



Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**SISTEMA HÍBRIDO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE
CONTAMINADO COM FENOL: DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA
SEGUIDA DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO**

ROBSON ROGACIANO FERNANDES DA SILVA

CAMPINA GRANDE, PB

ABRIL/2021

**SISTEMA HÍBRIDO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE ARTIFICIAL
DE FENOL: DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA SEGUIDA DE
ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Recurso Regional e Meio Ambiente

Orientador: Gilmar Trindade de Araújo

CAMPINA GRANDE, PB

ABRIL/2021

S586s Silva, Robson Rogaciano Fernandes da.
Sistema híbrido de tratamento de efluente contaminado com fenol:
degradação foto-oxidativa seguida de adsorção com carvão ativado /
Robson Rogaciano Fernandes da Silva. – Campina Grande, 2021.
142 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo, Prof. Dr. Wagner
Brandão Ramos".

Referências.

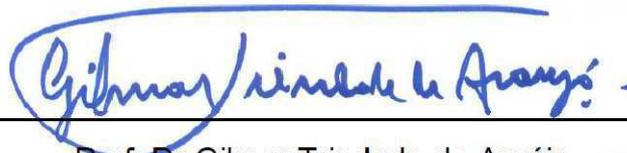
1. Engenharia Química. 2. Meio Ambiente. 3. Fenol. 4. Sistema
Híbrido. 5. Carvão Ativado. 6. Foto-Fenton Luz Natural e Artificial UV.
I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Ramos, Wagner Brandão. III. Título.

CDU 661.725.852:502.174(043)

**SISTEMA HÍBRIDO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE
ARTIFICIAL DE FENOL: DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA
SEGUIDA DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO**

ROBSON ROGACIANO FERNANDES DA SILVA

Defesa da Tese para o título de doutorado em Engenharia Química



Prof. Dr Gilmar Trindade de Araújo
Orientador



Prof. Dr Wagner Brandão Ramos
Examinador interno



Prof. Dr Rennan Pereira Gusmão
Examinador interno



Prof. Dra Ana Paula Trindade Rocha
Examinador externo



Prof. Dr Vimário Simões Silva
Examinador externo

**CAMPINA GRANDE, PB
DEZEMBRO / 2020**

AGRADECIMENTOS

As experiências vividas ao longo desse DOUTORADO me capacitaram para vida acadêmica. O crescimento profissional quando vem acompanhado do crescimento pessoal é muito animador. Deus é sábio e por isso me propôs tal desafio de tamanha alegria e desafios. Com ele meus momentos difíceis foram transformados em confiança, os de desespero cotidiano foram convertidos em fé e hoje posso dizer que tudo aconteceu da melhor forma possível e no momento certo. Obrigada meu Deus, por conduzir tão brilhantemente meu caminho tão difícil e ao mesmo tempo glorioso.

Não poderia deixar de agradecer as pessoas que mais me incentivaram a correr atrás desse sonho. Meu falecido pai Marival e minha mãe Izaura, minha esposa Ailanti, irmã Iris e meu filho João Miguel que foi meu refúgio nas horas de estresse e desesperos, e com apenas um sorriso fazia toda essa angústia sumir. Pessoas que me ensinaram o valor dos estudos e que nada é fácil na vida. Graça a dedicação deles consegui chegar a conclusão dessa tese.

Aos meus amigos de laboratório Germano e Padre que com inúmeras palavras de incentivo, através das sessões de terapias e tentativas em me acalmar com uma boa conversa, me fizeram perceber que sonho de terminar esse doutorado é possível. Vocês foram fundamentais para a conclusão desse trabalho. Obrigado por tudo parceiros eternos, agradeço a Deus por vocês.

Essa batalha não seria possível sem meus mentores, os professores: Vimário, Wagner e Rennan (LEA), agradeço por serem compreensivos e humanos nas horas difíceis, por apontar o caminho quando tudo parecia perdido e por me incentivarem sempre a tirar o melhor do meu trabalho. Ao professor Gilmar que não desistiu de mim, mesmo quando eu não acreditava na minha própria capacidade em superar a dificuldade que passei no ano de 2018/2019 que não foram pouca e com muita paciência e compreensão me ajudou nos momentos difíceis, foi bem além de um professor se tornou um amigo.

Também não posso esquecer da professora Ana Paula (esposa de Gilmar) e professor Hugo, ambos do LEA de Engenharia de Alimentos, sempre atenciosos e prestativos em relação as análises feitas nos seus laboratórios, do LABNOVE da professora Meiry e seus orientandos sempre à disposição, do LABMETA de Engenharia Mecânica do professor Baptista, do LABDES do professor Kepler, do LEB da professora Líbia e o químico Jardes, do Laboratório de Saneamento da UAEC professora Andréa Carla e químicos Igor e Francisco (Tiquinho) sempre prontos a ajudar nas análises e nos reagentes necessários para andamento da pesquisa, do CERTBIO do professor Marcus, LABFREN dos professores Gilmar e Romildo, como também do nosso querido e pioneiro LQB, onde passei dias e noites fazendo analises, se tornando um pedaço de minha história, que foi vencida com muitas lagrimas e alegrias, da CAPES pela bolsa que tanto me ajudou nesses 4 anos de doutorado e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - PB.

A todos vocês MUITO OBRIGADO.

RESUMO

Neste trabalho foi proposto um processo que, além de um custo relativamente barato, promova uma eficiente degradação e uma alta taxa de remoção de fenóis pela integração de dois processos: a oxidação Foto-fenton luz natural e artificial UV com a adsorção com carvão ativado. Foram estudadas as isotermas de adsorção e cinéticas de adsorção, tanto com apenas o carvão ativado, quanto com o sistema híbrido carvão ativado com POAs Foto-fenton luz natural e artificial UV, e investigar DQO, cor, turbidez, condutividade elétrica, pH, a influência das concentrações de fenol em diferentes tempos, influência das massas de carvão ativado, todos em um sistema em batelada. O POA Foto-fenton luz artificial de UV mais adsorção com carvão ativado, obteve a maior remoção de DQO = 81,49%, com uma concentração final de 24,52 mg/L, sendo o resultado mais próximo da resolução do Conama 430/2011, onde o limite máximo aceitável é uma concentração final de fenol de 0,5 mg/L. Todos os experimentos de cinética de adsorção foram melhores representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem, em relação as isotermas de adsorção os melhores resultados experimentais foram representados pelo modelo de Langmuir.

Palavras chaves: Fenol, híbrido, carvão ativado, Foto-fenton luz natural e artificial UV.

ABSTRACT

On this research was proposed a process that, besides a relatively cheap cost, could lead an efficient degradation and a full removal of fenton by the addition of two processes: the oxidation of photo- fenton on natural light and artificial UV with absorption of activated coal. Also were analysed Isotherm of absorption and cinematics of absorption, as with only the activated coal as with the hybrid system of activated caol with POAs photo-fenton natural light and artificial UV, and investigate DQO, color, turbidity, electric conductivity, PH, the influence of Fenton concentration in different times, influence of activated coal mass, all with a batch system. The POA photo-fenton artificial light of UV plus absorption with activated coal, got better removal of DQO = 81, 49%, with the final concentration of 24, 52 my/L, being the result more close to the Conona resolution 430/2011, in which the maximum acceptable final concentration of fenton of 0,5mg/L. All the cinematic absorption experiments were better represented by the pseudo- second order, in relation as isotherm of absorption the best experiment results were represented by the Langmuir method.

Key words: fenton, hybrid, activated coal, photo-fenton natural light and artificial UV.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo geral.....	23
2.2 Objetivos específicos.....	23
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	24
3.1 Legislação ambiental.....	25
3.2 Processo de adsorção.....	26
3.3 Adsorção de fenóis em solução aquosa sobre carvão ativado.....	27
3.4 Planejamento fatorial do experimento.....	28
3.5 Carvão ativado.....	29
3.6 Caracterização de adsorventes.....	31
3.6.1 Determinação do número de iodo.....	32
3.6.2 Ponto de carga zero.....	32
3.6.3 Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície - Boehm.....	32
3.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	33
3.6.5 Fluorescência de Raios X.....	34
3.3.1 Área superficial e porosidade – BET.....	34
3.7 Estudo cinético de adsorção.....	34
3.8 Isotermas de adsorção.....	36
3.8.1 Isoterma de Langmuir.....	37
3.8.2 Isoterma de Freundlich.....	38
3.9 Processos oxidativos avançados (POAS).....	39
3.10 Fenton (H₂O₂/Fe²⁺).....	41
3.11 Foto-fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV).....	45
3.12 Influência dos parâmetros operacionais.....	46

4. METODOLOGIA.....	48
4.1 Matéria prima.....	48
4.1.1 Caracterização do material lignocelulósico.....	48
4.1.2 Determinação teor de extrativos.....	49
4.1.3 Determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel.....	50
4.1.4 Determinação do teor de holocelulose.....	51
4.1.5 Determinação do teor de celulose.....	51
4.1.6 Determinação do teor de poliose ou hemicelose.....	51
4.1.7 Teor de cinzas	52
4.1.8 Determinação Teor Carbono Fixo.....	52
4.1.9 Umidade (Teor de água).....	52
4.1.10 Determinação matéria volátil.....	53
4.1.11 Perfil termogravimétrica (TGA e DSC).....	53
4.2 Planejamento experimental.....	53
4.2.1 Produção do carvão ativado por ativação Direta (A) e por ativação após a carbonização (P).....	53
4.2.2 Processo de oxidação Avançado (POA).....	53
4.3 Elaboração dos carvões ativados e caracterização dos carvões obtidos.....	54
4.3.1 Obtenção dos Carvões Ativados - Planejamento experimental....	55
4.3.2 Rendimento do carvão obtido.....	56
4.3.3 Mesoporosidade dos carvões.....	56
4.3.4 Microporosidade - Número de iodo.....	57
4.3.5 pH de ponto de carga zero (pHPCZ).....	57
4.3.6 Determinação grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões.....	58
4.3.6.1 Determinação dos grupos básicos de Boehm.....	58
4.3.6.2 Determinação dos grupos ácidos de Boehm.....	59
4.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	59
4.3.8 Fluorescência de raios-X (FRX).....	60
4.3.9 Difração de raiosX (DRX).....	60

4.3.10 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K (BET).....	60
4.3.11 Microscopia eletrônica de varredura.....	61
4.4 Cinética adsorção, influência da massa de carvão ativado na remoção de fenol e isotermas de adsorção do fenol	61
4.4.1 Influencia da massa de carvão ativado na taxa de remoção de fenol, Cinética de adsorção, e isotermas de adsorção do carvão ativado com fenol, dos processos oxidativos avançados (POA) Foto-fenton luz artificial UV/Foto-fenton luz natural com carvão ativado.....	61
4.5 Ensaio para o tratamento do fenol.....	62
4.5.1 Tratamento com reagente de Foto-fenton luz natural.....	62
4.5.2 Tratamento com reagente de Foto-fenton luz artificial.....	63
4.5.3 Tratamentos Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV: Planejamento experimental.....	63
4.6 Caracterização do efluente artificial de fenol submetidos aos processos oxidativos avançados.....	64
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
5.1 Caracterização da biomassa e obtenção do carvão ativado.....	66
5.1.1 Caracterização do material lignocelulósico.....	66
5.1.2 Teor de água, Teor de Materiais voláteis, Teor de Carbono fixo...66	66
5.1.3 Comportamento da análise termogravimétrica (TGA e DSC)	67
5.1.4 Rendimento do carvão obtido após carbonização.....	71
5.1.5 Determinação do Índice de azul de metileno.....	71
5.1.6 Determinação do índice de lodo.....	73
5.1.7 pH de carga zero, Grupos ácidos e básicos de boehm.....	74
5.1.8 Espectroscopia no infravermelho com a transformação de Fourier – FTIR.....	75
5.1.9 Determinação dos minerais encontrados nos carvões ativados da madeira Pinus Radiata através do equipamento (EDX).....	77

5.1.10 DRX das amostras de carvões ativados da madeira Pinus Radiata.....	78
5.1.11 Área superficial BET, Área superficial de Langmuir, Volume de microporos.....	81
5.1.12 Determinação da superfície específica.....	83
5.1.13 Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	84
5.1.14 Adsorção de Azul de Metileno – Avaliação estatística.....	86
5.2 Carvão como adsorvente de fenol.....	90
5.2.1 Determinar propriedades do carvão como adsorvente de fenol...90	
5.2.2 Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado da madeira Pinus Radiata.....	91
5.2.3 Influência da massa do carvão ativado na remoção de fenol.....	94
5.2.4 Equilíbrio de adsorção.....	95
5.2.5 Caracterização do efluente artificial de fenol após adsorção com carvão ativado madeira Pinus Radiata.....	96
5.3 Degradação Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV para o fenol – Avaliação estatística.....	98
5.3.1 Caracterização do efluente artificial de fenol após os processos oxidativos avançados Foto-fenton luz natural e Foto-fenton luz artificial UV.....	102
5.4 Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado da madeira pinus radiata com o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz natural.....	105
5.4.1 Influência da massa do carvão ativado juntamente com POA Foto-fenton luz natural na remoção de fenol.....	107
5.4.2 Equilíbrio de adsorção carvão ativado com POA Foto-fenton luz natural.....	108
5.4.3 Caracterização do efluente artificial de fenol após adsorção com carvão ativado com Foto-fenton luz natural.....	110

5.5 Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado da madeira pinus radiata com o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz artificial UV.....	111
5.5.1 Influência da massa do carvão ativado na remoção de fenol, juntamente com POA Foto-fenton luz artificial UV.....	113
5.5.2 Equilíbrio de adsorção carvão ativado com POA Foto-fenton luz artificial UV.....	114
5.5.3 Caracterização do efluente artificial de fenol após adsorção com carvão ativado com POA Foto-fenton luz artificial UV.....	117
6.0 CONCLUSÃO.....	118
7.0 MATERIAL SUPLEMENTAR.....	119
8.0 REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Esquema com os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.....	31
Figura 2 : Exemplos de diferentes tipos de isotermas.....	39
Figura 3 : Fluxograma das etapas das caracterizações da madeira Pinus Radiata.....	48
Figura 4 : Fluxograma e caracterizações do processo de elaboração dos carvões ativados a partir do madeira Pinus Radiata.....	54
Figura 5 : POAs Foto-fenton luz natural e Foto-fenton luz artificial UV em batelada e caracterizações do fenol artificial.....	65
Figura 6 : Análise termogravimétrica (Propriedade: massa – Uso: decomposição) do precursor em diferentes temperaturas, sob ar atmosférico.....	68
Figura 7 : Curva DSC (Propriedade: Entalpia – Uso: capacidade de calor) de uma amostra de serragem da madeira Pinus Radiata. Razão de aquecimento de 10°C/min até 450° C.....	70
Figura 8 : Espectro na região do infravermelho madeira Pinus Radiata.....	76
Figura 9 : DRX das amostras de carvões ativados tipo A da madeira Pinus Radiada preparadas em diferentes temperatura e tempo, sob atmosfera inerte N2.....	79
Figura 10 : DRX das amostras de carvões ativados tipo P da madeira Pinus Radiada preparadas em diferentes temperatura e tempo, sob atmosfera inerte N2.....	80
Figura 11 : Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET, para os materiais estudados.....	84
Figura 12 : Micrografia da madeira Pinus Radiata in-natura com ampliação de 1000x 1000x.....	85
Figura 13 : Micrografia do carvão ativado Tipo P 420°C /180 min da madeira Pinus Radiata com ampliação de 1000x.....	85
Figura 14 : Diagrama de Pareto para os efeitos principais e interações para a obtenção dos carvões A.....	87
Figura 15 : Diagrama de Pareto para os efeitos principais e interações para a obtenção dos carvões A.....	88

Figura 16: Gráficos de Desejabilidade para os efeitos principais para a capacidade de adsorção dos carvões A e B.....	89
Figura 17: Comprimento de onda do fenol no espectrofotômetro.....	90
Figura 18: Curva de calibração para o fenol.....	90
Figura 19: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado.....	91
Figura 20: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado com Fenol.....	93
Figura 21: Efeito da massa de carvão ativado na remoção de fenol.....	94
Figura 22: Curva de equilíbrio do carvão ativado com fenol.....	95
Figura 23: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado com fenol.....	96
Figura 24: Caracterização Físico-química do fenol puro e após a adsorção com carvão ativado.....	97
Figura 25: Diagrama de Pareto para os efeitos principais e interações para a Remoção de DQO-Luz natural (a) e Remoção de DQO-Luz artificial (b).....	100
Figura 26: Gráficos de Desejabilidade para os efeitos principais para a Remoção de DQO-Luz natural e Remoção de DQO-Luz artificial.....	101
Figura 27: Caracterização físico-química do fenol puro e após os processos oxidativos avançados Foto-fenton luz natural (POA fenton) / Foto-fenton luz artificial UV (POA Foto-fenton).....	102
Figura 28: Decaimento da demanda química de oxigênio com tempo de reação POAs Foto-fenton luz natural (Fenton) e Foto-fenton luz artificial UV (Foto-fenton).....	104
Figura 29: Decaimento da concentração de fenol com tempo de reação POAs Foto-fenton luz natural (Fenton) e Foto-fenton luz artificial UV(Foto-fenton)	104
Figura 30: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural.....	105
Figura 31: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado mais Foto-fenton luz natural.....	107
Figura 32: Efeito da massa de carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural na remoção de fenol.....	108
Figura 33: Curva de equilíbrio do carvão ativado mais Foto-fenton luz natural com fenol.....	109

