são o mais importante fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando os sítios, que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons e exercendo um papel significativo na quimiossorção do oxigênio. Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, estas podem ser adsorvidas fisicamente (reversível) ou quimicamente (irreversível) pela superfície. Qual a forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimiossorção do oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície (Reinoso e Sábio, 1998).

Na superfície do carvão existem basicamente características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, quinona, éter e carbonila são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (Ramon et al, 1999), conforme apresentado na figura 3.5.

Os adsorventes de carvão ativado microporoso possuem uma estrutura resistente e de enérgica heterogeneidade dos microporos, de grande importância nos processos de adsorção (Choma e Jaroniec, 1991). Os carvões ativados são utilizados nos processos de adsorção nas fases líquida e gasosa, devido a sua área superficial interna, resultado de processos de ativação (Jankoska et al, 1991).

A maior parte das aplicações dos adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. A presença de microporos influencia substancialmente as propriedades adsorventes porque a quantidade adsorvida em macroporos superficiais é desprezível, em comparação àquela nos microporos. O controle da distribuição do tamanho de poros e a afinidade superficial do carvão ativado é um importante aspecto na sua preparação.



fonte: Reinoso & Sábio (1998).

Figura 3.5.: Exemplos de grupos oxigênio funcionais na superfície de carvão ativado.

Carvões ativados são, em geral, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, e em especial nas aplicações em fase líquida. O grau de adsorção que um carvão possui para adsorver matérias depende de um número de fatores, incluindo o processo de ativação, a distribuição de sítios/poros, e os efeitos químicos que envolvem a superfície do carvão ativado e as moléculas adsorvidas (Krupa e Cannon, 1996).

Ainda Pelekani e Snoeyink (1999) evidenciaram em seus experimentos que, apesar da variabilidade de matéria orgânica natural presente em águas, esta é geralmente maior que 8 Å, relacionando que há um mecanismo de competição dominante quando os poros possuem diâmetro suficiente para admitir os micropoluentes, mas são pequenos demais para a matéria orgânica natural; quando esta situação é invertida, a competição pelos sítios diretamente vem a ser o importante mecanismo de competição.

As características químicas superficiais dos materiais carbonosos determinadas pelas características ácidas e básicas podem ser alteradas quando a fase líquida ou gasosa em tratamento conter agentes oxidantes. Estes

tratamentos fixam uma certa quantidade de complexos com oxigênio na superfície do adsorvente, como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, alcoóis e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização e aumentando sua densidade superficial. Ao mesmo tempo, os sítios de superfície básicos estão associados ao modelo de Lewis, e as regiões com elétrons  $\pi$  diminuem com o aumento do conteúdo de oxigênio (Castilla et al, 2000).

Os carvões ativados são predominantemente microporosos e mantêm estas características mesmo após a oxidação com diferentes agentes oxidantes e tratamento térmico. A capacidade de adsorção decresce com a oxidação ao mínimo com  $\text{HNO}_3$  e ao máximo com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Pradhan e Sandle, 1999). Diferentes tratamentos térmicos e químicos podem ser utilizados para obter materiais de diferentes propriedades superficiais. A oxidação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão enquanto que a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos (Figueiredo et al, 1999).

A utilização de carvão ativado de origem mineral ainda permanece como um campo de pesquisa para aplicações de processos industriais (Nassar, 1997).

Apresenta-se, à seguir, uma breve revisão sobre alguns dos principais estudos que vem sendo direcionados por pesquisadores de diversos países na tentativa de encontrar maneiras eficientes na remoção de compostos contaminantes nas águas de consumo, entre os quais cita-se com frequência o fenol e os compostos fenólicos. Vários autores utilizam o método padrão de fenol em solução aquosa para determinarem comparativamente a eficiência dos sistemas de tratamento para despoluição de águas, em escala de laboratório. Os estudos das propriedades adsorventes do carvão demonstram aplicações numa vasta variedade de compostos orgânicos e químicos. Entretanto, cabe ressaltar a ocorrência de soluções multicomponentes que podem contaminar águas, e que muitas vezes são características específicas de determinados despejos industriais, das mais variadas origens.

O tratamento por carvão ativado granular é um método efetivo de purificação de águas residuais, industriais, estudado para vários tipos de contaminantes orgânicos dissolvidos. Dados de literatura adicionais sugerem que o carvão demonstra ser um método de tratamento efetivo para similares orgânicos sob a designação de químicos tóxicos, incluindo uma larga escala de

compostos organoclorados, organofosforados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Hager, 1976).

Numa análise comparativa entre adsorção e estrutura molecular, Brasquet et al (1997) demonstraram a capacidade de adsorção seletiva de compostos orgânicos em meio aquoso utilizando carvão ativado fibroso (FAC), relacionando-as com as propriedades moleculares destes compostos. Este estudo demonstrou uma performance muito boa para o FAC para tratamento de água, com adsorção seletiva de micropoluentes, devido a alta microporosidade das fibras, e pelo fato que os microporos atuam como uma peneira molecular frente às macromoléculas de material húmico.

A tecnologia de microfiltração em modelo de fluxo permeável ativado biologicamente na forma de pó (BPAC) demonstrada por Seo et al (1996) demonstrou uma eficiência na remoção de compostos orgânicos de 89,6 %.

O problema do controle de biofilmes no carvão ativado granulado (GAC) deve ser considerado. Pelo elevado potencial de adsorção do GAC para matéria orgânica, o crescimento bacteriano pode ser facilitado na sua estrutura porosa. A oxidação biológica parece ser uma alternativa importante em tratamentos de águas. O carvão ativado biológico (BAC) demonstrou ser eficiente na remoção parcial de várias substâncias que causam problemas de gosto e odor indesejáveis, incluindo aldeídos de cadeia curta, aldeídos alifáticos e amina, fenóis e clorofenóis (Dussert e Vanstone, 1994). Os sistemas de tratamento utilizando BAC devem ser controlados para evitar uma produção excessiva de biomassa à níveis elevados, sendo a desinfecção intensa requerida para minimizar os aspectos de saúde; em particular, deve ser desenvolvido um controle no equilíbrio ecológico do sistema (Scholz e Martin, 1997).

Miura et al (1994), descreve a importância da produção de poros no carvão pela adição de resinas modificadas, de piches e de fenol-formaldeído, modificando o método tradicional de carbonização, obtendo microporos na ordem de 0,37 a 0,43 nm de diâmetro.

A remoção competitiva de compostos orgânicos de carbono dissolvido (DOC ou DQO) por adsorção e biodegradação com carvão ativado biológico (BAC) também foi estudada. A melhor biodegradação da DQO com tratamento com ozônio nem sempre induz a melhora no tempo de remoção da

DQO pelo tempo de contato com o carvão ativado biológico. O processo de ativação biológica do carvão consiste numa adsorção física e biodegradação pela adição de bactérias no carvão ativado. Este carvão ativado biologicamente (BAC) é considerado mais lento se comparado com o carvão ativado granular (GAC) sem atividade bacteriana devido a contribuição na biodegradação e bioregeneração em carvão ativado. Entretanto, a biodegradação pode ser aumentada significativamente com processos combinados de BAC e ozonização, na ordem de 2,89 mg/l (31%) (Kim et al, 1997).

O aspecto de recuperação do fenol é importante sob o aspecto ambiental. O processo de adsorção com alternância de temperatura (TSA) objetiva alternar etapas de adsorção e dessorção com mudanças da temperatura no leito fluido com vantagens de recuperação do adsorvente, pois este é regenerado sem a necessidade de empregos de solventes que necessitem posterior separação (Davesac et al, 2000).

### **3.5.1 – ADSORÇÃO DE FENÓIS EM ÁGUAS**

A presença de fenol em água é um problema de saúde pública. A adsorção destes compostos, especificamente de fenol e p-nitrofenol tem sido tema de vários estudos, que foram orientados essencialmente pela influência da porosidade do carvão e dos complexos de oxigênio que estão presentes na superfície dos carvões ativados. Até onde se sabe, a adsorção de compostos fenólicos em carvões ativados implicam na formação de complexos de elétrons doador/aceptor, nos quais os grupos de oxigênio na superfície básica atuam como doador e a classe de adsorbatos aromáticos atua como aceptor (Castilla et al, 1995).

As aplicações de carvão ativado em tratamentos de águas decorre da sua grande versatilidade como adsorvente, pela estrutura essencialmente microporosa, elevada capacidade de adsorção e superfície de composição química variável. Com poder adsorvente demonstrados por vários estudos, decorrem diversas aplicabilidades do carvão devido as suas habilidades em adsorver uma vasta variedade de poluentes, incluindo compostos aromáticos, hidrocarbonetos, detergentes, corantes solúveis, solventes clorados, fenóis e derivados hidroxílicos. Dentre as propriedades de adsorção do carvão ativado,

a adsorção de fenol tem aplicação em tratamentos de águas de consumo, já que propicia uma redução na concentração original de  $10 \text{ mg/l}^{-1}$  para  $1 \text{ mg/l}^{-1}$  de fenol (Reinoso, 1997).

Apesar da adsorção com carvão não remover todos os orgânicos refratários das soluções aquosas ele pode remover uma fração significativa dos compostos frequentemente presentes em águas de abastecimento. Entretanto a remoção de compostos orgânicos refratários de águas é um trabalho difícil, devido ao número diverso de compostos típicos presentes e em concentração extremamente baixas normalmente encontradas (Zogorski et al, 1976). Nessa investigação concluiu-se que: (a) a adsorção de compostos fenólicos por carvão granulado foi estruturalmente rápida, aproximadamente 60% a 80% da adsorção ocorreu na primeira hora do contato; (b) a velocidade máxima de adsorção do 2,4-diclorofenol variou dependendo da concentração do adsorbato a ser tratado. (c) A velocidade de adsorção dos compostos 2,4-diclorofenol foi incrementada pela diminuição do tamanho do adsorvente (granulometria); (d) aumentando as concentrações iniciais de 2,4-diclorofenol, aumentou a quantidade destes compostos removidos na solução na mesma unidade de tempo, mas não influenciou o tempo requerido na adsorção comparado a uma fração igual a da última remoção.

Ainda Hager (1976), já havia realizado um ensaio no tratamento de águas residuais em uma série de isotermas de adsorção para determinar a efetividade na redução de carbono orgânico total (TOC), coloração e fenol. O resultado obtido por Hager já comprova, em seu estudo de adsorção, que o carvão ativado testado foi efetivo na remoção de 85% de TOC, 95% de remoção da cor e 99% de efetividade na remoção de fenol.

Os compostos fenólicos podem conduzir reações oxidativas na superfície de carvão ativado produzindo polímeros que permanecem adsorvidas de forma “irreverssível”. Foi evidenciado que estas reações dependem de alguns fatores como: (a) tempo de contato longo, (b) pH elevado, (c) temperaturas elevadas, (d) presença de oxigênio dissolvido, e (e) da natureza dos compostos fenólicos. Estas informações tem implicações importantes na regeneração de carvões ativados utilizados na adsorção de compostos fenólicos de efluentes. O carvão ativado granulado (GAC) tem atualmente foco de atenção devido a possibilidade de regeneração que apresenta (Grant e King, 1990; Reinoso, 1997).

A existência de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) em águas também tem recebido atenção. Alguns compostos como o naftaleno, metilnaftaleno e dimetilnaftaleno apresentam uma grande tendência em contaminar águas industriais e migrar pelo ambiente aquoso em comparação com outros hidrocarbonos aromáticos de maior ponto de ebulição. Alguns mecanismos complexos doador/acceptor postulados por Mattson et al (1969) explicam as características espectroscópicas de adsorção de fenóis em solução aquosa, destacando que estes compostos aromáticos são adsorvidos por carvão ativado através de um mecanismo complexo envolvendo os oxigênios carbonílicos da superfície do carvão atuando como doador de elétrons e a classe adsorvente aromática atuando como acceptor. (Chang et al, 1981).

Uma forma de degradação de compostos fenólicos foi estudado por Ehrlich et al (1982) após constatarem que águas subterrâneas contaminadas próximas à superfície indicaram contaminação com a destilação de alcatrão e de fábricas de celulose que operaram de 1918 a 1972 no local em estudo, e produziram infiltração nas águas. Os compostos fenólicos foram convertidos em metano e dióxido de carbono por bactérias anaeróbicas. Os achados que suportam estas conclusões são: metano está presente nas porções contaminadas do aquífero, mas não em qualquer outra parte; bactérias que produzem metano estão presentes nas áreas onde o metano foi encontrado, mas não em qualquer outra parte; e metano é produzido de extratos aquosos de determinado poço estudado, inoculado com a flora bacteriana da zona contaminada, sendo incubados em condições anaeróbicas. Nas condições ambientais das águas, mais de 95 % do total de compostos fenólicos recuperados (TRP) foram removidos entre 1.000 m da origem contaminante. Embora a diluição, dispersão e efeitos diversos que podem ser operantes, este fato não é considerado individualmente em observações de atenuação de TRP e carbono orgânico total relativo ao sódio. Adsorção de TRP em sedimentos aquíferos como uma simples causa da atenuação observada é insuficiente como medida independente em colunas de laboratório mostrando que o fenol não é significamente adsorvido. As ações de tratamento de remoção de compostos fenólicos em zonas que tiveram seus aquíferos contaminados pode ser caracterizada como um fluxo contínuo de bioreação, com um filme fixo de população microbiana alimentada por um fluxo múltiplo de nutrientes (Ehrlich et al, 1982). Sólidos em contato com águas naturais produzem diferentes efeitos nos mecanismos das reações, de acordo com a interação natural de sedimentos rochosos particulares das bacias hidrográficas, pois os sólidos iônicos limitam a solubilidade dos sistemas (Lower, 1997).

## 4 - PARTE EXPERIMENTAL

Os resultados dos experimentos foram obtidos nas instalações dos seguintes Laboratórios:

- Laboratório de Físico-Química  
Centro de Tecnologia em Alimentos (CTAL)  
SENAI – Chapecó - SC
  
- Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores – (LABORE)
  
- Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos (LDPT)  
  
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos  
Centro Tecnológico – UFSC

### 4.1 – MATERIAIS

#### 4.1.1 – ADSORVENTES

Os adsorventes foram selecionados em função dos resultados obtidos no estudo descrito por Aguiar (relatório IC: CNPq/PIBIC, 1999) em função das propriedades adsorventes demonstradas por estes carvões sobre compostos orgânicos. Para efeitos de comparação entre a capacidade de adsorção dos carvões minerais estudados e de um carvão ativado de origem vegetal, utilizou-se um carvão comercial (Carbomafra).

Foram utilizadas duas diferentes amostras de carvão mineral de Santa Catarina, provenientes da região de Criciúma, fornecidos pela Carbonífera Criciúma, colhidas de diferentes minas, tendo cada uma destas amostras diferentes características, sendo identificadas da seguinte maneira:

**Carvão Bonito 1A:** carvão mineral obtido da camada geológica Bonito. O carvão foi ativado por pirólise à 600°C, em um forno Mufla, em atmosfera

inerte e pressão de  $10^5$  Pa com tempo total de permanência de 5 minutos. A taxa de aquecimento foi de aproximadamente  $150^\circ\text{C}/\text{min.}$ . O diâmetro médio das partículas do carvão mineral usado foi de 0,18mm, como descrito por José e Moreira (1998). Este carvão é identificado como CB 1A.

**Carvão Flotado** – carvão mineral do tipo Barro Branco. O carvão passou pelo processo de flotação, sendo identificado como CBB FLT.

A flotação é uma operação unitária de beneficiamento que visa a diminuição da quantidade de cinzas no carvão mineral, tornando-o mais propício ao fornecimento de energia térmica, entre outras utilidades. A capacidade de adsorção está intimamente ligada não só à estrutura do carvão, mas também à quantidade de carbono fixo presente neste. O estudo da influência deste processo de beneficiamento é de grande interesse na produção de carvão ativado. Este carvão também foi escolhido visando seu aproveitamento.

#### **4.1.1.1 ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PRECURSORES DOS ADSORVENTES E DOS ADSORVENTES**

Os testes de caracterização dos adsorventes são: análise imediata, composição química, área superficial e número de iodo.

##### **4.1.1.1.1 ANÁLISE IMEDIATA**

É a primeira realizada na amostra e tem por objetivo determinar a umidade e as quantidades de cinza, matéria volátil (compostos que são eliminados no aquecimento) e carbono fixo, que são as principais características de um carvão. A tabela 4.1 mostra os resultados da análise imediata.

Tabela 4.1 – Análise Imediata dos Carvões (conforme Norma da ABNT, 1940).

	<i>CB 1A</i>	<i>CBB FLT</i>
Umidade %	-	33.95
Cinzas % (base seca)	55,22	19.59
Matéria volátil % (base seca)	18,62	28.78
Carbono Fixo % (base seca)	26,16	51.63

#### 4.1.1.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

As análises da composição químicas das cinzas, determinada por fluorescência de Raio-X, foram realizadas no Centro de Tecnologia Cerâmica de Criciúma e a análise elementar – CHN - na Central de Análises Químicas, no Departamento de Química da UFSC. A tabela 4.2 mostra os resultados da composição química, em percentual, dos carvões CB 1A e CBB FLT. A tabela 4.3 demonstra os valores de CHN dos carvões CB 1A e CBB FLT em comparação a um carvão ativado comercial.

Tabela 4.2.: Composição química da matéria mineral (% em peso)

<i>Compostos (%)</i>	<i>CB 1A</i>	<i>CBB FLT</i>
Si	8,47	3,84
Al	4,64	2,65
Fe	2,47	0,88
K	1,15	0,76
Ti	0,28	0,57
Ca	0,02	0,02
Cl	0,01	0,55

Tabela 4.3 – Análise elementar dos carvões

<i>Elementos (%)</i>	<i>CB 1A</i>	<i>CBB FLT</i>	<i>CARVÃO ATIVADO</i>
Carbono	37,05	67,19	86,92
Hidrogênio	2,68	3,68	1,09
Nitrogênio	0,71	1,78	0,00
Enxofre	2,71	2,10	0,00
Oxigênio (diferença)	1,63	5,66	3,89

#### 4.1.1.1.3 ÁREA SUPERFICIAL

A tabela 4.4 demonstra a área específica determinada nos carvões CB 1A e CBB FLT.

Tabela 4.4 – Área Superficial dos Carvões, medida com CO<sub>2</sub> à 25°C.

<i>Amostra de Carvão</i>	<i>Área específica [m<sup>2</sup>/g]</i>
CB 1A	92,45
CBB FLT	209,76

A área superficial de um carvão é uma consequência da estrutura interna de poros com suas respectivas características. A determinação da área foi feita com adsorção de CO<sub>2</sub> à 25°C, e os dados ajustados à equação de Dubinin-Polany.

#### 4.1.1.1.4 NÚMERO DE IODO

O número de iodo é um parâmetro muito utilizado comercialmente para identificar a capacidade de adsorção de um carvão qualquer; no entanto este tem sido utilizado apenas para carvões ativados obtidos a partir de matéria vegetal (que possuem uma quantidade de cinzas muitas vezes menor que o carvão mineral), e a norma não faz qualquer

distinção entre as técnicas utilizadas na determinação de um ou de outro. É importante salientar que, como a utilização de carvão mineral para a produção de carvão ativado, para remoção de poluentes na indústria, é uma aplicação nova, é de se esperar que as normas e técnicas existentes sejam adequadas apenas a carvão ativado vegetal. A tabela 4.5 mostra a massa e o valor de  $X/M$  nos carvões CB 1A e CBB FLT.

Tabela 4.5.: Número de iodo dos Carvões, segundo norma MB-3410 (ABNT).

<i>Amostras de Carvão</i>	<i>Massa [g]</i>	<i>X/M</i>
CB 1A #325	1,0051	89,35
CBB FLT #325	1,0527	26,39

O valor  $X/M$  se refere ao número de iodo não corrigido. A Correção não foi possível devido aos baixos valores obtidos, que não estão previstos na norma.