Figura 34: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural.....	110
Figura 35: Caracterização físico-química do fenol puro e após a adsorção com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural.....	111
Figura 36: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV.....	112
Figura 37: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV.....	113
Figura 38: Efeito da massa de carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV na remoção de fenol.....	114
Figura 39: Curva de equilíbrio do carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV com fenol.....	115
Figura 40: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV.....	116
Figura 41: Caracterização físico-química do Fenol puro e após a adsorção com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poros de um adsorvente.....	30
Tabela 2 - Principais POAs que utilizam o peróxido de hidrogênio e ozônio.....	40
Tabela 3 - Matriz de planejamento para elaboração dos carvões ativados de madeira de Pinus Radiata com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.....	55
Tabela 4 - Principais parâmetros operacionais do reagente Fenton.....	63
Tabela 5 - Matriz de planejamento para elaboração dos processos Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.....	64
Tabela 6 - Parâmetros e métodos avaliados na caracterização do efluente artificial de fenol.....	65
Tabela 7 - Resultado da caracterização do material lignocelulósico da madeira Pinus Radiata.....	66
Tabela 8 - Caracterização de diversos componentes da madeira Pinus Radiata que interferem na sua qualidade e comportamento para transformação em carvão ativado.....	67
Tabela 9 - Etapas de perda de massa observados nas curvas TG da madeira Pinus Radiata.....	68
Tabela 10 - Índices das concentrações de azul de metileno após a adsorção dos carvões estudados do tipo A.....	72
Tabela 11 - Índices das concentrações de azul de metileno após a adsorção dos carvões estudados do tipo P.....	72
Tabela 12 - Médias, desvio padrão para as variáveis: pH de carga zero (PHZ), grupos ácidos totais de Boehm (GATB), grupos fenólicos (GFE), grupos carboxílicos (GCA), grupos lactônicos (GLA) e grupos básicos de Boehm (GGB).....	74
Tabela 13 - Percentuais dos elementos encontrados no EDX em relação ao teor de cinzas: Cálcio (Ca), Silício (Si), Ferro (Fe), Potássio (K), Enxofre (S), Zinco (Zn), Níquel (Ni).....	77
Tabela 14 - Área superficial (S_{BET}), área superficial de Langmuir (LAG), volume de microporos (VM) do carvão ativado a partir da biomassa de madeira Pinus Radiata.....	81

Tabela 15 - Percentagem de perda de material, área superficial e volume de microporo do carvão ativado a partir do endocarpo da noz de macadâmia (Nguyen e Do, 1995).....	82
Tabela 16 - Matriz de planejamento para a obtenção do teor de mesoporo para os carvões A com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.....	86
Tabela 17 - Matriz de planejamento para a obtenção do teor de mesoporo para os carvões P com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.....	86
Tabela 18 - Tabela de ANOVA para o tratamento estatístico da matriz de obtenção dos carvões A.....	87
Tabela 19 - Tabela de ANOVA para o tratamento estatístico da matriz de obtenção dos carvões P.....	88
Tabela 20 - Constantes dos modelos cinéticos 1ª ordem, 2ª ordem, Intra-particula para o carvão ativado com fenol.....	92
Tabela 21 - Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos no trabalho de Srivastava et.al. (2009).....	93
Tabela 22 - constantes das isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich para o carvão ativado com fenol.....	95
Tabela 23 - Matriz com valores codificados em relação taxa de remoção de DQO..	98
Tabela 24 - Matriz com valores reais em relação taxa de remoção de DQO.....	98
Tabela 25: Tabela de ANOVA para a variável Remoção de DQO-Luz natural.....	99
Tabela 26: Tabela de ANOVA para a variável Remoção de DQO-Luz artificial.....	99
Tabela 27 - Constantes dos modelos cinéticos 1ª ordem, 2ª ordem, Intra-particula para o carvão ativado mais Foto-fenton luz natural com fenol.....	106
Tabela 28 - constantes das isortemas de adsorção Langmuir e Freundlich para o carvão ativado mais Foto-fenton luz natural com fenol.....	109
Tabela 29 - Constantes dos modelos cinéticos 1ª ordem, 2ª ordem, Intra-particula para o carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV com fenol.....	112
Tabela 30 - constantes das isortemas de adsorção Langmuir e Freundlich para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV com fenol.....	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET - Brunauer, Emmett e.Teller
CA - Carvão ativado
Ce - Condutividade elétrica
CERTBIO - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
DQO - Demanda química de oxigênio
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
H₂O₂ - Peroxido de Hidrogênio
IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
LAB.META - Laboratório de Metalografia
LABDES - Laboratório de Referência em Dessalinização
LABFREN - Laboratório de Fontes Renováveis de Energia
LABNOV - Laboratório de Desenvolvimentos de Novos Materiais
LEA - Laboratório de Engenharia de Alimentos
LEB - Laboratório de Engenharia Bioquímica
LQB - Laboratório de Química da Biomassa
m/v - Massa sobre volume
mEq - Miliequivalente
mg - Miligramas
mL - Mililitros
mol - Grandeza utilizada para expressar a quantidade de átomos e moléculas
N₂ - Gás nitrogênio
NaOH - Hidróxido de sódio
OH - Grupo funcional hidroxila
PCZ - Ponto de carga zero
pH - Potencial hidrogeniônico
POAs - Processos oxidativos avançados
RPM - Rotação por minuto
UAEC - Unidade Acadêmica de Engenharia Civil
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande
UV/VIS - Ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

% Percentual

°C Grau Celsius

C_e A concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg.L^{-1})

cm^2 Centímetro quadrado

cm^3 Centímetro cúbico

g Gramas

h Hora

K_F Constante de Freundlich

K_{id} Constante de velocidade intra-partícula

K_L Constante de Langmuir

k_p Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

k_s Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem

L Litro

min Minutos

n° Número

p/p Unidade de concentração peso-peso

q_e A quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg.g^{-1})

q_m Quantidade máxima de soluto adsorvido na monocamada completa (mg.g^{-1})

R^2 Coeficiente de correlação

λ_{max} Absorção máxima de radiação em termos de comprimento de onda

μm Micrômetro

μs Micro Siemens

1. INTRODUÇÃO

Segundo Namene *et al.*, (2006), os componentes fenólicos são contaminantes comuns nos efluentes industriais de petroquímicas, refinarias de óleo, farmacêuticas, pesticidas e metalúrgicas. Segundo Paraná (1997), os principais problemas ambientais referentes a este tipo de efluente se devem a elevadas concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF), sólidos totais voláteis (STV), sólidos em suspensão, demanda química de oxigênio (DQO), pH alcalino, Nitrogênio total. No entanto, a maioria destes efluentes líquidos gerados na indústria não dispõem de tratamentos (físico, químico ou biológico) totalmente eficientes, ficando por diversas vezes armazenados para direcionamento posterior. Geralmente, estes efluentes são destinados a universidades ou empresas especializadas em tratamentos de contaminantes, elevando o custo do produto final.

A busca por processos mais eficientes e redução de custos no tratamento de efluente tem motivado alguns pesquisadores a concentrarem seus esforços em um grupo de processos que tem apresentado elevada eficiência na degradação de diversos poluentes, conhecidos como “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) (FIGUEROA *et al.*, 2016; GARCIA *et al.*, 2016; RIVAS *et al.*, 2016; PRIMO *et al.*, 2016; MAKHOTKINA *et al.*, 2016). Dentre os POAs, se destacam os processos Foto-fenton com irradiação UV e Fenton devido a sua simplicidade de aplicação, rapidez e eficiência na remoção dos poluentes orgânicos como o fenol.

Os processos Oxidativos Avançados (POA), aqui representados pelo Fenton e Foto-fenton possibilitam a mineralização dos poluentes. Caso não haja uma oxidação completa há a possibilidade de formação de compostos intermediários (ou subprodutos) da reação. Os subprodutos gerados podem aumentar a biodegradabilidade do efluente, mas por outro lado também pode ser de maior toxicidade que o composto original (RIZZO *et al.*, 2015; BILA *et al.*, 2015). Uma solução para aumentar a remoção dos compostos intermediários é a adsorção com carvão ativado da madeira *Pinus Radiata*, formando assim um sistema híbrido entre os POAs Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV com carvão ativado. Pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de retirar tais substâncias dos efluentes ou resíduos agroindustriais a partir da adsorção com carvão ativado (BOHLI *et al.*, 2015; FREITAS e BUENO, 2014; NUNES, 2018).

O tema “sistema sequenciado para tratamento de efluentes industriais” está sendo explorado por vários grupos de pesquisas em todo mundo, visto que a escassez de recursos hídricos passou a exigir fortes ações de reciclagem e reuso dos efluentes gerados pela indústria, além da necessidade de mitigação dos altos riscos potenciais do descarte desses efluentes, o que gera a necessidade de novos conhecimentos, e por conseguinte, de pesquisas que venham a buscar associar ações de custo reduzido com elevada eficiência.

A escolha do presente trabalho surgiu da necessidade de se buscar novas respostas para o problema ambiental causado por resíduos industriais contaminados com fenol, um dos contaminantes mais resistentes e tóxicos gerado por algumas indústrias químicas. Nesse estudo busca-se um processo que, além de um custo relativamente barato, promova uma eficiente degradação e uma alta taxa de remoção de fenóis pela integração de dois processos: a oxidação Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV e a de adsorção com carvão ativado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um sistema de tratamento de efluente contaminado com fenol associando o Processo Oxidativo Avançado tipo Foto-fenton luz artificial UV e Foto-fenton luz natural sequenciado por adsorção de carvão ativado de madeira Pinus Radiata.

2.2 Objetivos específicos

1. Obter e caracterizar carvão ativado da biomassa de Pinus Radiata em diferentes temperaturas e tempo de carbonização;
2. Avaliar a qualidade dos carvões ativados determinando a taxa de remoção de fenol, através da Cinética de adsorção, e a construção de modelos de isotermas de adsorção (Modelo de Langmuir e Modelo de Freundlich).
3. Identificar, dentre os obtidos na carbonização, o carvão com melhor capacidade adsorptiva para fenol;
4. Avaliar eficiência dos processos oxidativos avançados Foto-fenton luz artificial UV e Foto-fenton luz natural na redução de teor de fenol em um efluente artificial contendo somente fenol e água, buscando as melhores condições operacionais para a foto-degradação;
5. Analisar a eficiência de tratamento do efluente artificial produzido, no abatimento de fenol, pela associação sequenciada dos dois tratamentos: o Foto-Oxidativo associado a adsorção em carvão ativado.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Na atualidade a produção industrial e o uso de compostos químicos tem aumentado, e em muitos casos, esses compostos presentes nos efluentes gerados não são biodegradáveis como é o caso do fenol. Assim sendo, a maior preocupação incide no tratamento desses efluentes antes de serem lançados no meio ambiente, principalmente em ambientes aquáticos, impactando toda biota.

Visando mitigar esses impactos causados pelo descarte direto desses compostos, é necessário buscar o desenvolvimento de novos processos que tenham mais eficiência no tratamento desses efluentes industriais e que promovam uma efetiva detoxificação e/ou exclusão dessas substâncias no efluente tratado.

Historicamente já foram desenvolvidos vários processos e métodos buscando a biorremediação, por adsorção, de poluentes existentes em efluentes industriais ou meios em geral. Uma técnica de tratamento empregada é a adsorção por carvão ativado. Este processo é baseado na concentração e imobilização de contaminantes na superfície do carvão ativado granular ou em pó. A técnica é um fenômeno de interface, ocorrendo um equilíbrio dinâmico entre o soluto na fase aquosa e o adsorvido na superfície do carvão. O carvão ativado tem as vantagens de exibir uma alta capacidade de adsorção de corantes devido à sua extensa área superficial, distribuição adequada do tamanho dos poros, alto grau de reatividade da superfície e relativamente alta resistência mecânica, (AHMED *et al.*, 2012).

A adsorção por carvão ativado é frequentemente considerada um processo eficiente para a remoção de compostos altamente tóxicos. No entanto este processo requer uma etapa adicional de regeneração do adsorvente, durante o qual o poluente é geralmente transferido para um vapor ou para uma fase orgânica. Nesta etapa, a poluição é concentrada e não é convertida em compostos menos prejudiciais, tornando o carvão um resíduo perigoso que precisa ser tratado ou disposto de modo apropriado (HAMEED, 2009; SALLEH *et al.*, 2011).

O tratamento envolvendo somente a adsorção não é ambientalmente um sistema completo e eficiente, pois mesmo que ocorra a eliminação dos contaminantes encontrados na superfície na regeneração do carvão ativado contaminado, esse contaminante ainda tem que ter algum destino, transferindo o contaminante para outro ambiente, normalmente um aterro ou um depósito que ainda tem o risco de

recontaminação por acidentes com vazamentos. Dai se torna necessário um processo que degrade ou elimine total ou parcialmente o contaminante presente como os processos de oxidação avançada.

Esses Processos Oxidativos Avançados (POA) se mostram necessários, pois promovem a completa degradação dos componentes orgânicos, por oxidação, resultando em compostos não contaminantes e não perigosos ao meio biótico, CO₂ e H₂O, assim não promovem acumulação, nem transporte do contaminante de um meio para outro (INCE e APIKYAN, 2000).

Esses Processos Oxidativos Avançados (POA) são considerados uma promissora alternativa tecnológica na degradação e mineralização de substâncias orgânicas poluentes, (RODRIGUEZ *et al.*, 2002).

3.1 Legislação ambiental

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos. O problema mais grave do fenol é o apresentado na utilização das águas contaminadas para fins potáveis, consumo humano e de animais. A presença de quantidades mínimas de fenol, ao combinar-se com utilizado para desinfecção, é capaz de transmitir a água um sabor desagradável e nocivos a saúde.

Águas com concentração de 0,008 mg L⁻¹ de fenol, em combinação com o cloro, ficam com um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenol. Provocam cheiro e sabor desagradáveis na água potável em concentrações mínimas de 50-100 ppb, (FERNANDES, 2005). Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo restritivo de 0,001 mg L⁻¹ pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde. Já a Resolução 020/86 do CONAMA 430/2011, (JAGUARIBE *et al.*, 2005), que classifica os corpos de água, determina que para as classes de rio 1 e 2, o limite máximo de concentração de fenóis, também é de 0,001 mg L⁻¹. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições de 0,5mg L⁻¹ de fenol, (FERNANDES, 2005).

3.2 Processo de Adsorção

A adsorção é um tipo de processo baseado em fenômenos físico-químicos de transferência de massa, onde o poluente em questão encontra-se em uma fase gasosa ou líquida e será transferido para a superfície de uma fase sólida em um adsorvente. Os poluentes aderidos à superfície são chamados de adsorvatos, e a fase sólida que retém o adsorvato é denominada de adsorvente.

A adsorção do tipo sólido/líquido é uma das técnicas utilizadas na remoção de corantes solúveis e de alta estabilidade molecular. Como característica principal, os adsorventes apresentam elevada área superficial por unidade de massa, porosidade elevada para permitir a passagem das moléculas a serem adsorvidas, além de propriedades químicas específicas, relacionadas com os tipos de matrizes carbonáceas ou processos de ativação, (BALDISSARELLI, 2006).

O tipo de adsorção pode ser classificado como sendo física ou química. Na adsorção física, a ligação do adsorvato ocorre em toda a superfície do adsorvente e envolve uma interação fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as do tipo dipolo, podendo ocorrer em multicamadas. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação entre os constituintes é rompida ou gerada, dessa forma a natureza química do adsorvato permanece inalterada, (SHARMA *et al.*, 2011).

Alguns fatores que podem influenciar a adsorção são: temperatura, polaridade do solvente, velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorvato, pH da solução e impurezas na superfície do adsorvente, (SHIMMEL, 2008).

A dessorção dos compostos pode ser obtida a mesma temperatura em que foi procedida a adsorção. O aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a evacuação das moléculas adsorvidas, permitindo a dessorção total.

3.3 Adsorção de fenóis em solução aquosa sobre carvão ativado

Efluentes que contém estes tipos de compostos apresentam sérios problemas ambientais devido a alta toxicidade e a possível acumulação no ambiente, (SRIVASTAVA *et al.*, 2005). Muitos destes componentes são reconhecidos como toxinas cancerígenas, (NAMANE *et al.*, 2006) e efeitos tóxicos crônicos podem afetar os humanos, como vômito, dificuldade de respirar, anorexia, dores de cabeça, dentre outros distúrbios físicos e mentais, (DURSUN *et al.*, 2005).