#### 4.1.2 – REAGENTES

Neste trabalho foi utilizado Fenol p.a., marca Nuclear, na concentração de 10mg/l, cujas características são mostradas na tabela 4.6.

Tabela 4.6.: Dados físico-químicos do fenol.

Fórmula química	$C_6H_6O$
Massa molecular relativa	94,11 g
Densidade	1,07 g/cm <sup>3</sup> , à 20°C
Ponto de Ebulição	181,75 °C
Ponto de fusão	40,8 °C
Escala de odor	0,18 mg/m <sup>3</sup>
Solubilidade	em água: 82 g/l; se dissolve facilmente em álcool, éter, clorofórmio, graxas e óleos essenciais.

## **4.2 METODOLOGIA**

### **4.2.1 ENSAIOS**

#### **4.2.1.1. – PREPARAÇÃO**

Para que a influência do tamanho das partículas fosse descartada, foi adotada uma granulometria padrão para todas as amostras preparadas (malha 45, ABNT). A amostra CBB FLT, por apresentar granulometria fina, passou apenas por um processo de secagem seguida de um peneiramento para retirada de eventuais grãos mais grossos.

Os carvões utilizados foram inicialmente secos em estufa, marca Fanem modelo 315 SE, à 110°C por três horas, com o objetivo de eliminar a umidade. Em balança analítica, marca Denver modelo TC 4102, foram pesados aproximadamente 50g de adsorvente, sendo depositados em dessecador onde aguardavam a utilização posterior.

A solução padrão de fenol foi preparada em concentração de 10,0 mg/l com o auxílio de balança analítica, marca Sartorius modelo BP 2215, diluindo-se em balão volumétrico com água deionizada.

Em erlenmeyer com capacidade de 250ml, foram pesados respectivamente, 1.0g, 2.0g, 5.0g, 10.0g, 15.0g e 20.0g, e adicionados 100ml da solução padrão a cada um dos frascos. O pH foi estabilizado em 6,0 com o uso de pHmetro, marca Digimed modelo DM 20, ajustado com solução de NaOH 0,1N.

O processo de adsorção foi desenvolvido com o uso de banho termostatizado com agitação, marca Ética, por 24 horas. As isotermas de adsorção de fenol foram determinadas à temperaturas de 25°C, 30°C e 35°C para o carvão CB 1A, e à 25°C para o carvão CBB FLT. As amostras foram centrifugadas (30,0ml) à 100rpm durante 30 minutos em centrífuga, marca Fanem modelo 208 N.

A análise das amostras, para determinação da concentração de fenol, foi realizada segundo o *Standard Methods* (método 8047), utilizando um espectrofotômetro, marca HACH modelo DR 2010.

Para a realização da coleta das amostras de águas dos vários pontos da bacia hidrográfica auxiliou grandemente profissional da EPAGRI, seguindo-se as orientações do *Standard Methods*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira etapa deste trabalho foi realizado um levantamento do nível de poluição por fenol na bacia hidrográfica do meio oeste catarinense.

Através de análises realizadas com amostras de vários pontos da bacia hidrográfica, pode-se dizer que o fenol apresentou índices elevados, o que é preocupante em relação ao meio ambiente e à saúde pública. A situação predominante na região em estudo segue a tendência da região oeste como um todo, com crescentes processos de degradação ambiental tendo como principais causas o uso excessivo e inadequado de agrotóxicos, concentração agroindustrial, intensa atividade agrícola, produção de papel e celulose e, principalmente, pela concentração e manejo deficiente dos dejetos líquidos de suínos.

Os resultados obtidos nas amostras de águas coletadas em alguns pontos considerados potencialmente críticos, sendo enumerados de acordo com a seguinte sequência:

amostras n<sup>os</sup> 1 a 8: poços artesianos;

amostras n<sup>os</sup> 9 a 13: rio Lajeado São José (perímetro urbano de Chapecó);

amostras n<sup>os</sup> 14 a 41: bacia hidrográfica dos rios Chapecó e Irani.

A tabela 5.1 e as figuras 5.1 a 5.3 mostram os resultados das análises realizadas nos diferentes pontos da bacia hidrográfica.

Tabela 5.1.: Resultados de fenol encontrados nas amostras analisadas.

<i>Amostras coletadas</i>		<i>Concentração de fenol encontrada (mg/l)</i>
Poços Artesianos.	1	0,452
	2	0,265
	3	0,027
	4	0,393
	5	0,302
	6	0,799
	7	0,026
	8	0,122
Rio Lajeado São José (perímetro urbano de Chapecó).	9	0,006
	10	0,005
	11	0,001
	12	0,002
	13	0,004
Pontos nas bacias hidrográficas dos rios Chapecó e Irani.	14	0,764
	15	0,105
	16	0,245
	17	0,111
	18	0,083
	19	0,114
	20	0,096
	21	0,115
	22	0,292
	23	0,456
	24	0,264
	25	0,024
	26	0,391
	27	0,303
	28	0,795
	29	0,022
	30	0,349
	31	0,128
	32	0,676
	33	0,513
	34	0,514
	35	0,503
	36	0,155
	37	0,047
	38	0,026
	39	0,477
	40	0,152
	41	1,254

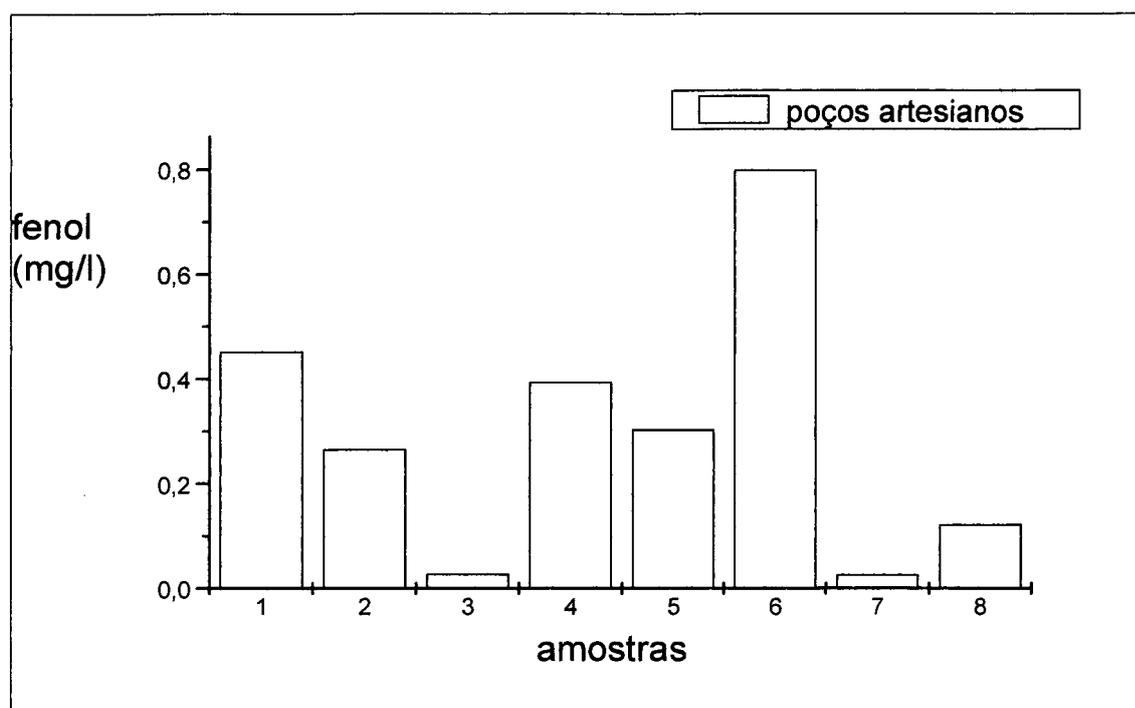


Figura 5.1.: Nível de fenol (mg/l) encontrado em poços artesianos.

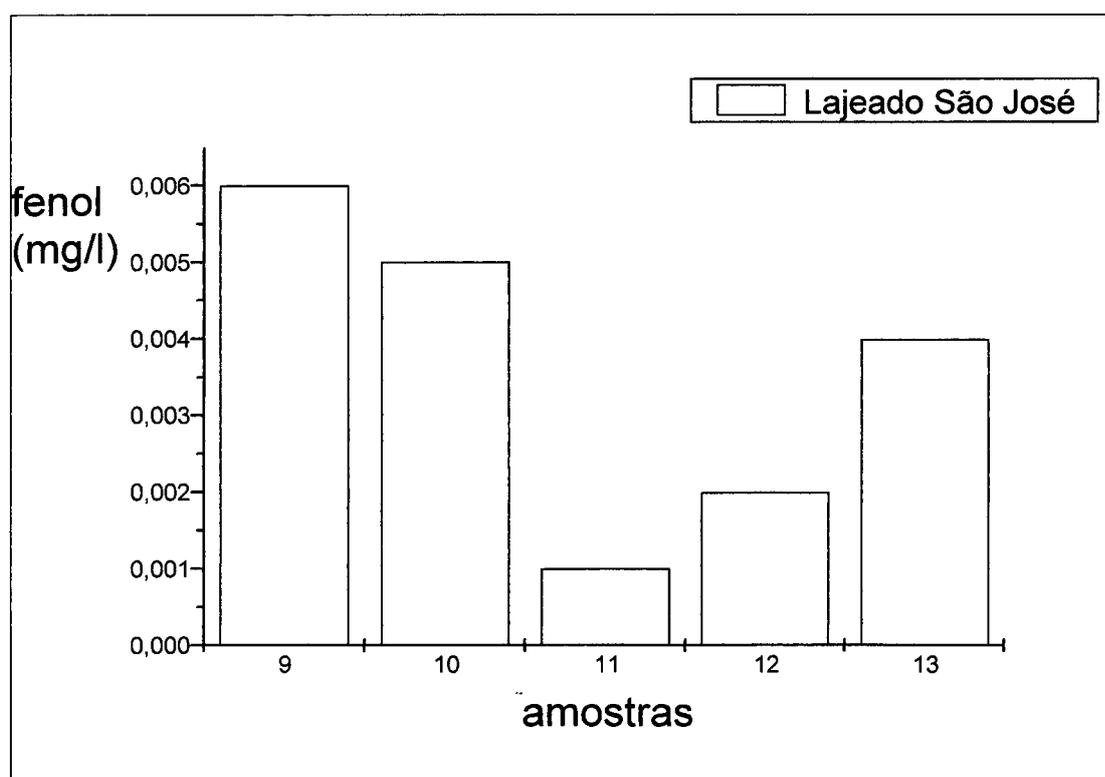


Figura 5.2.: Nível de fenol (mg/l) encontrado no rio Lajeado São José.

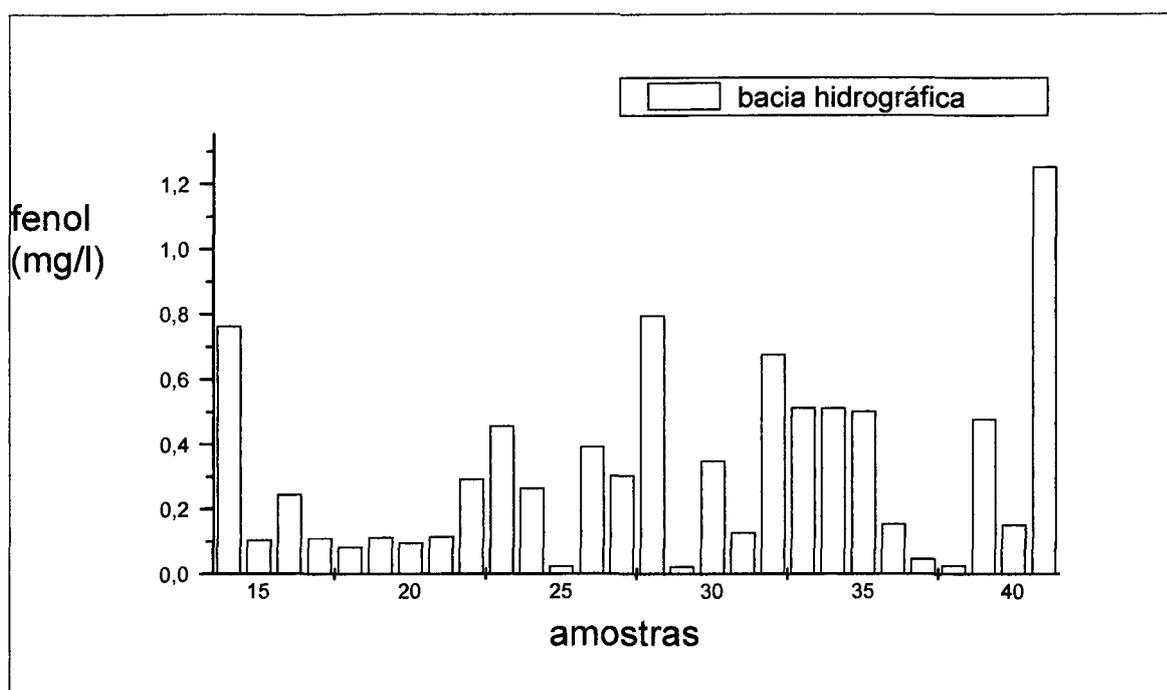


Figura 5.3.: Nível de fenol (mg/l) encontrado nas amostras da bacia hidrográfica dos rios Chapecó e Irani.

Devido ao seu alto conteúdo de matéria orgânica, as águas dos rios apresentam níveis elevados de contaminantes, sendo possível saber o nível de contaminação destas águas investigando a presença de fenóis, devido a sua liberação a partir de substâncias orgânicas, como restos de vegetais, dejetos de suínos, resíduos domésticos e efluentes industriais.

Nas figuras 5.1 a 5.3 o nível elevado de fenol na região meio oeste catarinense está evidenciado, também demonstrado na tabela 5.1. De acordo com a legislação estadual vigente, para águas de poços artesianos, considerados como água potável, uma vez que não sofrem nenhum processo de tratamento antes da utilização, o nível máximo de fenol é de 0,001mg/l. Também para as águas de rios que são tratadas para fornecimento à população, o nível máximo permitido de fenol é de 0,001mg/l.

## 5.1 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de determinar o modelo de adsorção que melhor descreva a adsorção do fenol sobre estes carvões e avaliar comparativamente a capacidade de adsorção do carvão CB 1A, à diferentes temperaturas, foram realizados ensaios à temperaturas de 25°C, 30°C e 35°C, conforme mostrados nas figuras 5.4 a 5.6.

### 5.1.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO PARA FENOL EM CARVÃO CB 1A EM DIFERENTES TEMPERATURAS.

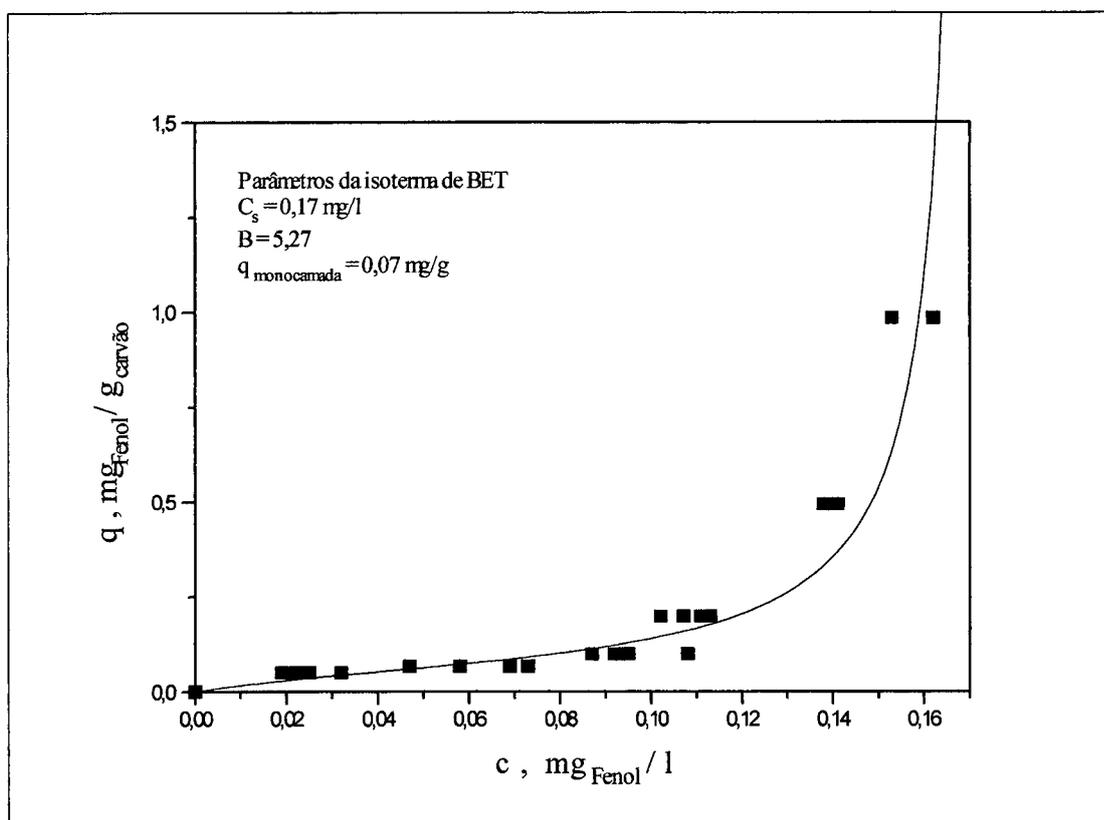


Figura 5.4.: Isoterma experimental de adsorção para fenol à 25 °C em carvão CB 1A.

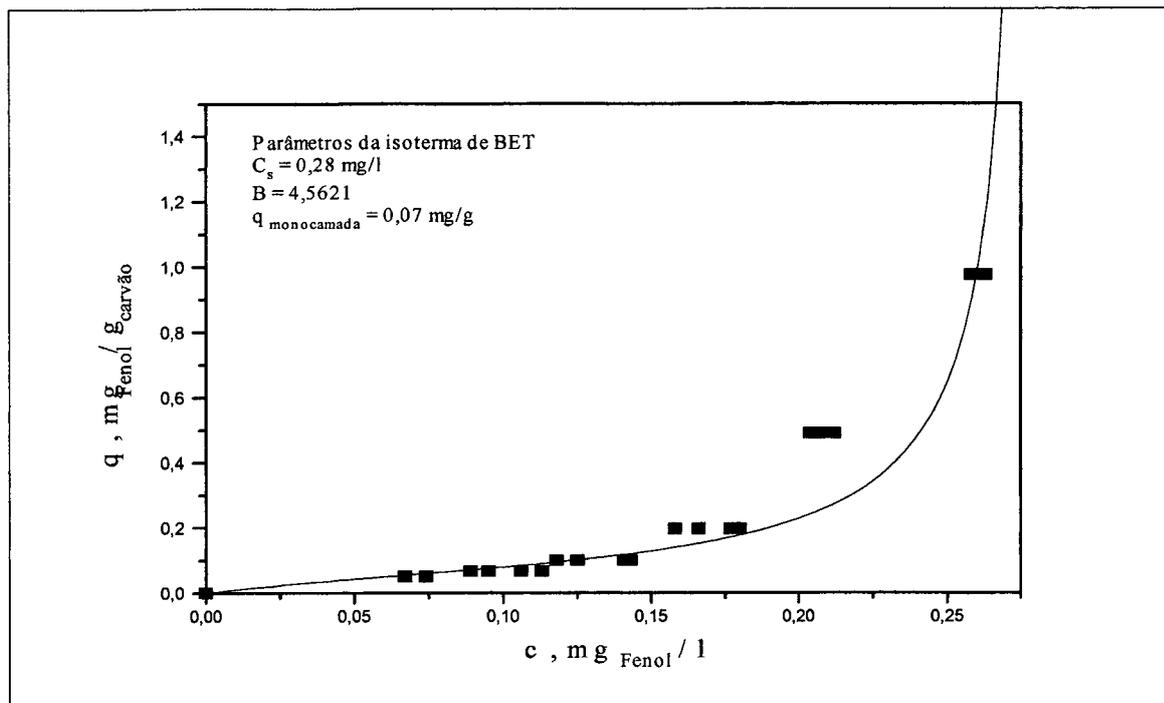


Figura 5.5.: Isoterma experimental de adsorção para fenol à  $30^{\circ}\text{C}$  em carvão CB 1A .