Em relação à remoção de componentes fenólicos, diversos métodos são conhecidos. Degradação microbiana, adsorção, oxidação química, extração, osmose reversa, dentre outros, (SRIVASTAVA *et al.*, 2005). A adsorção de fenóis por carvão ativado é o método mais utilizado, pois apresenta uma habilidade perfeita para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular, como os fenóis. Além disso, o carvão ativado possui uma alta heterogeneidade superficial e porosidade. László *et al.* (2005) e Haghseresht *et al.* (2002) constataram que a capacidade de adsorção de compostos aromáticos em carvão ativado depende de vários fatores, como a natureza física do adsorvente, estrutura dos poros e tamanho das partículas, a natureza do adsorbato, peso molecular, tamanho e condição da solução (pH, forças iônicas e etc.). Laszlo (2005), Podkoscielny (2005) e Dabrowski (2005) estudaram a adsorção de fenol sobre carvões ativados de diferentes características superficiais, ácidas e básicas, ativados fisicamente. Os autores verificaram que os carvões com características básicas adsorvem mais as moléculas de fenol.

Tancredi *et al.*, (2004) avaliaram a adsorção de fenol sobre carvão ativado em pó e granular, sendo o carvão ativado fisicamente, e compararam com o carvão ativado comercial, verificando que a adsorção é favorecida em carvão ativado em pó para ambos os carvões, pois o contato entre fluido e o adsorvente é favorecido. Segundo os autores, quanto maior o valor de Q_0 (constante do modelo de Langmuir), maior é a adsorção máxima. Assim sendo, os carvões ativados em pó apresentaram maior eficiência em relação ao mesmo carvão só que granular. De acordo com os dados obtidos pelos autores, o modelo que melhor descreve os dados cinéticos é o modelo de pseudo – segunda ordem que considera a etapa limitante da adsorção a difusão.

3.4 Planejamento fatorial do experimento

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite estudar um sistema multivariável de forma mais rápida e econômica evitando assim, ensaios desnecessários que consistem em avaliar apenas uma variável por vez. A triagem de experimentos envolve a verificação de quais variáveis e níveis são importantes para o sucesso de um processo, permitindo avaliar diversas combinações possíveis e encontrar o ponto ótimo de um sistema.

Nesse planejamento, combinam-se todas as variáveis ao mesmo tempo, possibilitando o estudo do sistema com menor número de experimentos e ainda possibilitando a compreensão de como as variáveis influenciam na resposta do parâmetro avaliado, (MONTGOMERY, 2001).

As variáveis que o pesquisador tem condições de controlar podem ser qualitativas ou quantitativas, como por exemplo, a quantidade de adsorvente, agitação, tempo e a temperatura, respectivamente. Os níveis são as intensidades para cada uma das variáveis analisadas. Como por exemplo, na quantidade de adsorvente com o nível inferior (-1), esta corresponderia a menor quantidade, a maior quantidade corresponderia ao nível superior (+1) e o ponto central (0) corresponderia ao valor médio entre os dois níveis. A resposta é o resultado obtido para cada sequência correspondente a interação existente entre variáveis e os níveis, (MEDEIROS, 2010).

No planejamento fatorial são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos de interação como resposta de interesse. Isso geralmente é feito com a combinação de k fatores, sendo investigados em dois níveis, assim um planejamento fatorial consistirá de 2^k experimentos. Considerando esse tipo de planejamento de experimentos com dois níveis e k variáveis, a quantidade mínima de experimentos a serem realizados é obtida pelo produto de cada nível das k variáveis Equação 1.

$$n = 2^k \tag{1}$$

Em que n representa a quantidade mínima de experimentos realizados. Nesse estudo também podem ser avaliados os pontos centrais, para isso são acrescentadas replicatas nesses pontos em função do número de variáveis analisadas. As respostas

obtidas no planejamento fatorial podem ser submetidas a análises estatísticas, para avaliar a significância nos efeitos das variáveis escolhidas. Também podem ser gerados gráficos de resposta, para identificar os pontos onde ocorreram as melhores condições experimentais, (BARROS NETO *et al.*, 2010).

3.5 Carvão ativado

Desde a antiguidade o carvão ativado tem sido utilizado em processos de purificação, devido à sua capacidade adsorviva na remoção de diversos compostos. Os egípcios, por volta de 1.550 a.C, já utilizavam o carvão produzido com madeira, na purificação de água para fins medicinais. É um material que possui alta capacidade de adsorção, possibilitando sua utilização para a remoção de contaminantes orgânicos, íons metálicos, corantes, toxinas e fármacos.

Também é utilizado nos processos de purificação de compostos químicos, remoção de odores, tratamento d'água, refino do açúcar, suporte para catalisadores, dentre outras aplicações, (MASSCHELEIN, 1992).

O carvão ativado (CA) é um material rico em fonte de carbono, de elevada área superficial, grande porosidade e natureza química específica. Pode ser preparado através da carbonização e ativação de substâncias orgânicas, sendo elas sintéticas ou de origem natural. A carbonização geralmente é feita em atmosfera de gás específica, em temperaturas que variam de 500 a 800 °C. A ativação do carvão, para o desenvolvimento dos poros internos, pode ser através de processos físicos ou químicos. A ativação física consiste em um processo que utiliza vapor d'água ou um fluxo apropriado de gases oxidantes em temperaturas que podem variar de 700 a 1000 °C, (DI BERNARDO, 2005). Já a ativação química consiste em impregnar um agente ativador no adsorvente, podendo ser várias substâncias químicas como o ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico, hidróxido de NaOH, hidróxido de potássio, dentre outros, (SCHETTINO, 2009).

Cada processo específico de produção de carvão ativado, juntamente com o tipo de matriz escolhida, agregará propriedades específicas no material adsorvente, sejam em termos de composição química superficial ou de tipos de poros formados. A boa porosidade em um adsorvente, permite o melhor acesso de gases e líquidos

em toda área superficial existente, sendo fundamental em processos de adsorção (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Os poros podem ser classificados com relação aos seus tamanhos. A classificação é adotada atualmente pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) e define tres categorias de poros: o Microporos, cujos diâmetros dos poros são menores que 2 nm; o Mesoporos, cujos diâmetros dos poros estão compreendidos entre 2 e 50 nm; o Macroporos, cujos diâmetros dos poros são superiores a 50 nm, (DUBININ, 1979). Cada tipo de poro desempenha um papel particular no fenomeno de adsorção. Os microporos sozinhos determinam praticamente a capacidade de adsorção de um carvão ativo: eles representam quase a totalidade da superficie e do volume do adsorvente Tabela 1. Ja os macroporos e os mesoporos constituem as vias de passagem através dos microporos.

Tabela 1 : Classificacao dos poros de um adsorvente

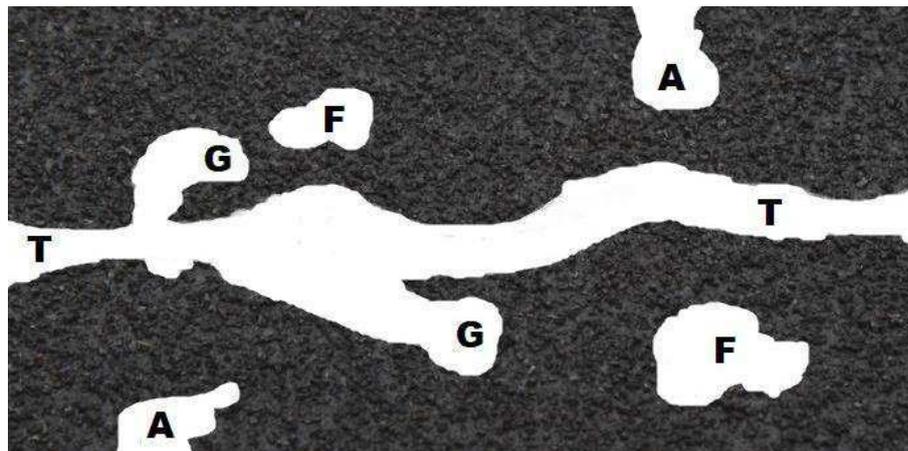
Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume poroso ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Superfície Específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Microporos	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mesoporos	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macroporos	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

Fonte: Adaptação segundo (DUBININ, 1979)

Conforme exposto, os carvões ativados possuem superficialmente estruturas de micro, meso e macroporos. A quantidade e o tipo de predominância dos respectivos poros serão variáveis em função do tipo matriz carbonácea utilizada, além do processo de produção e de ativação escolhido para cada adsorvente (BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Quanto à forma, utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar cavidades em materiais sólidos. O primeiro corresponde a cavidades que se comunicam com a superfície externa e o segundo corresponde a uma cavidade isolada. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que este também pode apresentar ramificações que não contribuem para o transporte das substâncias, neste caso é chamado de poro do tipo gaiola, Figura 1.

Figura 1 - Esquema com os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola



Fonte: Adaptação segundo Greg e Sing (1982)

Existem diferentes técnicas experimentais utilizadas para caracterização da distribuição dos poros, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais empregadas. Desta forma, a distribuição do tamanho ou do volume de poros, pode ser calculada a partir da pressão relativa, na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás, como o nitrogênio (N₂) para essa finalidade. Da mesma forma, também pode ser empregado o processo inverso, onde a evaporação do líquido contido inicialmente nos poros preenchidos será mensurada, (SHEN, 2003).

3.6 Caracterização de adsorventes

Existem diversos procedimentos experimentais destinados ao melhor conhecimento das propriedades físicas e químicas presentes nos materiais adsorventes. Essas informações são de grande importância em processos adsorptivos, favorecendo melhor compreensão sobre a interação desses materiais com os contaminantes presentes. Algumas características como o tamanho das partículas, porosidade, composição química, área superficial entre outros parâmetros, têm influência direta no desempenho de remoção nos adsorvatos de interesse.

3.6.1 Determinação do número de iodo

A determinação do número de iodo é utilizada para determinação da capacidade adsorptiva do material para retenção de moléculas de tamanho equivalente ao elemento químico iodo. Esse parâmetro comumente é utilizado por fabricantes de carvões ativados para atestar a boa capacidade de adsorção. No Brasil, a determinação do número de iodo na amostra de carvão ativado pode ser realizada de acordo com a norma ABNT NBR 12073: 1991. A norma ABNT NBR 11834:1991, contém as especificações para o carvão ativado pulverizado destinado ao tratamento de água, estabelecendo que o número de iodo deve ser no mínimo de 600 mg I₂.g⁻¹.

3.6.2 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do carvão possui efeito tampão, não interferindo na faixa específica do pH do meio. Quando pH > PCZ a superfície do adsorvente torna-se negativamente carregada, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, adsorção de espécies aniônicas será favorecida quando pH < PCZ, (AYRANCI *et al.*, 2005).

Em processos adsorptivos, o PCZ possui relevante importância pois representa a condição em que as cargas do adsorvato e do adsorvente em solução devem ser preferencialmente opostas, viabilizando a maior interação entre cargas disponíveis. Se as cargas elétricas dos adsorventes e dos adsorvatos forem similares, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá favorecimento da repulsão eletrostática entre os constituintes, (FARIA *et al.*, 2004).

3.6.3 Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície – Boehm

Esse método consiste na titulação na amostra do carvão ativado, com diferentes reagentes de caráter ácido ou básico, visando identificar os grupos superficiais presentes na superfície do adsorvente. A química da superfície de carvões ativados, está associada aos heteroátomos presentes, principalmente de compostos contendo oxigênio e hidrogênio ligados ao carbono. As propriedades ácidas da superfície de um carvão ativado são causadas pela presença de grupos carboxílicos,

lactonas ou grupos fenólicos. Esses grupos diferem em sua acidez e podem ser diferenciados através da neutralização com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO_3), carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de sódio (NaOH). Para a identificação de grupos básicos de superfície, é realizada a titulação por neutralização com solução de ácido clorídrico (HCl), (BOEHM, 1994).

Esses compostos ácidos e básicos presentes determinam a carga da superfície e a hidrofobicidade do carvão ativado. Dessa forma, quando um sólido como o carvão ativado é imerso em uma solução aquosa, este desenvolve uma carga de superfície que pode ser originada a partir da dissociação dos grupos da superfície do sólido ou a partir da adsorção de íons da solução, (RADOVIC *et al.*, 2000). Da mesma forma, os grupos funcionais presentes em sua superfície de caráter ácido ou básico também podem contribuir na fixação do adsorvato por quimisorção, através das ligações químicas formadas com esses compostos, (LYUBCHIK *et al.*, 2004).

3.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica instrumental muito utilizada para caracterizar os grupos funcionais da superfície de materiais carbonáceos, tais como o carvão ativado. O espectrômetro registra o resultado na forma de uma banda de absorção, fornecendo sinais característicos da presença de determinados grupos funcionais no material de estudo. Isso ocorre devido à interação das moléculas ou átomos presentes na matéria, com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. Desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. (SILVERSTEIN *et al.*, 2000).

As posições das bandas no espectro podem ser apresentadas em comprimento de onda, utilizando a unidade centímetro inverso (4000 a 400 cm^{-1}). Os picos ou

deformações identificadas nas amostras representam os grupos presentes na superfície do adsorvente, (ROCHA, 2006).

3.6.5 Fluorescência de raios X

A Fluorescência de raios X é uma técnica experimental, que tem por finalidade a determinação da composição química da amostra, resultando na identificação da porcentagem aproximada dos elementos químicos presentes. A análise por Fluorescência de raios X é um método qualitativo/quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos Raios X característicos emitidos pelos elementos que compõem a amostra, quando ocorre excitação por partículas ou ondas eletromagnéticas, (SKOOG, 2002).

3.6.6 Área superficial e porosidade – BET

Para obtenção de características superficiais de uma ampla faixa de materiais porosos, tal como a área superficial por unidade de volume, tamanhos de poros e sua distribuição, procede-se a medição da área ocupada por uma determinada quantidade de moléculas de gás adsorvidas diretamente na superfície desse material. Este procedimento experimental é realizado pela adsorção e desorção de nitrogênio gasoso em condições controladas sobre a superfície do material poroso de estudo, (SING,1985). Esse ensaio de análise superficial é conhecido por BET, com nome atribuído aos cientistas idealizadores (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Na literatura tem sido relatado, que carvões ativados do tipo comerciais, possuem área superficial BET compreendida entre 400 a 1500 m².g⁻¹, (ROZADA *et al.*, 2003).

3.7 Estudo cinético de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do adsorvato, dependendo das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema experimental. Esse tipo de estudo reduz o desperdício da quantidade de adsorvente utilizado, promove a redução de tempo para obtenção de resultados esperados e permite compreender a velocidade de reação para os componentes no

sistema. Os dados cinéticos de adsorção podem ser analisados usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, (LAGERGREN, 1898) e de pseudo-segunda ordem, (HO *et al.*, 1996).

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 2:

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10}(q_e) - K_1 t / 2,303 \quad (2)$$

Sendo:

q_e = Quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio

q = Quantidade de corante adsorvidas (mg.g^{-1}) no tempo t (minutos)

k_p = Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, que pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q)$ versus tempo t (minutos)

O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 3:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_s \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Em que:

q_e = Quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}) no equilíbrio

q = Quantidade de corante adsorvidas (mg.g^{-1}) no tempo t (minutos)

k_s = Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, que pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico t/q versus t

A aplicabilidade do modelo cinético que mais se adequa ao experimento, ocorre através da análise gráfica, avaliação dos dados e pela análise do coeficiente de correlação (R^2). Preferencialmente o R^2 deve ser mais próximo a 1, para que o ajuste dos dados experimentais em determinado modelo cinético seja satisfatório.

O modelo linear de difusão intrapartícula pode ser representado pela Equação 4. O processo de adsorção do adsorbato em solução até o interior do adsorvente, em geral, ocorre através das seguintes etapas: difusão externa, difusão na superfície e difusão nos poros. Deste modo, o processo pode ser descrito através do modelo de

difusão intrapartícula (WEBER *et al.*,1963; POOTS *et al.*,1978; MCKAY *et al.*,1980; ALLEN *et al.*,1989). A equação 4 descreve a quantidade do adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente em função do tempo de contato.

$$q_t = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (4)$$

Sendo k_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C (mg g^{-1}) é a constante de espessura da camada limite, (ALLEN *et al.*,1989). A dependência matemática é obtida considerando um processo de difusão em geometria cilíndrica ou esférica, e difusão convectiva na solução do adsorbato. É assumido que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo.

3.8 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são expressões matemáticas utilizadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Servem para demonstrar a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. As isotermas são empregadas no estudo da retenção de substâncias químicas pelos adsorventes, permitindo representar graficamente a concentração de material remanescente na solução, em função da quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, em uma determinada temperatura.

O equilíbrio em sistemas adsorptivos pode ser representado experimentalmente através dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Khan, Radke-Prausnitz e Toth. Desses modelos que foram indicados, os mais utilizados para adsorção em materiais carbonáceos como o carvão ativado, são os modelos de Langmuir e de Freundlich, pois representam bem a maioria dos dados de equilíbrio em condições experimentais controladas (RAJI e ANIRUDHAN, 1998).