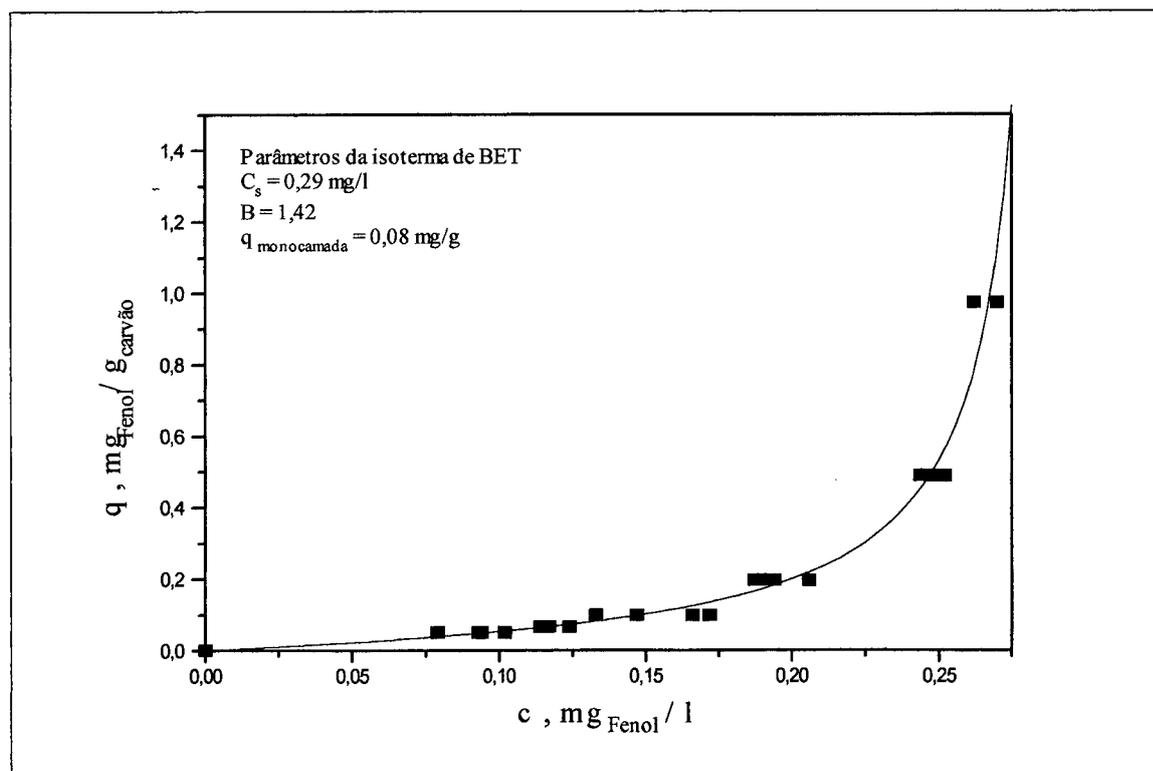


Figura 5.6.: Isoterma experimental de adsorção para fenol à  $35^{\circ}\text{C}$  em carvão CB 1A.

Os dados experimentais de adsorção de fenol não se ajustaram adequadamente aos modelos de Lagmuir e Freundlich, porém ajustaram-se ao modelo de BET, sendo este modelo de adsorção em multicamadas utilizado para avaliação da capacidade de adsorção dos carvões.

### 5.1.2 COMPARAÇÃO DO EFEITO DAS DIFERENTES TEMPERATURAS NA ADSORÇÃO DO FENOL SOBRE O CARVÃO CB 1A

As isotermas de adsorção do fenol sobre o adsorvente CB 1A foram determinadas à temperaturas na faixa de 25°C a 35°C, e os resultados apresentados estão apresentados na figura 5.7. Os parâmetros de BET são apresentados na tabela 5.2.

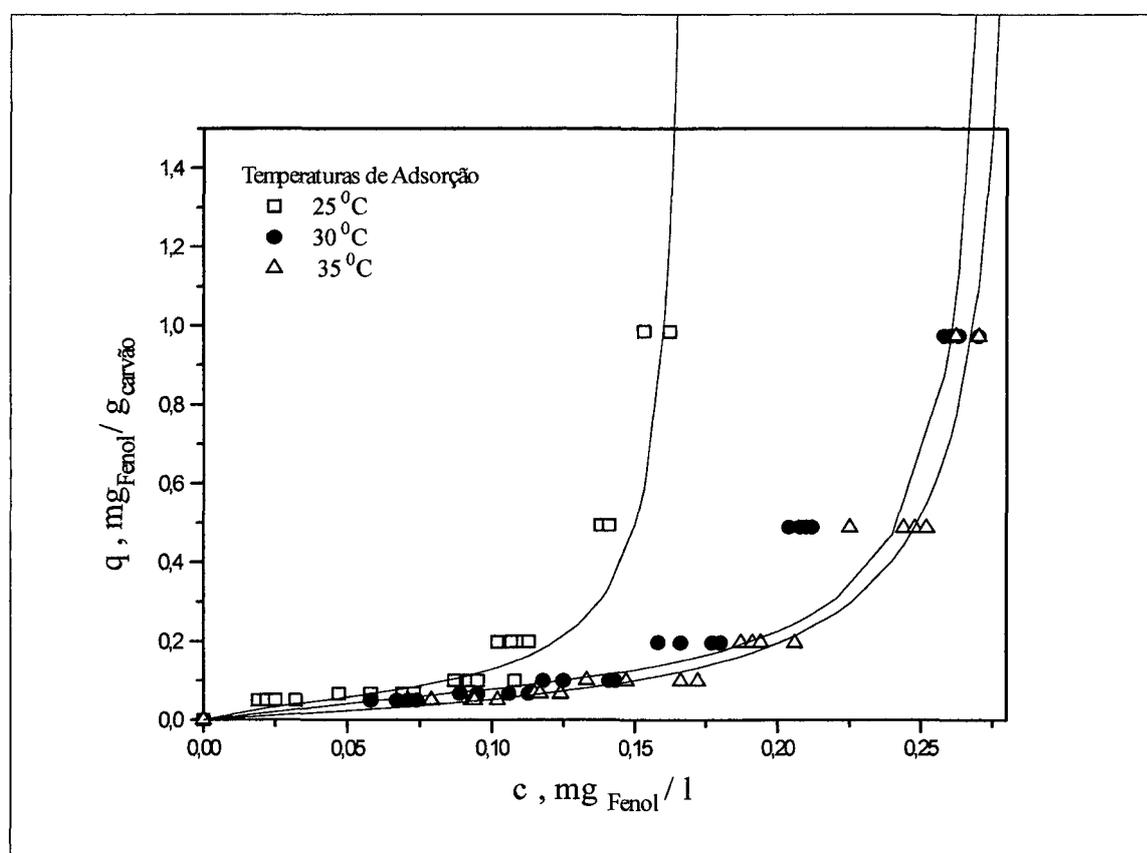


Figura 5.7.: Isotermas experimentais de adsorção para fenol à 25°C, 30°C e 35°C, em carvão CB 1A.

Tabela 5.2.: Parâmetros da isoterma de BET à diferentes temperaturas

<i>Parâmetros da isoterma de BET</i>	<i>Temperatura</i>		
	<i>25 °C</i>	<i>30 °C</i>	<i>35 °C</i>
$C_s$ (mg/l)	0,17	0,28	0,29
B	5,27	4,56	1,42
$q_{\text{monocamada}}$ (mg/g)	0,07	0,07	0,08

Observou-se que, à medida que aumenta a temperatura, diminui a capacidade de adsorção do carvão CB 1A, sendo comparativamente a adsorção mais efetiva à 25°C, onde obteve-se os melhores resultados de adsorção, de acordo com os estudos de Nassar e Magdy (1997). Devido à alta energia de ativação, a temperatura auxilia no processo de adsorção. Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura e, em geral, a elevação da temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente ocasionado pela dessorção do adsorbato.

### 5.1.3 ADSORÇÃO DE FENOL EM CARVÃO CB 1A E CBB FLT

A figura 5.8 e tabela 5.3, mostram os resultados comparativos da adsorção fenol sobre os adsorventes CB 1A e CBB FLT.