3.8.1 Isoterma de Langmuir

Esse modelo relaciona a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente com a concentração do soluto na solução. Se baseia na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio vazio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Esse tipo de isoterma em elevadas concentrações do adsorvato, prediz uma capacidade de adsorção em monocamada, (KUMAR *et al.*, 2005). Para uma adsorção ser considerada favorável, os valores de R_L devem estar entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$). Ocorrendo $R_L > 1$ significará uma adsorção desfavorável, $R_L = 1$ representa uma adsorção linear e para $R_L = 0$ o processo de adsorção é irreversível (BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004).

A isoterma de Langmuir compreende um modelo bem simples e amplamente empregado no estudo da adsorção em superfície homogênea. Esta isoterma é caracterizada por representar uma quantidade limite de adsorção que se presume corresponder à formação de uma monocamada (LANGMUIR, 1918; SCHNEIDER, 2008). A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo de adsorção idealizada, onde são adotadas as seguintes premissas:

(i) As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamados de “sítios de adsorção”;

(ii) A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;

(iii) A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada;

$$Q_{eq} = \frac{KLq_m C_{eq}}{1 + KL C_{eq}} \quad (5)$$

Em que:

Q_{eq} é a quantidade em massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente; [mg g^{-1}]

q_m é o valor de saturação da monocamada [mg g^{-1}];

C_{eq} é a concentração de equilíbrio [mg L^{-1}];

K_L é a constante que relaciona a adsorção específica (L.g^{-1}) com a concentração na faixa de concentração muito diluída. O valor de K_L pode ser relacionado com a energia de adsorção específica do sistema.

A Equação 5 pode ser escrita na forma linear conforme demonstra a Equação 6 sendo esta a mais utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (6)$$

3.8.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Este modelo admite a ocorrência de adsorção em multicamadas, (SUZUKI, 1990). Nos parâmetros de Freundlich, a constante K_f (mg.g^{-1}) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e o parâmetro $1/n$ indica se o processo é favorável. Valores de $1/n$ entre 0 a 1 indicam condições favoráveis ao processo de adsorção. Quando n assume valor negativo, indica que o solvente tem mais afinidade com o adsorvente do que com o adsorbato. Valores acima de 1 indicam que a adsorção não é considerada favorável, (SUZUKI, 1990).

É um modelo de ajuste que também apresenta uma aplicabilidade satisfatória na adsorção por sólido de substâncias em solução pode ser representada pela Equação de Freundlich.

$$Q_{eq} = K_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Em que:

Q_{eq} é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente [g/g];

K_f a constante de Freundlich, dependente da temperatura;

C_{eq} a concentração de equilíbrio [$mg L^{-1}$];

n é uma constante que também depende da temperatura;

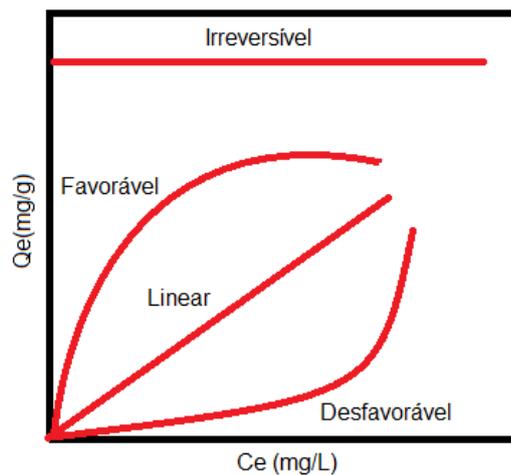
A aplicabilidade da Equação de Freundlich é melhor analisada quando na forma linearizada, conforme demonstrada a seguir:

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_{eq} \quad (7.1)$$

Esses modelos são utilizados para aplicar ou entender os processos que ocorrem quando da adsorção de poluentes por carvão ativado, por exemplo. Os processos de adsorção de corantes orgânicos em carvão ativado apresentam alta eficiência na remoção de contaminantes, turbidez e cor, (DEMIRBAS *et al.*, 2008).

A Figura 2 revela os tipos mais comuns de isotermas encontradas em materiais carbonosos, sendo que o valor de Q_e representa a capacidade adsortiva, enquanto que C_e é a concentração.

Figura 2: Exemplos de diferentes tipos de isotermas



Fonte: Moreira 2008

3.9 Processos oxidativos avançados (POAS)

Os processos oxidativos avançados são reações químicas que ocorrem na presença de fortes oxidantes tais como radical hidroxila. Objetivam a oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono e água, ou seja, a mineralização completa.

Os POA conseguem alcançar uma alta eficiência de destruição de poluentes orgânicos devido ao alto poder reativo e não seletivo dos radicais hidroxilas geradas ($\bullet\text{OH}$), (RENOU *et al.*, 2008; MORO *et al.*, 2013; KERN *et al.*, 2013; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014). Esses podem ser gerados através do uso de fortes agentes oxidantes tais como ozônio, peróxido de hidrogênio, além da radiação UV e da combinação do H_2O_2 com íons ferrosos. A forma pelo qual os radicais atacam moléculas orgânicas é: adição do radical a sistemas insaturados, abstração do átomo de hidrogênio e transferência direta de elétrons, (AMORIM *et al.*, 2009; JIANG *et al.*, 2013; NEYENS e BAYENS, 2003).

Os POA baseados no peróxido de hidrogênio e ozônio como agente oxidante podem ser dividido em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas, sem a presença de semicondutores sólidos, e aqueles que envolvem reações heterogêneas, na presença de semicondutores sólidos. A tabela 2 relaciona os principais POA que utilizam o H_2O_2 :

Tabela 2- Principais POA que utilizam o peróxido de hidrogênio e ozônio.

Sistemas	Irradiados	Sem Irradiação ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Homogêneos	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2$
	O_3/UV	
	$\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Semicondutor sólido/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneos	Semicondutor sólido/ UV	Semicondutor sólido/ H_2O_2

Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O tratamento de efluentes através dos POA pode alcançar a destruição de poluentes orgânicos, redução de toxicidade, melhoria na biodegradabilidade bem como remoção de DBO, DQO, odor e cor. Por ser uma reação radicalar, que necessita de uma menor energia de ativação, ocorre de maneira mais rápida. Um dos principais entraves da utilização de POA no tratamento de efluentes é a possibilidade de formação de compostos indesejáveis que podem apresentar toxicidade maior que os compostos originais. Além disso, oxidantes residuais, como o peróxido de hidrogênio, também podem ser causadores de toxicidade (TEIXEIRA, 2004; JARDIM, 2004; AMORIM *et al.*, 2009). Huang e Wang (2007) destacam a importância da análise de

toxicidade quando se trabalha com POA. Na presença da toxicidade, duas são as prováveis causas:

- a) Oxidantes químicos residuais (como o H_2O_2 , que é tóxico), que podem estar presentes devido a dosagens inadequadas desses reagentes;
- b) baixo pH e compostos intermediários formados durante o processo de degradação (SCOTT e OLLIS, 1995).

Devido a essa alta potencialidade de tratamento os POA são tecnologias disponíveis e viáveis no tratamento de efluentes com características peculiares como o gerado nos hospitais. Apesar do grande sucesso apontado na literatura esse tratamento pode conferir toxicidade ao efluente final, devido a geração de subprodutos de toxicidade superior. Dessa forma, o monitoramento da toxicidade aguda e crônica é uma importante ferramenta na avaliação do desempenho do tratamento.

3.10 Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

O reagente de Fenton é uma mistura de H_2O_2 e íons ferrosos em meio ácido. Em solução, íons ferrosos (Fe^{2+}) iniciam e catalisam a decomposição H_2O_2 , esses provocam a formação de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A reação é fortemente dependente do pH do meio reacional e as melhores degradações de matéria orgânica acontecem em pH ótimo próximo a 3,0. É considerado o POA de melhor custo-benefício, isso porque os reagentes requeridos são relativamente baratos, além de serem de fácil armazenamento/acondicionamento. É possível tratar efluentes com elevada turbidez, o que não é plausível em processos fotoquímicos. Podem também ser realizados em temperatura ambiente. No entanto, apresenta como desvantagens a influência do pH no sistema e a geração do lodo contendo ferro, importante limitação do processo. Esse lodo é gerado na neutralização do efluente necessária para a descarga do mesmo (DENG e ENGLEHARDT, 2006; NEYENS e BAYENS, 2002; AMORIM, 2009).

A reação global do processo está destacada na Equação 8.



(Fe^{2+} e Fe^{3+} representa as espécies $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente).

Os radicais hidroxilas gerados são fortes oxidantes, com potencial de oxidação de 2,8V, não seletivos capazes de degradar uma grande variedade de poluentes, (MIRALLES-CUEVAS *et al*, 2014). Ainda que a geração do radical hidroxila seja a etapa primordial da reação, vários outros mecanismos estão envolvidos. No decorrer das reações adicionais do processo, o ferro II pode ser regenerado e enquanto houver H₂O₂ disponível no sistema as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe²⁺ e Fe³⁺. Esse fenômeno só não ocorrerá se nas reações adicionais forem gerados óxidos e hidróxidos insolúveis de ferro (AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008).

Os íons férricos gerados (Fe³⁺) podem ser reduzidos pela reação com o peróxido de hidrogênio, processo que forma novos íons ferrosos (Fe²⁺) o que favorece a nova geração de radicais, processo exemplificado na Equação 9.

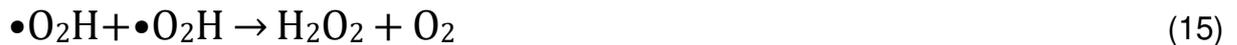


Essa reação, conhecida como Fenton modificado é mais lenta e permite a regeneração cíclica do Fe²⁺. Nesse processo é gerado o radical hidroperoxil (•O₂H), que também tem o poder de atacar contaminantes orgânicos, mas em uma menor proporção quando comparado com a hidroxila. Vale lembrar que adição de ferro em pequenas quantidades funciona como catalizador do processo, enquanto que o peróxido de hidrogênio é constantemente consumido com intuito de produzir o •OH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). As equações abaixo estão envolvidas no processo de Fenton, representam passos limitantes do processo, onde há o consumo de peróxido de hidrogênio e a ciclagem do Fe²⁺, Equação 10 a 16.



As equações 10 a 12, também envolvidas no processo, são reações radical-radical ou peróxido de hidrogênio-radical.





Na ausência ou na presença da molécula orgânica a ser oxidada, o peróxido de hidrogênio se decompõe em água e oxigênio conforme a seguinte equação:



Essa decomposição é extremamente lenta. Como demonstrado até o momento, a reação de Fenton envolve processos complexos e reações em cadeia (reações 8 a 16). Entretanto, o radical hidroxila pode ser consumido ao longo do processo como representado nas equações 10, 13, 14 e 16. O peróxido de hidrogênio pode desempenhar tanto o papel de gerador radicalar, equação 8, como o de consumidor de radicais hidroxila, equação 14. O $\bullet\text{OH}$ pode atacar o composto orgânico ou o composto orgânico pode interagir com os íons ferrosos e férricos como apresentado nas equações 18 a 20 (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).



Espécies como ligantes orgânicos e inorgânicos no meio podem alterar a eficiência do sistema. Outras espécies tais como, manganês, podem competir pelo peróxido de hidrogênio alterando também a eficiência do sistema. Outras, fosfato, sulfato, fluoreto, brometo e cloreto, podem inibir a reação devido à precipitação do ferro, pelo sequestro de radicais ou pela formação de complexos menos solúveis. Vale ressaltar que o excesso de peróxido de hidrogênio pode desencadear o sequestro radicalar o que interfere na eficiência do processo (AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008).

A coagulação química pode ocorrer em concomitância ao reagente de Fenton, e ela é explicada pela geração de íons Fe^{3+} que ao reagirem com os íons hidróxido, dão origem a complexos hidróxido-férricos (AMORIM 2009; NEYENS e BAYENS, 2002; CAMILA LIN *et al.*, 1997). Segundo Kang *et al.* (2002), citou a ação dupla de coagulação e oxidação do Fenton no tratamento de efluentes, já que tanto o íon férrico quanto o íon ferroso são agentes coagulantes. Em um outro trabalho, os mesmos autores elucidam que a eficiência de remoção de DQO em função da coagulação química desencadeada pela formação de hidróxido-férricos pode ser superior a aquela exercida pelo peróxido de hidrogênio, (KANG e HWANG, 2000).

A eficiência da oxidação empregando o reagente de Fenton depende significativamente do tipo de contaminante a ser tratado e das condições do meio reacional, sendo fundamental um estudo destas condições antes da aplicação. Dentre as condições que afetam o reagente de Fenton destacam-se: as concentrações de H_2O_2 e Fe^{+2} , a relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$, a concentração do substrato contaminante, presença de sequestrantes radicalares, o tempo de reação, pH e a temperatura do meio. (NEYENS e BAYENS, 2002; MOHOPRATA *et al.*, 2014).

A oxidação pode levar a não mineralização completa dos poluentes. O material é inicialmente, transformado em produtos intermediários resistentes a oxidação. Isto se deve à complexação destes intermediários com o Fe (II) e as diversas reações competitivas do radical $\cdot\text{OH}$ que pode reagir com o Fe (II) produzindo Fe (III) ($\cdot\text{OH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$). O aumento da concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio resulta no aumento da taxa de degradação. Entretanto, tendo em vista a toxicidade do H_2O_2 a diversos microorganismos, o uso excessivo pode prejudicar a eficiência total de degradação além de inviabilizar posteriores tratamentos biológico (Stasinakis, 2008). Após o processo, o efluente deve ser neutralizado para descarte. Na neutralização é formada uma quantidade considerável de lodo, o que é um fator negativo do processo (NEYENS e BAYENS, 2002; AMORIM, 2009).

O estudo de (AY e KARGI, 2010) avaliou o tratamento de um efluente contendo de 10-200mg/L de amoxicilina através do reagente de Fenton. A degradação completa da amoxicilina ocorreu em 2,5 minutos enquanto que 37% da mineralização (remoção de DQO) ocorreu após 15 minutos de reação o que indica a formação de subprodutos. A concentração de peróxido e ferro que alcançou esse resultado foi de 25 e 255 mg/L

respectivamente em um pH de 3,5. Uma maior remoção do DQO poderia ser alcançada utilizando outros processos sequenciais ou a adição da radiação UV.

3.11 Foto-fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

A reação de Fenton pode ser combinada com radiação ultravioleta (UV) com o intuito de aumentar a taxa de degradação dos poluentes. O aumento dessa degradação é possível através da regeneração do Fe II, conseguida por meio da foto-redução do ferro férrico (Fe^{3+}), por meio das reações fotoquímicas dos complexos formados com os íons férricos e intermediários da degradação com substratos orgânicos e, ainda, mediante a fotólise primária do H_2O_2 . A ciclagem de Ferro (III) a Ferro (II) também contribui para a menor geração de lodo ao final da reação. (MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2010; MOHAPAPATRA *et al.*, 2014; AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008). As reações envolvidas no Foto-Fenton são:



As vantagens desse processo envolvem a maior taxa de mineralização, maior eficiência de degradação de poluentes e a menor geração de lodo químico, quando comparado ao Fenton. Entretanto, uma elevada turbidez do efluente pode inviabilizar o tratamento. Como desvantagens tem-se a possibilidade de aumentar os custos operacionais, devido ao maior consumo energético associado ao uso da radiação e o custo da lâmpada utilizada (AMORIM, 2009; STASINAKIS, 2008; MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2010).

O processo de Foto-fenton apresenta melhor desempenho em pH 3,0, onde os complexos de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, são mais solúveis e mais foto-ativos. Outro ponto favorável do pH ácido é a conversão das espécies carbonatos e bicarbonato, sequestrantes radiculares, em ácido carbônico de menor reatividade com o radical (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014).

Comparado com o tratamento biológico uma das limitações do Foto-fenton é o custo operacional do processo. Para se alcançar uma boa performance e buscando a redução dos gastos a dosagem de reagentes bem como o tempo de reação deve ser otimizada (LU *et al.*, 2011; RIBEIRO, 2009). Como qualquer POA este também é capaz de gerar compostos intermediários tóxicos devido a uma oxidação incompleta. Dessa forma, torna-se importante a avaliação da biodegradabilidade e toxicidade do efluente final a fim de avaliar a eficiência do tratamento, (LU *et al.*, 2011).

A dosagem ideal de peróxido de hidrogênio também deve ser encontrada. Ressalta-se que dosagens baixas podem interferir na eficiência das reações do Foto-fenton enquanto que dosagens excessivas contribuem para gastos desnecessários e promove competições pelos radicais hidroxilas. Outro parâmetro que interfere no tratamento é a temperatura da reação. A elevação dessa favorece o aumento da cinética das reações até o momento em que o peróxido passa a ser consumido de maneira ineficiente (MALATO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2014).

O Foto-fenton tem sido bem sucedido no tratamento de micro contaminantes alcançando remoções de até 90%, (MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2014). Também têm se mostrado promissor no tratamento de compostos refratários, de baixa biodegradabilidade, pesticidas e outros poluentes. No trabalho de (KAJITVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006), o Foto-fenton foi utilizado como pré-tratamento do efluente hospitalar. O intuito foi a melhoria da biodegradabilidade. Monitorou-se o COT, DBO₅ e DQO e toxicidade por meio da bactéria marinha da espécie *A. fischeri*. A relação DQO:H₂O₂:Fe (II) utilizada na pesquisa foi 1:4:0,1 sendo o pH da reação igual a 3. Os resultados obtidos nesse trabalho indicam de que o Foto-Fenton pode ser um método eficiente no pré-tratamento dos efluentes uma vez que reduz toxicidade e aumenta a biodegradabilidade, a razão DBO/DQO, foi de 0,3 para 0,52.

3.12 Influência dos parâmetros operacionais

Como já dito a reação de Fenton é fortemente influenciada pelo pH da solução. Independente do composto alvo, o pH ótimo encontra-se entre 2 - 4. A atividade da reação é reduzida em pH mais elevados devido a precipitação do ferro na forma de hidróxidos de ferro. Sendo assim, menos radicais são gerados devido a menor

disponibilidade do Fe^{2+} . Também ocorre nessa situação a redução do potencial de oxidação do peróxido de hidrogênio, além da potencialização da decomposição desse reagente. De modo geral, em pH superior a 7 ocorre uma diminuição da remoção de DQO e é por isso que muitos pesquisadores tem o costume de aumentar o pH do meio reacional, para cessar a reação. Em pH inferior a 3 foi observada uma menor eficiência de degradação de compostos, isso devido a presença de espécies de complexo de ferro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que reagem mais lentamente com o peróxido de hidrogênio. Devido a maior concentração de H^+ ocorre a conversão do H_2O_2 em $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, uma espécie mais estável e menos reativa com o Fe^{2+} . Portanto, a eficiência do processo é alterada tanto em altos quanto baixos valores de pH (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; RIVAS *et al*, 2001).

A concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) também é um parâmetro de interesse. Normalmente o aumento da concentração desses promove o aumento na taxa de degradação. Entretanto, chega-se a um patamar onde esse fenômeno não é favorável. O maior aporte de íons ferrosos faz com que haja uma quantidade elevada de sais de ferro que não serão utilizadas e terão sua indesejável presença no lodo do processo (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Além do mais, o excesso desse reagente pode formar complexos com substâncias orgânicas, tornando-se indisponíveis para reagirem com o H_2O_2 , provocando a diminuição da eficiência da reação e até mesmo seu fim.

Poucos estudos abordam a influência da temperatura na eficiência do sistema. Além do mais a temperatura ambiente pode ser tranquilamente utilizada a fim de garantir um bom desempenho. Deve ser investigada a possibilidade de acelerar a auto decomposição do H_2O_2 , em água e oxigênio, em elevadas temperaturas. Além do mais, em alguns casos, o aumento da temperatura desencadeia uma elevação dos custos operacionais (BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014). Segundo Rivas *et al.*, (2001), a eficiência da degradação não é afetada quando se aumenta a temperatura de 10 para 40°C. O aumento superior a 40°C, causa um declínio na eficiência do H_2O_2 , devido a acelerada decomposição desse reagente.

4. METODOLOGIA

A pesquisa foi conduzida nos Laboratórios LQB/LABFREN, pertencentes à Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba.

4.1 Matéria-prima

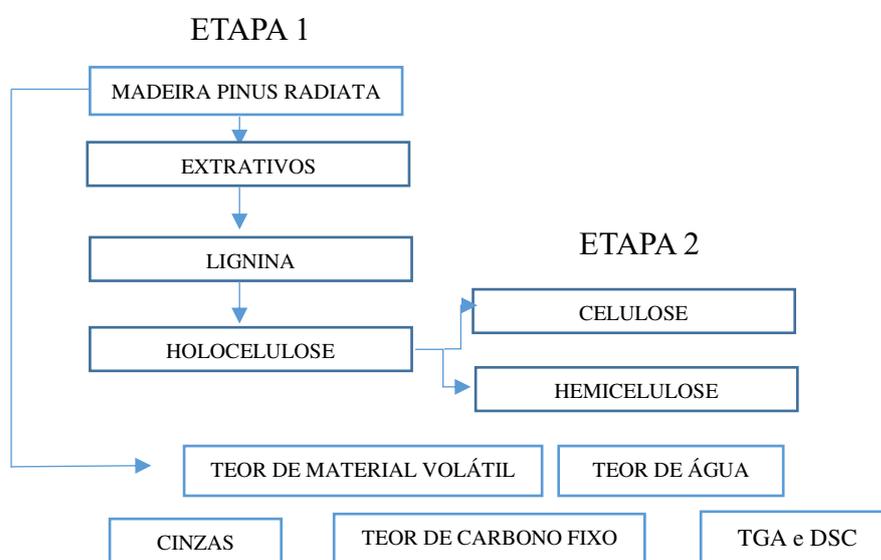
Foi utilizada, para elaboração dos carvões ativados, resíduos de serragem de madeira de Pinus Radiata, coletada na Serraria Batista Barros, no município de Campina Grande, Paraíba, Brasil.

4.1.1 Caracterização do material lignocelulósico

Para realização dessas análises, em triplicata, foi utilizado o material não retido na peneira de 80 mesh.

Na Figura 3 está apresentado de forma simplificada, o fluxograma das caracterizações da madeira Pinus Radiata, onde na etapa 1 tem-se o processo de caracterização da serragem da madeira de Pinus Radiata e, na etapa 2, as análises de caracterização do material lignocelulósico.

Figura 3: Fluxograma das etapas das caracterizações da madeira Pinus Radiata



4.1.2 Determinação teor de extrativos

Esta análise foi realizada segundo a norma TAPPI T204-cm-97 (2007) modificada. Amostras contendo cerca de 10,0 g da amostra foi acondicionado em cartucho de papel filtro, previamente seco em estufa e pesado. O cartucho contendo as fibras foi submetido à lavagem em um extrator Soxlet, utilizando como solução de extração uma mistura de ciclohexano/etanol, na proporção de 1:1, em banho termostático por 48 horas, para remoção dos extrativos solúveis em solventes orgânicos. Após a extração os cartuchos contendo as amostras foram retirados do extrator, lavados com água destilada para remoção do excesso de solvente orgânico e colocados em estufa a 105°C, e pesados até peso constante. A verificação do teor de extrativos em solvente orgânico é determinada pela Equação 24:

$$\%ExtOrgânico = 100 - \left(\frac{mf \times 100}{mi} \right) \quad (24)$$

Onde: %ExtOrgânico = teor de extrativos em solventes orgânicos (%);

mf = massa final da amostra (g);

mi = massa inicial da amostra (g).

Após a etapa anterior a amostra foi novamente colocada no extrator Soxlet, contendo somente água destilada e repetiu-se a extração para a remoção dos extrativos solúveis em água. A porcentagem de extrativos solúveis em água foi determinada com base na diferença de massa conforme a Equação 25.

$$\%ExtÁgua = 100 - \left(\frac{mf \times 100}{mi} \right) \quad (25)$$

Onde: %ExtÁgua = teor de extrativos em água (%);

mf = massa final da amostra (g);

mi = massa inicial da amostra (g).

A quantidade de extrativos totais é obtida através da Equação 26:

$$\% \text{ExtTotal} = \% \text{ExtOrgânico} + \% \text{ExtÁgua} \quad (26)$$

Onde: %ExtOrgânico = teor de extrativos em solventes orgânicos (%);

%ExtÁgua = porcentagem de extrativos em água (%).

4.1.3 Determinação do teor de lignina insolúvel e solúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado seguindo a norma TAPPI T222-om-98 (2007). A porcentagem de lignina insolúvel na amostra foi determinada com base na Equação 27.

$$\% \text{LigInsolúvel} = \frac{m_{\text{lignina}}}{m_a} \times 100 \quad (27)$$

Onde:

m_{lignina} = Massa de lignina (g)

m_a = Massa da amostra (g)

A determinação da concentração de lignina solúvel seguiu o método Lignina Klason Solúvel (GOLDSCHMID, 1971). A concentração de lignina solúvel, em gramas por litro, foi calculada pela Equação 28.

$$\% \text{LigSolúvel} = \frac{4,53 \times (A_{215}) - (A_{280})}{300} \quad (28)$$

Onde: LigSolúvel = teor de lignina solúvel na amostra; A_{215} e A_{280} = valores de absorbância a 215 nm e a 280 nm.

4.1.4 Determinação do teor de holocelulose

O teor de holocelulose foi determinado, segundo a norma TAPPI T9 m-54 (2007). A porcentagem de holocelulose foi obtida pela Equação 29.

$$\% \text{Holocelulose} = \frac{m_{\text{holocelulose}}}{m_{\text{fibra}}} \quad (29)$$

Onde:

$m_{\text{holocelulose}}$ = massa de holocelulose seca obtida

m_{fibra} = Massa de fibra extraída seca (g)

4.1.5 Determinação do teor de celulose

Para a determinação do teor de celulose utilizou-se o procedimento descrito (KENNEDY *et al.*, 1987) e a porcentagem de celulose foi obtida de acordo com a Equação 30.

$$\% \text{Celulose} = \frac{m_{\text{celulose}}}{m_{\text{holocelulose}}} \quad (30)$$

Onde:

m_{celulose} = massa de celulose seca obtida (g)

$m_{\text{holocelulose}}$ = Massa de holocelulose seca (g)

4.1.6 Determinação do teor de poliose ou hemicelose

O teor de polioses (hemiceluloses) foi determinado, pela diferença da porcentagem de holocelulose em relação à celulose, o resultado é a porcentagem de polioses na amostra, conforme a Equação 31:

$$\% \text{Polioses} = \% \text{Holocelulose} - \% \text{Celulose} \quad (31)$$

4.1.7 Teor de cinzas

Determinado conforme norma TAPPI T211 om-02 (2007). O teor de cinzas foi determinado conforme a Equação 32.

$$\% \text{Cinzas} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (32)$$

Onde: m_f = massa final da amostra (g);
 m_i = massa inicial da amostra (g).

4.1.8 Determinação teor carbono fixo

É obtido por diferença através da equação, a qual se baseia em:

$$\text{TCf} = 100 - (\text{Tv} + \text{Tc}) \quad (33)$$

Onde:

TCf = teor de carbono fixo;

Tv = teor de voláteis (%);

Tc = teor de cinzas (%).

4.1.9 Umidade (Teor de água)

A umidade foi determinada pela secagem direta em estufa a 105°C até adquirir peso constante, segundo a Norma NBR 12077 (1991), (LUTZ, 2008).

$$\% \text{ Umidade} = \frac{100 \times N}{P} \quad (34)$$

Onde:

N = gramas de umidade (perda de massa em g);

P = gramas da amostra.

4.1.10 Determinação matéria volátil

Após a determinação do teor de água, a biomassa foi colocada em mufla a 850 ± 10 °C, por sete minutos. Posteriormente, a amostra foi resfriada e, em seguida pesada, segundo a Norma NBR 8112 (1986).

4.1.11 Perfil termogravimétrica (TGA e DSC)

Foram realizados em atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e sob razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ para todas as técnicas empregadas. Para a técnica de TG, utilizou-se uma termobalança Shimadzu®, modelo TGA-50H, por meio da qual as análises foram realizadas em modo dinâmico, com programação de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Para DSC, foi realizado estudo dos eventos endotérmicos e exotérmicos em um calorímetro Shimadzu®, modelo DSC-50, e programação de aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $450 \text{ }^\circ\text{C}$. E para a técnica de DTA, foi utilizado o modelo DTA-50, da Shimadzu®, com programação de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2 Planejamento experimental

4.2.1 Produção do carvão ativado por ativação direta (A) e por ativação após a carbonização (P).

Foram realizados um total de quatorze pontos experimentais, sendo sete deles (e suas duplicatas) classificados com “P”, para o carvão ativado produzido a partir da carbonização direta da madeira de *Pinus Radiata*, seguida, ativado com NaOH. Os outros sete (com as suas duplicatas), classificados como “A” – foram os carvões ativados produzidos a partir da carbonização da biomassa pré-tratada com o NaOH como agente ativador.

4.2.2 Processo de oxidação avançado (POA).

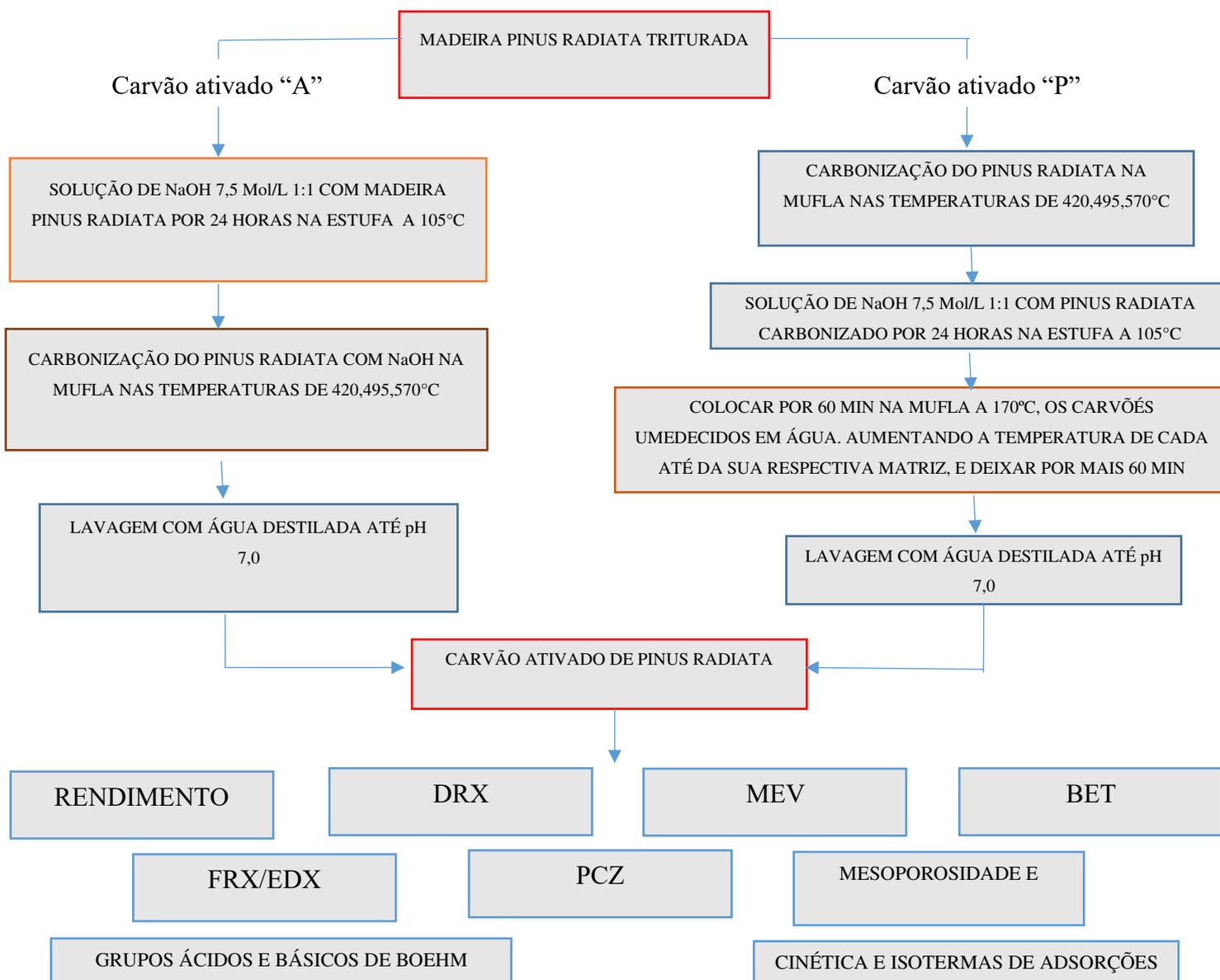
Para a avaliação do POA foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , completo, com 3 repetições no ponto central, resultando em onze pontos experimentais (com

duplicata para cada ponto da matriz), num total de 22 experimentos. As variáveis de entrada de ambos os processos foram: a Concentração de fenol, relação percentual molar entre o reagente Fenton e o fenol presente no efluente e o tempo de reação.

4.3 Elaboração dos carvões ativados e caracterização dos carvões ativados obtidos.

Na Figura 4 estão representados, de forma simplificada, os fluxogramas em blocos dos processos de elaborações e caracterizações dos carvões ativados a partir da madeira Pinus Radiata:

Figura 4: Fluxograma e caracterizações do processo de elaboração dos carvões ativados a partir da madeira Pinus Radiata



4.3.1 Obtenção dos Carvões Ativados - Planejamento experimental

Para os carvões ativados foi utilizado o método de planejamento fatorial exploratório 2^2 , com 3 repetições no ponto central, resultando em sete experimentos para cada matriz de planejamento (Tabela 3).

As variáveis independentes e seus níveis codificados para o carvão ativado de madeira *Pinus Radiata*, representados na tabela, foram determinados usando os dados de TG/DTG da matéria prima.