Tabela 5.3.: Parâmetros da isoterma de BET à 25 °C em carvão CB 1A e carvão CBB FLT

<i>Parâmetros da isoterma de BET</i>	<i>Carvão</i>	
	<i>CB 1A</i>	<i>CBB FLT</i>
$C_s$ , mg/l	0,17	0,32
B	5,27	2,83
$q_{\text{monocamada}}$ , mg/g	0,07	0,034

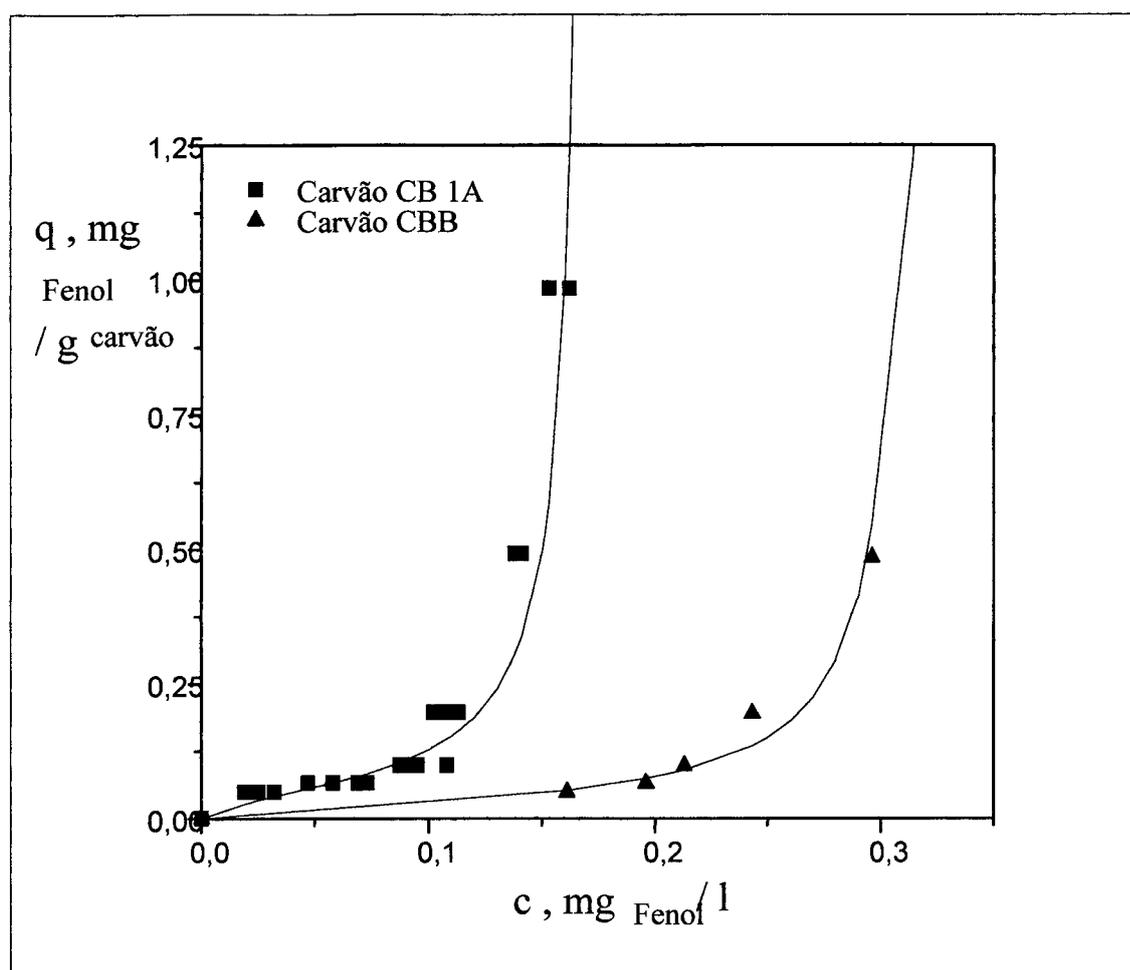


Figura 5.8.: Isotermas experimentais de adsorção para fenol a 25 °C em carvão CB 1A e carvão CBB FLT.

A figura 5.8 demonstra que os dois carvões utilizados apresentaram elevada eficiência na remoção de fenol em solução aquosa, sendo que o carvão CB 1A foi ligeiramente mais efetivo.

A figura 5.9 evidencia mais especificamente o percentual de remoção do fenol a 25°C.

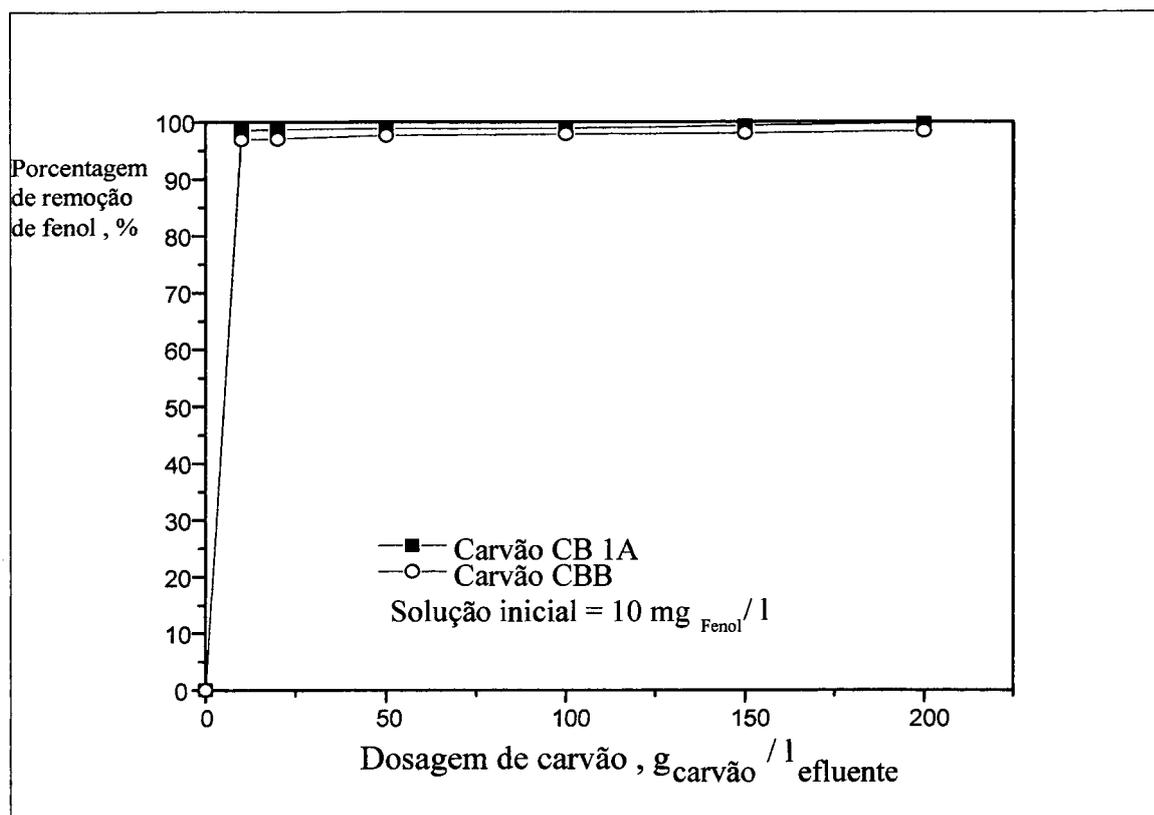


Figura 5.9.: Percentual de remoção de fenol a 25 °C em carvão CB 1A e carvão CBB FLT.

Apesar das diferentes características dos carvões minerais utilizados nos experimentos, desde a sua procedência de camadas geológicas distintas, estrutura, composição química e modo de preparação, observou-se que os carvões CB 1A e CBB FLT demonstraram uma grande capacidade de adsorção.

O carvão CBB FLT foi estudado para efeitos de comparação, pois trata-se de um produto com valor agregado muito baixo, tratado como um rejeito da indústria, embora suas propriedades adsorventes demonstrem uma capacidade de adsorção semelhante ao carvão CBP 1A. Ressalta-se a escolha deste material em função dos resultados obtidos no trabalho de Aguiar (relatório IC: CNPq/PIBIC, 1999).

O carvão CBB FLT apresenta uma quantidade de cinzas diminuída, estando sua capacidade de adsorção intimamente ligada a este fato,

relacionando-se também com a sua estrutura e a quantidade razoável de carbono fixo presente neste carvão.

A determinação do número de iodo nas amostras de ambos os carvões minerais apresentaram números muito baixos, que não se enquadraram na tabela de correção da norma, pois as aplicações relativamente recentes destes materiais em processos de adsorção não apresentam normas específicas a estes materiais, pois as mesmas relacionam-se principalmente a carvão ativado vegetal. Entretanto, ambos os carvões apresentaram excelentes resultados no que se refere a adsorção, quando comparados com o carvão ativado comercial.

Embora a capacidade de adsorção dependa de vários fatores, já mencionados anteriormente, não foi possível achar uma correlação direta entre a capacidade de adsorção e as propriedades físico-químicas e estruturais destes carvões. Não só a estrutura, mas principalmente a natureza da química de superfície determinam a capacidade de adsorção dos carvões.

#### 5.1.4 COMPARAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FENOL EM CARVÃO CB 1A E CBB FLT COM CARVÃO COMERCIAL

A figura 5.10 e a tabela 5.4 mostram uma comparação entre os carvões estudados e o carvão ativado comercial.

Tabela 5.4.: Parâmetros da isoterma de BET à 25°C em diferentes carvões.

<i>Parâmetros da isoterma de BET</i>	<i>Carvões</i>		
	CB 1A	CBB FLT	Comercial
$C_s$ , mg/l	0,17	0,32	0,38
B	5,27	2,83	1,13
$q_{\text{monocamada}}$ , mg/g	0,07	0,034	0,06

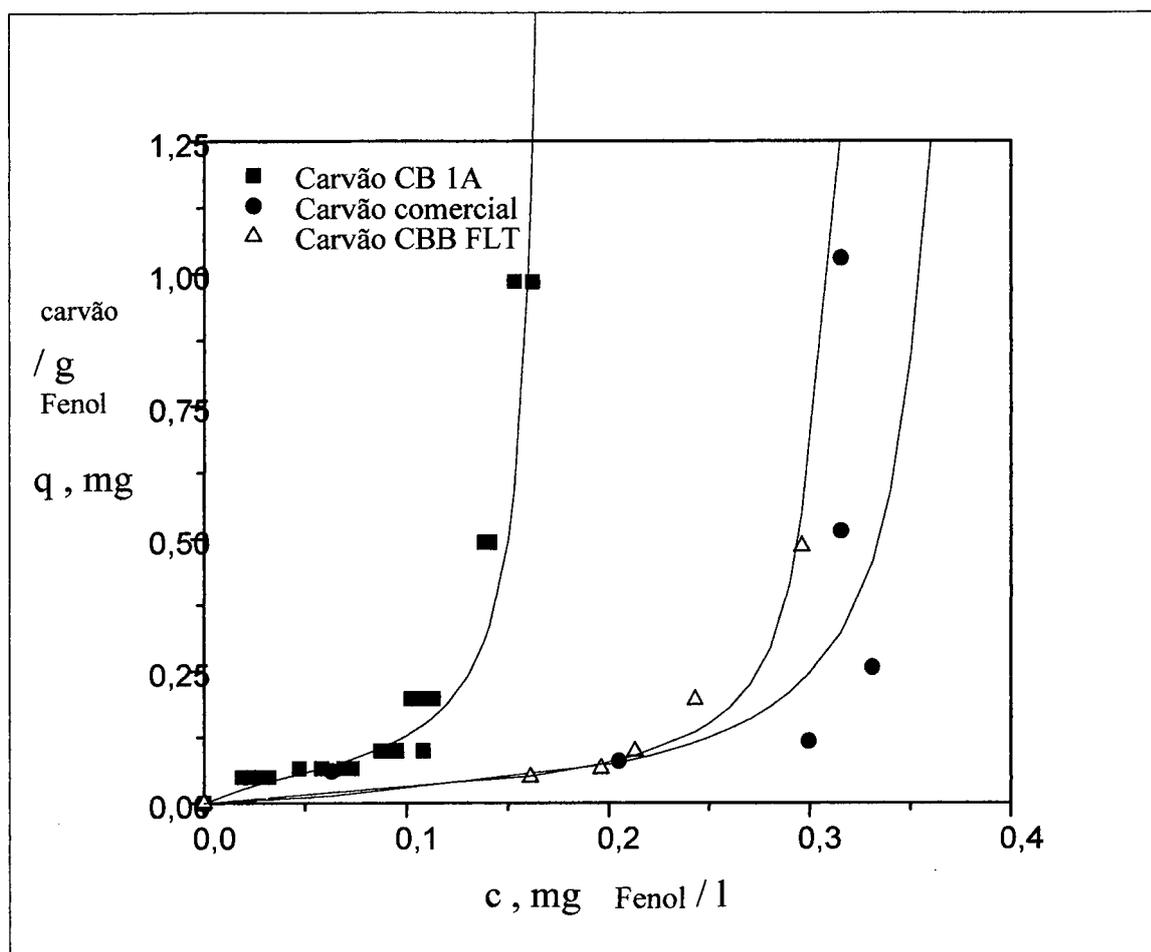


Figura 5.10.: Isotermas experimentais de adsorção para fenol a 25 °C em Carvões CB 1A, CBB FLT e Comercial.

Estes resultados demonstraram que o adsorvente CB 1A, obtido da pirólise do carvão mineral à 600°C, e sem processo de ativação, pode também ser utilizado comercialmente como adsorvente para remoção de fenol em água.

Para se verificar, de forma prática, a capacidade de remoção de fenol em águas naturais, foram realizados experimentos de adsorção de fenol contido na água dos rios Lageado São José e Irani, conforme tabela 5.1. Como adsorvente utilizou-se o carvão CB 1A, o qual foi capaz de remover, nas condições experimentais deste teste, todo o fenol contido na amostra de água.

## 6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados do estudo realizado chegou-se às seguintes conclusões:

- Através das análises das amostras provenientes de águas da região meio oeste catarinense encontrou-se índices elevados de fenol, os quais estão relacionados principalmente com as atividades industriais da região.
- Os adsorventes utilizados, CB 1A e CBB FLT, que são carvões minerais sem ativação, demonstraram boa capacidade para adsorção de fenol em solução aquosa. Quando comparados com um carvão ativado comercial estes apresentaram capacidade de adsorção semelhante, sendo que o carvão CB 1A apresentou resultados levemente superiores.
- Os dados experimentais para a adsorção de fenol sobre os adsorventes CB 1A e CBB FLT estudados foram bem ajustados pelo modelo de BET para as temperaturas de 25°C, 30°C e 35°C.
- A temperatura de adsorção mais efetiva encontrada no presente estudo foi de 25°C.
- A taxa de adsorção é proporcional à concentração de adsorvente utilizada.
- Os adsorventes CB 1A e CBB FLT removeram, dentro das condições experimentais, todo o fenol contido nas amostras de água dos rios.
- Considerando a facilidade de obtenção e os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que os adsorventes CB 1A e CBB FLT apresentam potencial para utilização no tratamento de águas naturais.

## 7. SUGESTÕES

Para melhor compreender a capacidade de adsorção dos carvões é necessário que se estude mais profundamente os efeitos de sua estrutura porosa, da área superficial, da química de superfície e, no caso de soluções fenólicas, o efeito de sua solubilidade no pH da solução.

A manutenção de um sistema de monitoramento do nível de contaminação nas águas utilizadas para consumo na região oeste catarinense é sugerida. Entretanto, o estudo da viabilidade econômica em sistemas de tratamento avançado de águas requer maiores considerações.

É lembrada a necessidade de uma intervenção dos órgãos competentes no que se refere ao grau de contaminação encontrado nos mananciais estudados.

O carvão mineral trata-se de uma matéria-prima barata se comparada ao carvão ativado, com evidências de sua possível utilização para a recuperação de águas de consumo já, inconvenientemente, contaminadas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGGARWAL, D., GOYAL, M. BANSAL, R.C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. **Carbon**, v. 37, p. 1989-1997 (1999).

AGUIAR, P.R. Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de carvão mineral de Santa Catarina. **Trabalho de IC: CNPq/PIBIC** (1999).

ARAYICI, S., APAK, R. & APAK, V. Equilibrium modeling of pH in environmental treatment processes. **J. Environ. Sci. Health**, A31(5), p. 1127-1134 (1996).

BARROS, A.R.B. Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes. Dissertação de Mestrado, **Universidade Federal de Santa Catarina**, 89p. (2001).

BASTOS, M.A., BACHSTEIN, G.S., HARTMANN, M., KAUFFMAN, E.W., COMITTI, E.F., RODRIGUES, E.F., ÁVILA, C. & VEIT, M.A. Cartilha de Controle de Poluição das Águas. **Associação Comercial e Industrial de Joinvile**, 43p. (1997).

BRANCO, S. Limnologia Sanitária – Estudio de la Polución de Águas Continentales. **Secretaria General da Organización de los Estados Americanos**, Monografia n° 28, Washington, D.C, 120 p. (1984).

BRASQUET, C., SUBRENAT, E. & CLOIREC, P.L. Selective adsorption on fibrous activated carbon of organics from aqueous solution: correlation between adsorption and molecular structure. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 7, p. 251-259 (1997).

BRITO F., D. Toxicologia Humana e Geral – 2<sup>a</sup> ed. **Livraria Atheneu**, p. 240-246, São Paulo (1988).

CARRASCO-MARTIN, F. et al., **Fuel**, vol. 75, p. 966 (1996)

CASTELLAN, G.W. Físico-química. **LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.**, Luiz Carlos Guimarães (trad.), Rio de Janeiro (1983).

CASTILLA, C.M., UTRILLA, J.R., RAMÓN, M.V.L & MARÍN, F.C. Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal. **Carbon**, v. 33, n. 6, p. 845-851 (1995).

CASTILLA, C.M., MARÍN, F.C., HODAR, F.J.M. & UTRILLA, J.R. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash contents. **Carbon**, v. 36, n<sup>os</sup> 1-2, p. 145-151 (1998).

CASTILLA, C.M., RAMÓN, M.V.L. & MARÍN, F.C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 36, p. 1995-2001 (2000).

CAUBERT, C.G. (Org.). O tribunal da água; casos e descasos. **UFSC/Imprensa Universitária**, 399 p., Florianópolis (1994).

CENSO DEMOGRÁFICO – SANTA CATARINA – 1991. **IBGE**, Rio de Janeiro (1994).

CHANG, C.H., SAVAGE, D.W. & LONGO, J.M. Carbon – Sulfur surface compounds – Novel regenerable adsorbents for the removal of aromatic from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 79, n.1 (1981).

CHOMA, J. & JARONIEC, M. Adsorption of organic compounds from aqueous solutions on activated carbons. **Water Science Technology**, v. 24, p. 269-276 (1991).

CHOU, S.F.J. & GRIFFIN, R.A. Adsorption of PCBs by Cellulose Fiber Filteraids and Carbonaceous Adsorbents Used for Water Treatment. **University of Wisconsin, Department of Engineering & Applied Science**, p. 238-249 (1981).

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. **Editora da USP: Moderna**, 1<sup>o</sup> ed., 377 p., São Paulo (1981).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água. **CETESB**. 2<sup>a</sup> ed. rev., v. 2, p. 551-557, p. 656, São Paulo (1977).

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resoluções do CONAMA – 1984 a 1991. 4<sup>a</sup> ed. rev. aum. **IBAMA**, 245 p., Brasília (1992).

COONEY, D.Q. & XI, Z. Activated carbon catalyses reactions of phenolics during liquid-phase adsorption. **AIChE Journal**, v. 40, n. 2, p. 361-364 (1994).

DAVESAC, R.R., PINTO, L.T. & RODRIGUES, A.E. Simulações dos ciclos de TSA na separação do sistema fenol-água. **In. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção: Anais**, Leonel T. Pinto (editor), p. 269-280, UFSC (2000).

DUSSERT, B.W. & VANSTONE, G.R. The biological activated carbon process for water purification. **Water Engineering and Management**, v. 141, n. 12, p. 22-24 (1994).

EHRlich, G.G. GOERLITZ, D.F. GODSY, E.M. HULT, M.F. Degradation of Phenolic Contaminants in Ground Water by Anaerobic Bacteria: St. Louis Park, Minnesota. USGS, SWRA, **Ground Water**, v. 20, n. 6, p. 703-710, Nov-Dec (1982).

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA. Inventário das terras em microbacias hidrográficas. **EPAGRI**, v. 1-18, Florianópolis (1994-1996).

FELTRE, R. Química Orgânica, v. 3, 5<sup>a</sup> ed. rev. e ampl., São Paulo: Moderna, (2000)

FIGUEIREDO, J.L., PEREIRA, M.F.R., FREITAS, M.M.A., ORFÃO, J.J.M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1379-1389 (1999).

FOUST, A.S. et al. Princípios das Operações Unitárias. **Editora Guanabara Dois**, Rio de Janeiro (1982).