Tabela 3: Matriz de planejamento para elaboração dos carvões ativados de madeira de *Pinus Radiata* com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados

Experimentos	Variáveis independentes (%)	
	Temperatura de carbonização (°C)	Tempo de carbonização (min)
1	-1(420)	-1 (60)
2	+1(570)	-1(60)
3	-1(420)	+1(180)
4	+1(570)	+1(180)
5	0(495)	0(120)
6	0(495)	0(120)
7	0(495)	0(120)

Para produção do carvão ativado “P” foi utilizada a fração da biomassa que passou pela peneira de 10 mesh (2 mm) e ficou retido na peneira de 80 mesh (0,177 mm). Inicialmente, o material foi carbonizado em mufla em um reator cilíndrico de aço inoxidável, resistente a corrosão, de acordo com a matriz de planejamento. Após a carbonização o material foi ativado quimicamente com uma solução de NaOH, 7,5 mol/L, a uma razão de 1:1 massa de carvão/massa da solução ativadora. Após 24 horas, a mistura carvão/agente ativador, foi posta em estufa a 105 ± 5 °C por um período de 24 horas e depois ir para mufla nas condições de temperatura e tempo da matriz

Para produção do carvão ativado “A”, inicialmente o material com a mesma distribuição granulométrica da biomassa utilizada para a obtenção do carvão “P”, foi ativado quimicamente com uma solução de NaOH, 7,5 mol/L, a uma razão de 1:1 da

madeira *Pinus Radiata*/massa da solução ativadora. Após 24 horas, a mistura foi posta em estufa a 105 ± 5 °C, por mais um período de 24 h, até que a mesma se apresentasse seca. Em seguida, a mistura foi carbonizada em mufla, de acordo com a matriz de planejamento Tabela 3, em reator cilíndrico de aço inoxidável resistente a corrosão. Após a carbonização, o carvão obtido foi lavado com água destilada até pH 7.0. Após a lavagem, o material obtido foi seco em estufa a 105 ± 5 °C.

4.3.2 Rendimento do carvão obtido

O rendimento do carvão ativado produzido, após a lavagem e secagem, foi calculado a partir da Equação 35:

$$\% \text{ Rendimento} = \frac{m_{CA}}{m_{MP}} \times 100 \quad (35)$$

Onde:

m_i = massa de carvão ativado produzido (g)

m_f = Massa de matéria prima utilizada (g)

4.3.3 Mesoporosidade dos carvões

Para determinação da mesoporosidade dos carvões ativados foi utilizada a metodologia descrita por (CRUZ e JÚNIOR, 2010), e modificada de acordo com as necessidades do experimento. A mesoporosidade dos carvões foi determinada a partir da adsorção do corante azul de metileno de soluções obtidas pelas diluições da solução com concentração inicial de 1200 mg.L^{-1} . Inicialmente, foi construída uma curva analítica padrão com diluições da solução de azul de metileno, relacionando as concentrações com as absorbâncias.

As amostras secas foram pesadas ($\cong 0,2500 \pm 0,0001$ g) e inseridas em Tubo tipo Falcon de 50 ml, onde foram adicionados 25 mL da solução de azul de metileno com concentração fixa de 1200 mg.L^{-1} . A agitação teve duração de 30 min e foi feita em shaker com amplitude de movimento de 260° e velocidade de duas agitações por segundo, a temperatura ambiente.

As leituras foram realizadas em um Espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis em um comprimento de onda de 660 nm. Após o contato das amostras de carvão seco com o corante (1200mg/L), foram filtradas e as concentrações residuais determinadas no espectrofotômetro de UV-vis.

4.3.4 Microporosidade - número de iodo

A determinação do n° de iodo foi realizada com base na norma ABNT MB-3410 (2003). O número de iodo, em mg/g, foi calculado seguindo-se a Equação 36 a seguir:

$$\frac{X}{M} = \frac{a - (2,2 \times B \times V_a)}{p} \quad (36)$$

Onde:

X/M = número de iodo

A = normalidade da solução de iodo 0,1N (0,05mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 12693

B = normalidade da solução de tiosulfato de sódio 0,1N (0,05mol/L) multiplicada pelo fator de correção da solução e por 126,93

V_a = volume total de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação, em mL

p = massa da amostra de carvão ativado pulverizado em g

4.3.5 pH de ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O procedimento para a análise do pH_{PCZ} consiste em adicionar 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl, 0,1 mol.L⁻¹, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl e NaOH, ambos com concentração 0,1 mol.L⁻¹. Após 24 h de equilíbrio, em banho termostático e sob agitação de 100 rpm, a 25 °C, as soluções foram filtradas e o pH final da solução foi lido e anotado. O pH_{PCZ} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão. Neste trabalho os testes foram realizados em triplicata, (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

4.3.6 Determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos carvões

As determinações dos grupos funcionais presentes nas superfícies dos carvões ativados foram pelos métodos de Boehm.

4.3.6.1 Determinação dos grupos básicos de boehm

Em tubos de ensaio falcon de 50 mL foram pesadas amostras de aproximadamente 0,15 g do carvão cada. Foi adicionada a cada amostra, 30,00 mL da solução padronizada HCl 0,1 mol.L⁻¹. Os tubos foram fechados e agitados em shaker, com amplitude de movimento de 260° e velocidade de dois ciclos por segundos, por um período de 24 h, à temperatura ambiente. Após este período, as amostras foram filtradas e uma alíquota de 10,00 mL foi retirada da mistura e transferida para um erlenmeyer onde foram adicionadas 5 gotas da solução de fenolftaleína 1%. A mistura foi titulada com uma solução padronizada de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. O branco foi 10 ml da solução de HCL sem o carvão ativado, preparado em duplicata, e titulado da mesma forma. (BOEHM, 1994; MEDEIROS *et al.*, 2005; GUIMARÃES, 2008).

As análises foram realizadas em triplicata e a titulação do branco foi realizada em duplicata. Os grupos básicos na superfície do carvão foram determinados aplicando a Equação 37.

$$mEq_{\text{grupos}} = V_T \times N_b \frac{(V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (37)$$

Onde:

V_b e V_{am} = volumes da solução padrão NaOH 0,1 mol.L⁻¹ gastos na titulação da amostra e na titulação do branco (mL)

V_T = volume do HCL 0,1 mol L⁻¹ adicionado a amostra (mL)

V_{al} = volume da alíquota retirada após centrifugação (mL)

N_b = concentração de NaOH (Eq. L⁻¹)

4.3.6.2 Determinação dos grupos ácidos de boehm

Para a determinação dos grupos ácidos, foram pesados analiticamente 0,25 gramas de amostras de carvão ativado em tubos falcons de 50 ml. Para cada amostra foram adicionados 25 mL da solução padronizada de NaOH, ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), Na_2CO_3 ($0,1 \text{ mol/L}$) e NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Os tubos falcons foram fechados e agitados durante 24 horas. Posteriormente, as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL de NaOH onde se adicionou 15mL da solução de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e o indicador fenolftaleína a 1% e titulando por retorno com a solução de NãoH. Para as alíquotas de 10 mL de Na_2CO_3 e de NaHCO_3 , adicionou-se 15 mL e 20 mL de HCl a $0,1 \text{ mol/L}$, respectivamente, e o indicador fenolftaleína. Ambas foram submetidas ao aquecimento, até o início da ebulição. Depois de resfriadas, as alíquotas foram tituladas com a solução padrão de NãoH. Foram realizados testes em branco, sem o carvão ativado, seguindo a mesma metodologia. (BOEHM, 2002; MEDEIROS *et al.*, 2005; GUIMARÃES, 2008).

A quantidade de cada grupo ácido, em termos de miliequivalente (mEq), foi determinada a partir da diferença do volume de solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco de acordo com a Equação (41). Sendo V_T o volume da solução de NaHCO_3 , Na_2CO_3 ou NaOH tomado inicialmente para realizar cada experiência.

A quantidade de grupos carboxílicos calculado a partir da solução contendo com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a quantidade de grupos determinados na titulação da solução com carbonato de sódio e a quantidade com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação da solução com hidróxido de sódio e a com carbonato de sódio. (BOEHM, 1994; GUIMARÃES, 2008)

4.3.7 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As amostras do resíduo, celulose, holocelulose e lignina foram analisadas na região do infravermelho médio, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução de 4 cm^{-1} com 16 acumulações). As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr, (3,0 mg

de amostra para 97 mg de KBr), em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur FTS 3000.

4.3.8 Fluorescência de raios-x (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada em equipamento EDX Series EDX-720HS da marca Shimadzu, para mostrar a composição química (% em massa) dos elementos presentes no CA. O equipamento não requer preparo das amostras.

4.3.9 Difração de raios-x (DRX)

Os catalisadores foram analisados por difração de raios-X (DRX) com o objetivo de verificar a estrutura mesoporosa hexagonal.

Para a determinação das fases cristalinas e dos parâmetros de arranjo hexagonal dos materiais foi utilizada a difração de raios-X a baixo ângulo devido à grande distância interplanar típica de materiais mesoporosos como os carvões ativados. Os parâmetros cristalográficos, distância interplanar e parâmetro de rede, foram determinados a partir da lei de Bragg descrita a seguir na Equação 38:

$$n\lambda = 2d(hkl).\text{sen}\theta \quad (38)$$

Em que:

n é a ordem de reflexão ($n = \{1,2,3,\dots\}$)

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

$d_{(hkl)}$: distância

(hkl) ; índice de Miller;

4.3.10 Adsorção e dessorção de Nitrogênio a 77 K (BET)

Os materiais foram caracterizados por isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K usando um aparelho comercial SORPTOMATIC / FISIONS 1900. Antes de cada medição de adsorção-dessorção, essas amostras foram degaseificadas em $T = 473$ K sob $P = 10,2$ mbar por 24 h. As áreas de superfície

específicas (ssa) foram determinadas rotineiramente, usando a parte linear da equação BET em $0,05 < (P / P_0) < 0,15-0,25$.

4.3.11 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. A amostra, colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050.

4.4 Cinética adsorção, influência da massa de carvão ativado na remoção de fenol e isothermas de adsorção do fenol

Para os testes utilizou-se, um efluente artificial tendo como contaminante o fenol numa concentração de 400 mg/L, para todos os experimentos tanto para o carvão ativado como para os processos oxidativos avançados Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV.

4.4.1 Influência da massa de carvão ativado na taxa de remoção de fenol, cinética de adsorção, e isothermas de adsorção do carvão ativado com fenol, dos processos oxidativos avançados (POA) Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV com carvão ativado.

Os experimentos para influência da massa de carvão ativado na taxa de remoção de fenol, e as isothermas foram feitos em batelada colocando-se 0,05 g a 0,50 g dos materiais adsorventes em contato com 40 mL de fenol com concentração 400 mg/L em tubos falcons, para o melhor resultado do planejamento experimental, conforme apresentado na Tabela 1, mantidas sob agitação, no tempo de 30 minutos, para determinar a concentração final, à temperatura ambiente (25 °C) e o pH fenol 7,2. O material foi filtrado e a concentração remanescente foi monitorada por Espectrofotômetro Agilent UV-Vis no comprimento de onda de 270 nm. Calculou-se a taxa de remoção pela Equação 39.

$$\% \text{Taxa de remoção} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (39)$$

C_i = concentração inicial

C_f = concentração final

Para a realização da cinética de adsorção, adotou-se o mesmo procedimento do Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV com carvão ativado. Os experimentos foram feitos em batelada colocando-se a proporção com melhor resultado do planejamento experimental, a alíquota para cada tempo foi 40 ml da solução, para uma massa de 0,1 g de carvão ativado, mantidas na estufa sheik de agitação em tubos falcons, nos tempos de 5,10,15,30,60,120,240,480, 720,1440 minutos, à temperatura ambiente (25 °C). A cada tempo, o material foi filtrado e a concentração remanescente foi monitorada por Espectrofotômetro Agilent UV-Vis no comprimento de onda de 270 nm. Foi utilizada a Equação 40, para calcular a quantidade adsorvida em cada tempo.

$$q_e = (C_o - C_e / m) \times V \quad (40)$$

Onde: q = quantidade adsorvida (mg.g^{-1}); C_o = concentração inicial (mg.L^{-1}); C_e = concentração final (mg.L^{-1}); V = volume da solução (L) e m = massa do adsorvente (g).

Foram utilizados os modelos de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e (FREUNDLICH, 1906). Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios foram utilizados nos cálculos.

4.5 Ensaio para o tratamento do fenol

4.5.1 Tratamento com reagente de Foto-fenton luz natural

Os ensaios de degradação do efluente por reagente Foto-fenton luz natural foram realizados, em batelada, em um reator de vidro pirex, com volume 3 L, sob agitação. A solução Foto-fenton luz natural foi preparada pela mistura de uma solução de sulfato de ferro II heptahidratado da marca DINÂMICA (concentração 0,5g/L), como fonte de ferro II, e uma solução de peróxido de hidrogênio 35% da marca NEON

(2,72mL/L). As duas soluções são misturadas antes do uso gerando a solução Foto-fenton luz natural. Os principais parâmetros operacionais estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Principais parâmetros operacionais do reagente Fenton.

Reagente Fenton	
Parâmetro	Valor
pH inicial	3,5 ± 0,2
Temperatura	Ambiente
Tempo da reação	Até 180 min

O início da reação se deu após a adição do reagente Fenton ao efluente artificial com o fenol da marca NEON. A reação foi acompanhada durante 180 minutos, foram avaliados, DQO inicial e final do efluente artificial, condutividade elétrica, pH, cor e turbidez e decaimento do DQO em função do tempo.

4.5.2 Tratamento com reagente de Foto-fenton luz artificial UV

Os testes de degradação por Foto-fenton luz artificial UV ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) foram realizados em um foto-reator de madeira construída com as dimensões de largura 40 cm, altura 50 cm e comprimento de 70 cm, forrado internamente por papel alumínio comercial, com dois exaustores e dois coolers para resfriamento interno, para a leitura da temperatura interna usou-se um termômetro de laboratório marca RAVEN acoplado na parte superior do reator, a lâmpada de UV de 6W de potência da marca PHILLIPS.

4.5.3 Tratamentos Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV: Planejamento experimental

Para os tratamentos Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV foi utilizado o método de planejamento exploratório fatorial 2^3 (DOE), com 3 repetições no ponto central, resultando em onze experimentos para cada matriz de planejamento, foram realizados um total de vinte e dois experimentos, 11 sendo fenol/Foto-fenton luz natural e 11 sendo fenol/Foto-fenton luz artificial UV.

A Tabela 5 é referente as variáveis independentes e seus níveis codificados para o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial

UV, a solução Fenton é 500 ml de sulfato de ferro II (concentração 500 mg/L) para 500 ml de peróxido de hidrogênio 35% (concentração 1000 mg/L), totalizando um volume de 1000 ml. Para determinação das variáveis independentes, utilizou-se o programa computacional Statistica versão 2.0, para os dois planejamentos experimentais.

Tabela 5: Matriz de planejamento para elaboração dos processos Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.

Experimentos	Variáveis independentes (%)		
	Concentração fenol (mg/L)	Porcentagem de reagente Fenton*	Tempo (min)
1	-1(10)	-1(10)	-1 (15)
2	+1(400)	-1(10)	-1(15)
3	-1(10)	+1(100)	-1(15)
4	+1(400)	+1(100)	-1(15)
5	-1 (10)	-1 (10)	+1(180)
6	+1(400)	-1(10)	+1(180)
7	-1 (10)	+1 (100)	+1(180)
8	+1(400)	+1(100)	+1(180)
9	0(205)	0(50)	0(97,5)
10	0(205)	0(50)	0(97,5)
11	0(205)	0(50)	0(97,5)

* Percentagem de reagente Fenton – relação percentual molar entre o reagente Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV no efluente.

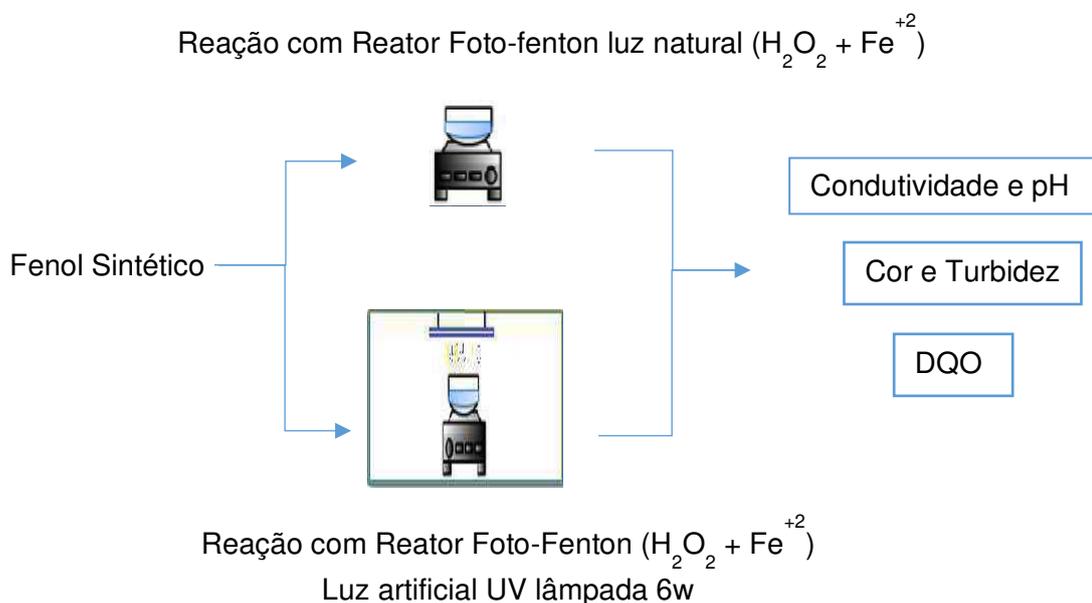
4.6 Caracterização do efluente artificial de fenol submetido aos processos oxidativos avançados.

O fenol foi caracterizado de acordo com os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), cor e turbidez. As análises foram realizadas em conformidade com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (APHA, 2005). Os parâmetros investigados bem como os métodos utilizados estão apresentados na Tabela 6, na Figura 05 temos os POAs Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV, em batelada, e suas respectivas caracterizações do efluente sintético de fenol.

Tabela 6: Parâmetros e métodos avaliados na caracterização do efluente artificial de fenol.

Parâmetros	Métodos
pH e Condutividade	Método 4500 – H+ B- APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “pH Value: Electrometric Method” . American Public Health Association, Washington, DC. p. 4-90 - 4-94. 2005.
DQO	Método 5220 C - APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Chemical Oxygen Demand: Closed Reflux, Titrimetric Method”. American Public Health Association, Washington, DC. p. 5-14 - 5-19. 2005
Turbidez	Método 2130 APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. “Turbidity” American Public Health Association, Washington, DC. p. 2-58. 2005 p. 2-8
Cor	Método 2120 “Color” Espectrofotômetro Hach DR 2800 p. 2-1

Figura 05: POAs Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV em batelada e caracterizações do fenol artificial.



5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da biomassa e obtenção do carvão ativado

5.1.1 Caracterização do material lignocelulósico

É importante a análise dos teores de holocelulose e lignina, pois esses macrocomponentes são responsáveis pela qualidade do carvão como adsorvente, pois esses componentes darão as estruturas dos poros do carvão ativado.

Os valores médios das análises da caracterização do material lignocelulósico realizadas no estudo e seus respectivos desvios padrões são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Resultado da caracterização do material lignocelulósico da madeira *Pinus Radiata*.

Caracterização do material lignocelulósico % e desvio padrão

Teor de cinzas	0,35 ± 0,04
Extrativos	2,97 ± 0,15
Lignina Total	28,95 ± 1,23
Holocelulose	70,23 ± 1,87
Celulose	49,38± 1,53
Hemicelose/Poliose	20,85

Os resultados observados para as características químicas da madeira *Pinus Radiata* são semelhantes aos obtidos por outros pesquisadores que avaliaram árvores das espécies de *Pinus* (KLOCK, 2000; RIGATTO *et al.*, 2004; SCHULTZ, 1997; NOBRE *et at.*, 2015).

5.1.2 Teor de água, teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo

O teor de água obtido foi de 4,2 %, como mostra a Tabela 8. Em relação ao teor de água de fontes de biomassa precursoras de carvão ativado, Orsini (2012) reporta valor de 8,86 % para grãos de café (*Coffea arábica* L. – Rubiaceae); tratando-se de materiais com características madeireiras, Salas-Enríquez *et al.* (2016), caracterizando diversos tipos de bambus (*Guadua amplexifolia* J. Presl) para

produção de carvão ativado, mencionaram valores de 8,1 %; e Yu *et al.* (2016), estudando serragem misturada de Pinus Radiata e Taeda, 3,80 %, avaliando diversas matérias-primas com potencial da cadeia produtiva de etanol, mencionou que a macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. – Arecaceae) apresenta teor de água em torno de 7,80 %, já Lacerda (2013) ao realizar análises físico-químicas na torta de mamona (*R. communis* L.), menciona valores próximos a 8,5 %. Como pode ser percebido, existe grande variação nos teores de água de diferentes biomassas vegetais, dependendo basicamente do tipo de tecido e o pré-processamento que a biomassa teve.

Tabela 8: Caracterização de diversos componentes da madeira Pinus Radiata que interferem na sua qualidade e comportamento para transformação em carvão ativado

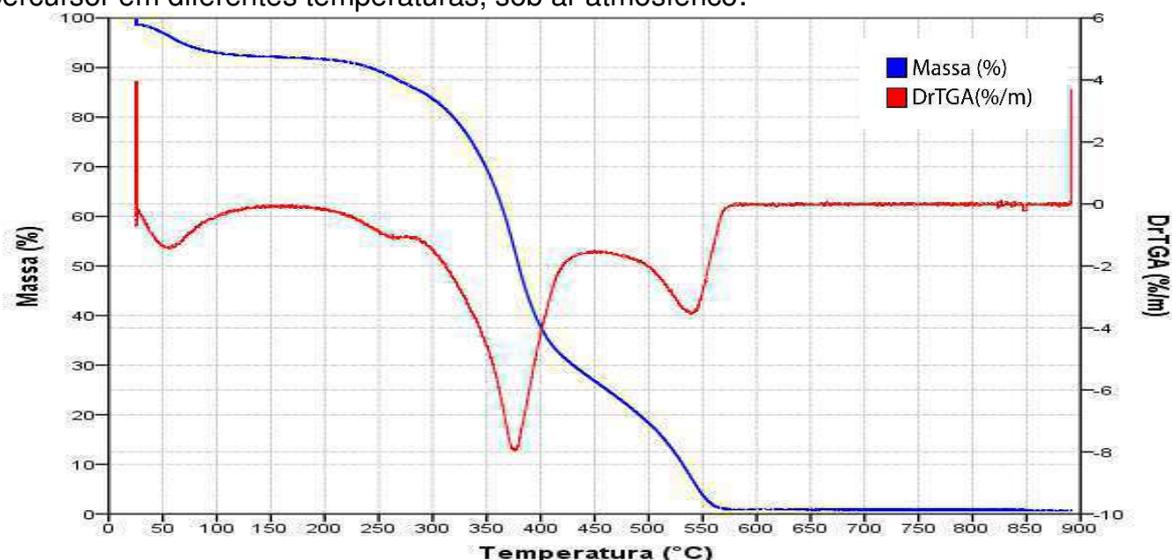
Amostra	Teor de água	Teor de Material Volátil	Teor de Carbono fixo
	%		
Biomassa de Pinus	4,2	7,23	90,80

Em relação aos compostos voláteis, que Mckendry (2002) define como a parte da biomassa que evapora por aquecimento, o precursor apresentou 7,23 %. Posteriormente, temos o teor de carbono fixo; representado pela massa restante após a libertação de compostos voláteis, apresentou 90,80 %. O percentual desta variável estabelece a quantidade de calor gerado, onde quanto maior o percentual, mais lentamente a biomassa irá queimar (STURION, 1988).

5.1.3 Comportamento da análise termogravimétrica (TGA e DSC)

As curvas de degradação termogravimétrica, Figura 6, mostram o comportamento da amostra da madeira Pinus Radiata em relação a perda percentual de massa em função do aumento de temperatura.

Figura 6: Análise termogravimétrica (Propriedade: massa – Uso: decomposição) do precursor em diferentes temperaturas, sob ar atmosférico.



Os eventos térmicos de degradação, TGA e a DTG, observados na figura 6 estão discriminados na tabela 9.

Tabela 9: Etapas de perda de massa observados nas curvas TG da madeira Pinus Radiata.

Etapas	Tonset (°C)	Tendset (°C)	% Perda de massa
1	46,8	180	8,2
2	180	450	53,9
3	450	570	37,4

Observa-se que o primeiro evento de perda de massa ocorre do início do processo de aquecimento até a temperatura aproximada de 180°C, que corresponde a 8,2% de perda de massa, e está relacionado principalmente a secagem da madeira com a perda de água e alguns materiais voláteis, provavelmente orgânicos de baixa massa molar presentes na biomassa, evento também observado por alguns autores que analisaram o comportamento térmico de biomassas vegetais diversas (SALAS-ENRÍQUEZ *et al.*, 2016; OYEDUN *et al.*, 2013 ;YI *et al.* , 2013), esta observação é concordante com o conteúdo de água e matéria volátil presente na Tabela 8.

O segundo evento de perda de massa é o mais acentuado e ocorre entre 180°C e 450°C, com uma perda de massa de cerca de 53,9%, decorrente da oxidação da matriz carbonosa, principalmente a oxidação da poliose e parte da celulose amorfa

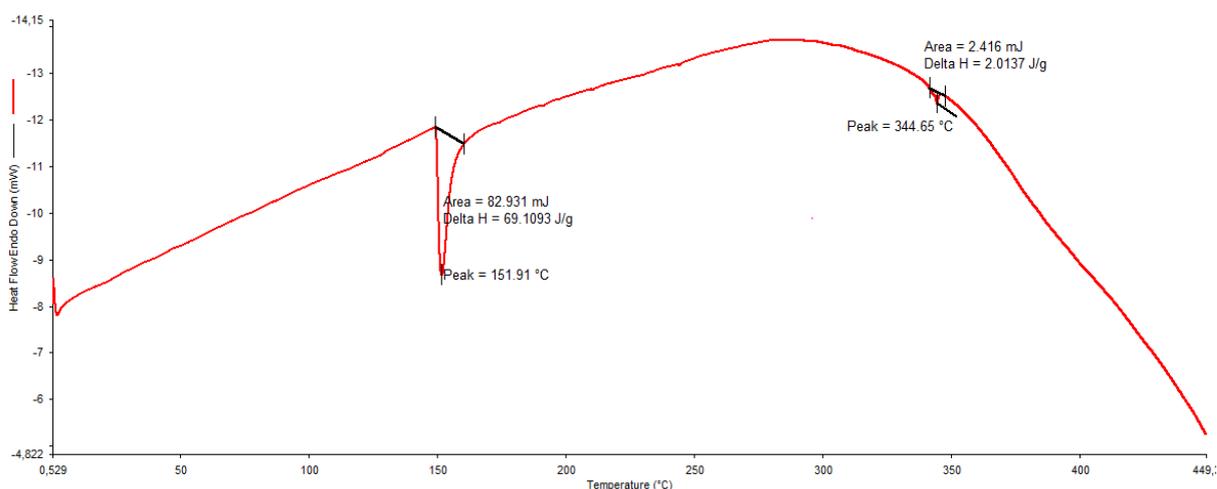
presente na biomassa (SALAS-ENRÍQUEZ *et al.*, 2016; CHANG *et al.*, 2015; DAS *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2007). O terceiro evento de perda de massa entre 450°C e 570°C, com perda de massa de 37,4%, está relacionada as ligninas que se degradam em temperaturas mais altas, que devido ao seu conteúdo aromático degradam-se termicamente de forma lenta e gradual, contribuindo de maneira importante para o rendimento do carvão (SALAS-ENRÍQUEZ *et al.*, 2016; CHANG *et al.*, 2015; DAS *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2007).

Pela análise da calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode-se observar que ocorre um primeiro evento, endotérmico, no início do processo até cerca de 280°C. Essa primeira etapa está relacionada a energia necessária à secagem da madeira e evaporação de alguns componentes de menor massa molar presente na biomassa. Dentro dessa faixa de temperatura ocorre o primeiro evento exotérmico, com pico na temperatura de 152°C. Esse evento pode estar relacionado ao início das reações de degradação e combustão de alguns compostos orgânicos, como alguns açúcares da poliose presente na matriz de biomassa, que foram volatilizados juntos com a água presente, envolvendo um ΔH de 69 J/g (Figura 7), quando há uma inversão com o início do evento exotérmico.

Pela análise do DSC, pode-se verificar que após o evento exotérmico a 152°C, a matriz de biomassa continua a absorver energia até cerca de 300°C, quando há uma inversão e o sistema passa a liberar calor e sofrer uma degradação mais rápida. Observa-se, também, um pico exotérmico em cerca de 345°C de aproximadamente 2 J/g, que possivelmente pode está associado ao início da ignição de produtos voláteis da biomassa destilada. Esses voláteis são resultantes da degradação térmica da hemicelulose e da celulose amorfa presente na matriz.

Desta forma é possível verificar que a margem de temperatura para produção de carvão da madeira *Pinus Radiata* tem início a partir 350°C, como é observado na literatura, (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2001; LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003; CAZORLA-AMORÓS *et al.*, 2001; LINARES-SOLANO *et al.*, 2004).

Figura 7: Curva DSC (Propriedade: Entalpia – Uso: capacidade de calor) de uma amostra de serragem da madeira *Pinus Radiata*. Razão de aquecimento de 10°C/min até 450° C.



Assim, fazendo uma análise geral nas curvas DSC da amostra (Figura 7), pode-se observar pico exotérmico relacionado à degradação da biomassa. Esse pico exotérmico se torna mais intenso entre 350°C e 450° C.

Observa-se também, na figura 6, que após 570°C ocorre a decomposição total da matéria por carbonização, o que é esperado para carbonização de biomassas vegetais com alto teor de carbono fixo em sua composição (Tabela 8), o que está relacionado à porcentagem residual da matéria ao final da análise de TG, assim como a eliminação total dos componentes hemicelulose, celulose e ligninas, conforme mencionaram Salas-enríquez *et al.* (2016).

A partir destas análises, definiu-se para a carbonização da madeira *Pinus Radiata* destinada a produção de carvão ativado, seriam utilizadas temperaturas acima de 400°C e abaixo de 600°C, pois assim seriam mantidas biomassas carbonizadas, que podem influenciar na quantidade e na qualidade do carvão ativado obtido.

5.1.4 Rendimento do carvão obtido após carbonização

Com o mecanismo de carbonização adotado foi possível obter 111 g de carvão utilizando-se 318 g de pó de madeira *Pinus Radiata* in-natura, assim o grau de carbonização foi de 65% e rendimento médio de 35%, para o carvão P (Ativação pós carbonização). Para o carvão tipo A (ativação antes da carbonização) obteve 77 g de carvão utilizando 250 g de pó de madeira *Pinus Radiata* in-natura, um grau de carbonização de 69% e rendimento médio de 31 %. A perda nos processos de lavagem e ativação foi desprezível. O rendimento médio obtido de 35% para o carvão P e 31 % do carvão A, estão de acordo com esperado para muitas biomassas. O carvão Ativado a partir de endocárpio de coco da baía ativado com H_3PO_4 apresentou rendimento de 30,96% (I Congresso Nacional de Eng.de petróleo, 2015). (BARCELLOS, 2007) produziu CA com ativação térmica de *eucalyptus ssp* e obteve 37,65%

A madeira *Pinus caribaea* var. *hondurensis* obteve um rendimento 58.70 %, mostrou um rendimento ligeiramente superior ao *Pinus caribaea* var. *bahamensis* que foi de 10,80 %. O *Pinus oocarpa* mostrou rendimento gravimétrico estatisticamente semelhante a ambas as outras espécies de 11,5 %, O carvão de *Pinus* das três espécies testadas apresentou rendimentos de carbonização inferiores àqueles normalmente obtidos para as espécies tradicionais de eucalipto, (BRITO e BARRICHELO, 1980).

Quando comparado com a produção de CA de outras matérias-primas, verifica-se que existe grande variabilidade de rendimentos de produção, devido a vários fatores, tal como a forma de ativação. Cambuim (2009) produziu CAs de endocarpo de coco e obteve rendimentos de aproximadamente 13,6% para CA com ativação químico-física e 44% para CA ativados quimicamente com ácido fosfórico.

5.1.5 Determinação do índice de azul de metileno

Nas Tabelas 10 e 11 constam os índices das concentrações e porcentagem de remoção de azul de metileno após a adsorção dos carvões estudados, capacidade adsortiva (Mesoporosidade) dos carvões do tipo A e tipo P.

Tabela 10: Índices das concentrações de azul de metileno após a adsorção dos carvões estudados do tipo A.

Amostra de CA tipo A	Mesoporosidade mg.g^{-1}	Microporosidade mgI_2/g
CA1 420°C /60 min	9,83	156,80
CA2 570°C/60 min	2,52	42,10
CA3 420°C/180min	58,70	286,50
CA4 570°C/180min	2,90	54,80
CA5 495°C/120min	5,10	98,70
CA6 495°C/120min	5,11	99,30
CA7 495°C/120min	5,09	99,50

Tabela 11: Índices das concentrações de azul de metileno após a adsorção dos carvões estudados do tipo P.

Amostra de CA tipo P	Mesoporosidade mg.g^{-1}	Microporosidade mgI_2/g
CP1 420°C /60 min	157,90	770,80
CP2 570°C/60 min	41,30	211,50
CP3 420°C/180min	154,98	987,88
CP4 570°C/180min	44,6	286,23
CP5 495°C/120min	80,50	408,80
CP6 495°C/120min	82,30	410,90
CP7 495°C/120min	83,10	409,10

Os resultados dos testes do azul de metileno (mesoporosidade) e número de iodo dos CA estão apresentados na Tabela 10 para o carvão tipo A e Tabela 11 para o carvão tipo P.