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in Lösungen 2, **Phys. Chem.**, v. 57, p. 385-470 (1906).

FRITZ, W. & SCHLÜNDER, E.U. Competitive adsorption on two dissolved organics activated carbon – I. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 721-730 (1981).

GRANT, T.R. & KING, C.J. Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbon. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 264 (1990).

HAGER, D.G. Waste Water Treatment via activated carbon. **CEP**, Calgon Corp., Pittsburgh (1976).

HAMDI, M. Toxicity and biodegradability of olive mill wastewater in batch anaerobic digestion. **Applied Biochemistry Biotechnology**, v. 37, p. 155-163 (1992).

HERNÁNDEZ, I., AGUILAR, J., LÓPEZ, E. & SCHIFTER, I. Descomposición de fenol en medio acuoso con peróxido de hidrógeno catalizada por cenizas provenientes de la combustión de carbón mineral. **Universidad Autónoma Metropolitana**, México, D.F. (1992).

INSTITUTO DE PLANEJAMENTO E ECONOMIA AGRÍCOLA DE SANTA CATARINA. Plano Estadual de irrigação – programa regional – Oeste catarinense, 243 p., Florianópolis (1990).

INSTITUTO DEL TERCER MUNDO. El papel del Sur. Plantaciones forestales en la estrategia papelerá Internacional, cp. 4, Montevideo (1997).

JANKOSKA, H., SWIATKOWSKI, A. & CHOMA, J. Active carbon, Ellis Hordwood, Chichester, UK (1991).

JOSÉ, H.J. & MOREIRA, R.F.P.M. Preparação de carvão ativado a partir de carvão mineral. XIII Congresso Chileno de Ingeniería Química, **ELAIQ** (1998)

KAMEYA, T., HADA, T. & URANO, K. Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, n. 7, p. 155-162 (1997).

KIM, W.H., NISHIJIMA, W. SHOTO, E. & OKADA, M. Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon. **Wat. Sci. Tech.**, v. 35, p. 147-153 (1997).

KRUPA, N.E. & CANNON, F.S. Granular Activated Carbon – CAG: pore structure versus dye adsorption. **Journal AWWA**, june, p. 94-108 (1996).

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403 (1918).

LEE, J.K. et al. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p. 4483 (1994).

LOWER, S.K. Solids in contact with natural waters. **Environmental Chemistry**, Simon Fraser University, 25p. (1997).

MANCY, K. & WEBER, W. Treatise on Analytical Chemistry. **Wiley**, v. 2, p.13, New York (1971).

MARÍN, F.C., MERINO, M.A.A. & CASTILLA, C.M. Microporous activated carbon from a bituminous coal, **Fuel**, v. 75, p. 966-970 (1996).

MARSH, H., HEINTZ, E.A. & REINOSO, F.R. Introduction to Carbon Technologies. **Alicante: Universidad**, Spain (1997).

MATTSON, J.S., WEBER, W.J.Jr. & MARK, H.B. **Journal Environmental Science Technology**, v. 3, p. 918 (1969).

MCKAY, G., BLAIR, H.S. & GARDNER, J.R. Adsorption of dyes on chitin. Equilibrium Studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, p. 3043-3057 (1982).

MCKAY, G., OTTERBURN, M.S. & SWEENEY, A.G. The removal of colour from effluent using various adsorbents – IV Silica Equilibria and Column Studies, **Water Research**, v. 14, p. 21-27 (1980).

MELLAH, A. & CHEGROUCHE, S. The removal of zinc from aqueous solution by natural bentonite. **Centre de Developpement des Materiaux**, Lab. de trait. Des. minerais, bp. 43, p. 621-629 (1997).

MINISTÉRIO DA SAÚDE – **Portaria nº 1469**, de 29 de dezembro de 2000.

MINISTÉRIO DA SAÚDE – **Portaria nº 36/GM**, de 19 de janeiro de 1990.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA – **Balanco Energético Nacional** (1995).

MIURA, K., HAYASHI, J. & HASHIMOTO, K. Production of molecular sieving carbon through carbonization of coal modified by organic additives. **Carbon**, v. 29, n<sup>os</sup> 4-5, p. 653-660 (1991).

MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. & SOARES, J.L. Adsorção simultânea dos corantes amarelo e vermelho monoclorotiazina sobre carvão ativado. XIII Congresso Chileno de Ingenieria Quimica, **ELAIQ**, p. 200-209 (1998).

MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H.J. & SOARES, J.L. Isotermas de adsorção de corantes reativos sobre carvão ativado. In. 2<sup>o</sup> Encontro Brasileiro sobre Adsorção: **ANAIS**, Leonel T. Pinto (ed.), p. 85-91, Universidade Federal de Santa Catarina (2000).

NAKHLA, G., ABUZAIID, N., FAROOQ, S. Activated carbon adsorption of phenolics in oxic system: effects of pH and temperature variations. **Water Environment Research**, v. 66, n. 6, p. 842-850 (1994).

NASSAR, M.M. & MAGDY, Y.H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 223-226 (1997).

NBR ISO 14001. Sistemas de gestão ambiental – Especificações e diretrizes de uso, **ABNT** (1996).

NEVSKAIA, D.M., SANTIANES, A., MUÑOZ, V & RUÍZ, A.G. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study. **Carbon**, v. 37, p. 1065-1074 (1999).

NORIT Activated Carbon. Introduction to the porous structure of activated carbon. Página da W: [www.norit.com](http://www.norit.com)

PRADHAN, B.K. & SANDLE, N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1323-1332 (1999).

PELEKANI, C. & SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1209-1219 (1999).

PERUCH, M.G.B. Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. Dissertação de Mestrado, **Universidade Federal de Santa Catarina**, 121p. (1997).

PESQUISA DA PECUÁRIA MUNICIPAL – SANTA CATARINA. **IBGE**, Rio de Janeiro (1994).

POLITI, E. Química Orgânica – 2<sup>a</sup> ed. **Editora Moderna**, São Paulo (1995).

PRADHAN, B.K. & SANDLE, N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. **Carbon**, v. 37, p. 1323-1332 (1999).

RAMÓN, M.V.L., STOECKLI, F., CASTLLA, C.M. & MARÍN, F.C. On the characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215-1221 (1999).

REINOSO, F.R. & SABIO, M.M. Textural and Chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271-294 (1998).

RHO, S. PARK, J.K., KIM, J.D. Adsorption isotherms and heats of immersion in the adsorption of binary mixtures on activated carbon. **Chem. Eng. Comm.**, v. 88, p. 1-10 (1990).

SANTA CATARINA. Manual de uso, manejo e conservação do solo e da água: projeto de recuperação, conservação e manejo dos recursos naturais em microbacias hidrográficas. 2<sup>a</sup> ed. rev., **EPAGRI**, 384p., Florianópolis (1994).

SCHANZ, J.J.Jr. & PARRY, R.H. The activated carbon industry. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 24-28 (1962).

SCHOLZ, M. & MARTIN, R.J. Ecological equilibrium on biological activated carbon. **Wat. Research**, v. 31, n.12, p. 2959-2968 (1997).

SECRETARIA DE ESTADO DO DESENVOLVIMENTO URBANO E MEIO AMBIENTE. Bacias Hidrográficas de Santa Catarina: Diagnóstico Geral. **SDM**, Florianópolis (1997).

SEO, G.T., SUZUKI, Y. & OHGAKI, S. Biological powdered activated carbon (BPAC) microfiltration for wastewater and reuse. *Desalination*, Elsevier, v. 106, p. 39-45 (1996).

SERRANO, V.G., GARCIA, A.M., MANSILLA, A.E. & CALAHORRO, C.V. Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized carbon. *Water Research*, v. 32, n. 1, p. 1-4 (1998).

SINGH, B.K. & RAWATT, N.S. Comparative sorption kinetic studies of phenolic compounds on fly ash and impregnated fly ash. *J. Chem. Tech. Biochemol.*, v. 61, p. 57-65 (1994).

SMITH, E.H. & WEBER, W.J. Evaluation of mass transfer parameter for adsorption of organic compounds from complex organic matrices. *Environ. Sci. Technol.*, 23 (6), p. 713-722 (1989).

SMITH, E.H. Evaluation of multicomponent adsorption equilibria for organic mixtures onto activated carbon. *Water Research*, v. 25, n. 2, p. 125-134 (1991).

SOARES, J.L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Tese de Mestrado, **Universidade Federal de Santa Catarina** (1998).

SOARES, H.M. Tratamento e valorização de resíduos da indústria de alimentos. Apostila, **Universidade Federal de Santa Catarina**, 77p. (1999)

SUZUKI, M. Adsorption Engineering – Porous adsorbents. Elsevier, p. 5-14, Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Japan (1990).

THOMAS, N.A. Assessment of fish flesh tainting substances. In. **Biological Methods for the Assessment of Water Quality**, ASTM. STP. 52B, p. 178-193 (1973).

TROUTMAN, D.E., GODSY, E.M., GOERLITZ, D.F., EHRLICH, G.G. Phenolic contamination in the sand-and-gravel aquifer from a surface impoundment of wood treatment wastes, Pensacola, Florida. **USGS Water Resources Investigations**, Report 84-4230, 36p. (1984).

TURKODAN, E.T., OLSSON, R.G. & VINTERS, J.V. Pore characteristics of carbons. **Carbon**, v. 8, p. 545-564 (1970).

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Sampling and Analysis Procedures for screening of Industrial Effluents for Priority Pollutants. **EPA**, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, Ohio (1977)

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Estándares del Reglamento Nacional Primario de Agua Potable. **EPA**, 815-F-00-007, (2000).

WHEATLEY, A. Anaerobic digestion: a waste treatment technology. **Elsevier Science**, London (1990).

YEN, C. & SINGER, P.C. Competitive adsorption of phenols on activated carbon. **J. Envir. Engng. Div.**, Am. Soc. Civ. Engrs., v. 110, p. 976-989 (1984).

ZOGORSKI, J.S., FAUST, S.D., HASS, J.H.Jr. The kinetics adsorption of phenols by granular activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, n. 2, p. 329-341 (1976).