Considerando os diferentes processos para produção dos carvões, constam nas Tabelas 10 e 11 que os CAs do tipo P apresentam valores superiores aos obtidos com os CAs do tipo A em relação a índice de azul de metileno (mesoporosidade), o maior valor encontrado para o carvão do tipo P é de 157,90 mg.g^{-1} e o do tipo A é de 58,70 mg.g^{-1} , se aproximando dos valores da literatura.

Segundo Moreno *et al.*, (2005), a seção transversal da molécula de azul de metileno é de aproximadamente 0,8 nm. Por isso ela é mais acessível à região de

mesoporos. Sendo assim o IAM pode ser utilizado para estimar a mesoporosidade de um carvão ativado. Os valores do índice de azul de metileno encontrados neste trabalho estão próximos aos encontrados na literatura, comparando-se ao IAM de 5,87 mg.g⁻¹ encontrado por (KAVITHAAND e NAMASIVAYAM, 2007 apud ETIM *et al.*, 2012) e a 1,21 mg.g⁻¹ encontrado por (MCKAY *et al.*, (1986) apud ETIM *et al.*, 2012) para rejeitos de cacau. (MORENO *et al.*, 2005), obteve IAM na ordem de 150 mg.g⁻¹, enquanto (KURODA *et al.*, 2005), obteve o IAM na ordem de 80 mg.g⁻¹.

5.1.6 Determinação do Índice de Iodo

Considerando os diferentes processos para produção dos carvões, para determinação da capacidade adsorptiva (Mesoporosidade) dos carvões do tipo A e tipo P, Tabelas 10 e 11, os CAs do tipo P apresentam resultados superiores em relação a índice de Iodo, em relação aos obtidos com os CAs do tipo A, o maior valor encontrado para o carvão do tipo P é de 987,88 mgI₂/g e o do tipo A 286,50 mgI₂/g, o valor do carvão do tipo P se aproximando dos valores da literatura, já do carvão do Tipo A estão bem abaixo dos valores da literatura.

Os números de iodo de CA geralmente se encontram na faixa de 400 a 1200 mgI₂/g de CA. Os resultados aqui descritos estão dentro dessa faixa e aproximam-se dos valores publicados por Mocelin (2007), para CA de lodo de esgoto: 448 a 676 mgI₂/g de CA, (BENADJEMIA, 2011), para Ca de alcachofra: 852 a 1234 mgI₂/g de CA, Fernandes (2008) em seu estudo, obteve resultados de NI de 1200 mg I₂.g⁻¹ em uma amostra de carvão ativado de mesocarpo do coco, ativado quimicamente com cloreto de zinco. Loureiro (2012) obteve valores de NI para carvões de casca de coco entre 465,53 a 654,51 mgI₂.g⁻¹. Entretanto, deve-se levar em consideração que são matérias-primas diferentes e que por isso resultam em CAs com diferentes características. Além disso, a qualidade dos adsorventes deve ser determinada pelo conjunto de suas características, não apenas por valores isolados.

5.1.7 pH de carga zero, grupos ácidos e básicos de Boehm

O pH de carga zero variou entre 7,43 a 7,49 nos carvões do tipo A média geral de 7,45 e entre 7,50 a 7,58 para os carvões do tipo P, com média geral em torno de 7,52, evidenciando que todos estão com um pH próximos à neutralidade Tabela 12.

Tabela 12: Médias, desvio padrão para as variáveis: pH de carga zero (PHZ), grupos ácidos totais de Boehm (GATB), grupos fenólicos (GFE), grupos carboxílicos (GCA), grupos lactônicos (GLA) e grupos básicos de Boehm (GBB).

Carvões	GATB		GFE	GCA	GLA	GBB
	PHZ	mEq/g				
CA1 420°C /60 min	7,43	0,22	0,04	0,11	0,07	1,30
CA2 570°C/60 min	7,45	0,22	0,05	0,13	0,04	1,29
CA3 420°C/180min	7,45	0,23	0,04	0,13	0,06	1,34
CA4 570°C/180min	7,45	0,25	0,04	0,14	0,07	1,35
CA5 495°C/120min	7,49	0,20	0,03	0,13	0,04	1,33
CA6 495°C/120min	7,45	0,18	0,04	0,09	0,05	1,26
CA7 495°C/120min	7,44	0,19	0,03	0,12	0,04	1,29
Média	7,45	0,21	0,04	0,12	0,05	1,31
±	±	±	±	±	±	±
Desvio padrão	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03
CP1 420°C /60 min	7,50	0,16	0,02	0,10	0,04	1,28
CP2 570°C/60 min	7,52	0,20	0,04	0,12	0,04	1,31
CP3 420°C/180min	7,54	0,22	0,05	0,14	0,03	1,31
CP4 570°C/180min	7,53	0,23	0,03	0,15	0,05	1,33
CP5 495°C/120min	7,55	0,24	0,03	0,14	0,07	1,29
CP6 495°C/120min	7,58	0,18	0,04	0,09	0,05	1,27
CP7 495°C/120min	7,50	0,23	0,03	0,13	0,07	1,26
Média	7,52	0,21	0,03	0,12	0,05	1,29
±	±	±	±	±	±	±
Desvio padrão	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02

Os resultados de pH de carga zero coincidem com os valores do grupo básico de Boehm, sendo ainda assim levemente básico com 1,31 mEq.g⁻¹ para o carvão tipo A e 1,29 mEq.g⁻¹ para o carvão do tipo P.

Os grupos fenólicos e grupos lactônicos encontrados em carvões ativados são relativamente fracos e se dissociam em valores de pH mais altos em comparação com

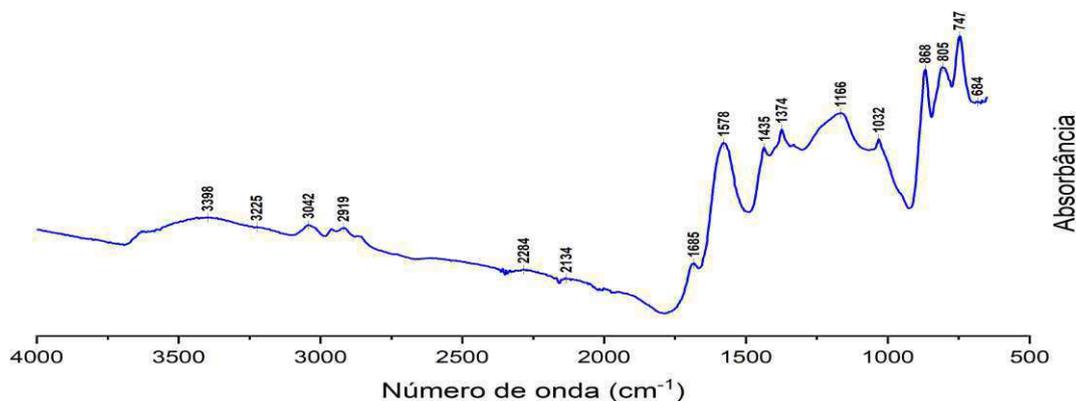
os grupos carboxílicos, (SOUZA *et al.*, 2009), que são considerados mais fortes. Os grupos carboxílicos, quando presentes em concentrações elevadas, melhoram o processo de adsorção, principalmente se o pH de trabalho estiver situado na faixa ácida, o que favorece a protonação desses grupos, (MERYEMOGLU *et al.*, 2016). Estudos afirmam que os principais grupos básicos de Boehm encontrados em carvões ativados são cromeno e pirona, (SOUZA *et al.*, 2009).

Observa-se que o espectro FTIR da biomassa da madeira *Pinus Radiata* (Figura 08) é constituída por bandas com intensidades muito baixas entre 1600 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} , indicando a presença de pouquíssimos grupos com oxigênio em sua superfície (GARCIA *et al.*, 2002). Os grupos fenólicos no carvão são identificados através das bandas fracas em 1474 cm^{-1} (deformação O-H), e em 1277 cm^{-1} (estiramento C-O) (KIM *et al.*, 2005; PUZIY *et al.*, 2005). Nos espectros FTIR existe também uma banda com intensidade baixa de 1750 cm^{-1} que é característica do estiramento C=O de grupos carboxílicos (FIGUEREDO *et al.*, 1999 AHMEDNA *et al.*, 2000; SALAME *et al.*, 1999; TOMASZENSKI *et al.*, 2003). Esta conclusão é concordante com o resultado do método de Boehm para o carvão que detectou grupos ácidos carboxílicos, básicos e ácidos totais neste trabalho.

5.1.8 Espectroscopia no infravermelho com a transformação de Fourier – FTIR

A técnica utilizada para um maior e mais completo conhecimento da composição da madeira *Pinus Radiata* é o FTIR. Na Figura 8, pode-se observar a conformação dos picos de acordo com a absorbância e assim estimar a possibilidade de presença de diversos grupos funcionais presentes na biomassa, o que pode ser associado aos diversos componentes presentes nesta. Baseado nos valores destes picos, de forma geral, a biomassa é constituída de anel aromático (3398), lignina (1685, 1578, 1435) e os componentes celulósicos (1374, 1166 e 1032).

Figura 8: Espectro na região do infravermelho madeira Pinus Radiata



Praticamente todas as análises de infravermelho em biomassas vegetais apresentam picos semelhantes, principalmente por conterem grandes proporções lignocelulósicas nas bandas entre 1400 e 1600, com a presença de anéis aromáticos em 3400, conforme verificou Calixto (2016) ao analisar FTIR em biomassas de feijão vagem, palha de milho e bagaço de cana-de-açúcar, com picos bastante semelhantes aos encontrados na biomassa de madeira Pinus Radiata.

Os picos existentes no comprimento de onda em 2919 cm⁻¹ são característicos do estiramento da ligação C-H, presentes em grupos metílicos e metilênicos, que são comuns em materiais lignocelulósicos de origem vegetal. Os picos localizados na região de 3400 cm⁻¹ podem ser atribuídos a vibrações de estiramento de grupos O-H, (ROVANI *et al.*, 2014). De acordo com Puziy *et al.*, (2007), os picos encontrados no comprimento de onda de 1700 cm⁻¹ correspondem ao estiramento C=O, indicativo de grupos carboxílicos. Em 1578 cm⁻¹ observaram-se picos característicos do alongamento da ligação C=C e C=O de grupos aromáticos, como o quinônico. Os picos encontrados entre 680 a 1120 são referentes às vibrações de deformação angular fora do plano de C-H do benzeno substituído. Os picos obtidos em 1435 cm⁻¹ correspondem a vibração nas ligações C-H e CH₂ com deformação no plano. De acordo com Guillarduci *et al.*, (2006), o pico em 1738 cm⁻¹ representa o estiramento de carbonila C=O, sugerindo a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou lactonas, ligados a grupos aromáticos. Os espectros de FTIR obtidos no ensaio, tiveram correspondência com o tipo de matéria prima de origem vegetal utilizada para

produção do adsorvente e com o processo de carbonização adotado neste estudo. Isso ficou evidenciado principalmente pela existência dos picos em 2919 cm^{-1} , característicos dos materiais lignocelulósicos presentes em vegetais como madeira *Pinus Radiata*, concordando com os resultados da Tabela 7. Também foram encontrados, picos, bandas ou estiramentos que sugerem a presença de grupos básicos, fenólicos ou carboxílicos, corroborando os dados que foram obtidos no método de Boehm para os grupos de superfície presentes. Isto pode ser evidenciado por meio das vibrações de estiramento de grupos O-H em 3398 cm^{-1} grupos básicos, do estiramento C=O em torno de 1685 cm^{-1} para grupos carboxílicos ou fenólicos, concordando os resultados da Tabela 12.

5.1.9 Determinação dos minerais encontrados nos carvões ativados da madeira *Pinus Radiata* através do equipamento (EDX)

Alguns elementos como, por exemplo, potássio, alumínio, silício, ferro, sódio e cálcio estão diretamente relacionados aos teores de cinzas presentes em uma amostra de carvão, (VASSILEV *et al.*, 1997).

Elementos como o Níquel, Enxofre, potássio e o zinco se apresentaram em porcentagens muito baixas. Além disso, a análise química qualitativa por EDX também identificou elementos como: potássio, silício, ferro e cálcio, concordando com a teoria de (VASSILEV *et al.*, 1997). A Tabela 13 mostra as porcentagens de cada elemento.

Tabela 13: Percentuais dos elementos encontrados no EDX em relação ao teor de cinzas: Cálcio (Ca), Silício (Si), Ferro (Fe), Potássio (K), Enxofre (S), Zinco (Zn), Níquel (Ni)

Carvões	Ca	Si	Fe	K	S	Zn	Ni
	%						
CA1	0,32	0,26	0,11	0,06	0,05	0,02	0,008
CA2	0,40	0,29	0,09	0,03	0,03	0,01	0,006
CA3	0,43	0,31	0,12	0,03	0,08	-	0,004
CA4	0,43	0,31	0,12	0,03	0,08	-	0,004
CA5	0,43	0,31	0,12	0,03	0,08	-	0,004
CA6	0,43	0,16	0,14	0,08	0,02	0,02	0,007
CA7	0,30	0,18	0,13	0,02	0,03	-	-

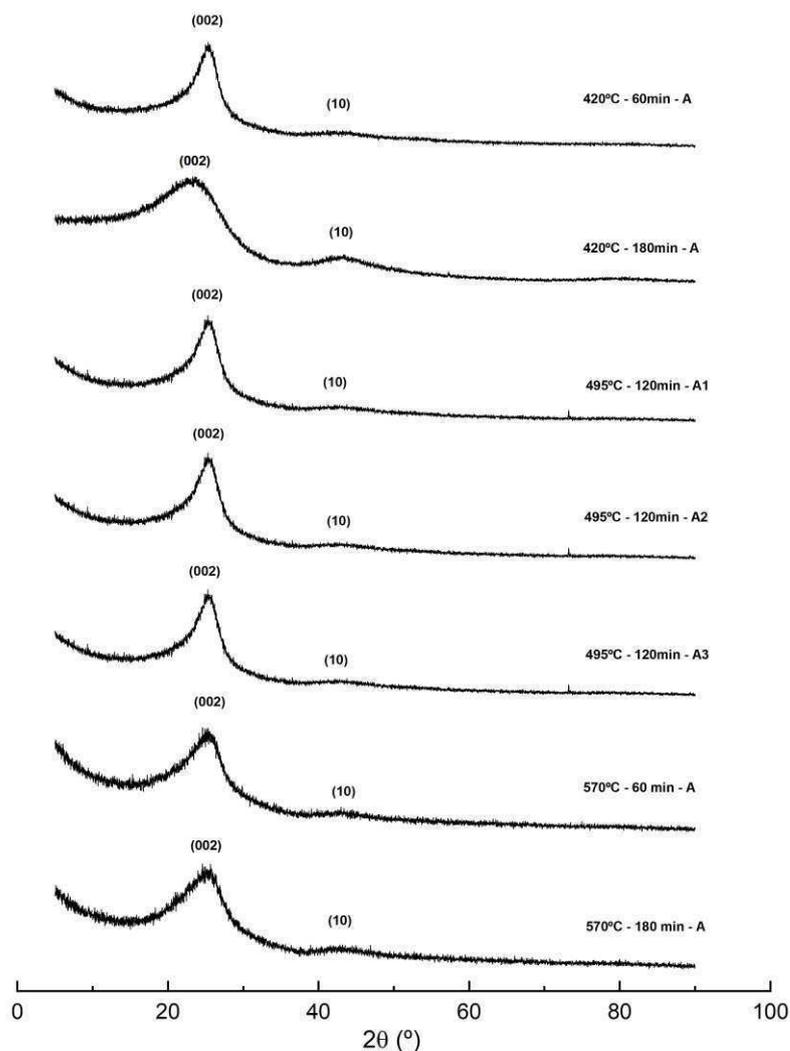
CP1	0,52	-	0,15	0,07	-	0,07	-
CP2	0,65	-	0,15	0,11	-	-	-
CP3	0,58	-	0,14	0,11	-	0,04	-
CP4	0,58	-	0,14	0,11	-	0,04	-
CP5	0,58	-	0,14	0,11	-	0,04	-
CP6	0,62	-	0,12	0,05	0,02	0,03	-
CP7	0,61	-	0,09	0,10	0,02	0,03	-

Em outros estudos foram detectadas presenças de Ca, Fe, Mn, Zn, Cu, S e outros componentes em carvões ativados obtidos de biomassa de babaçu, (TARASEVICH, 2001). Fe e Zn, (LIU *et al.*, 2007) em carvões ativados a partir de galhos de videira, evidenciando a existência de diversos elementos que estão naturalmente nas cinzas. Fato também encontrado na madeira *Pinus Radiata* como mostra a Tabela 13.

5.1.10 DRX das amostras de carvões ativados da madeira *Pinus Radiata*

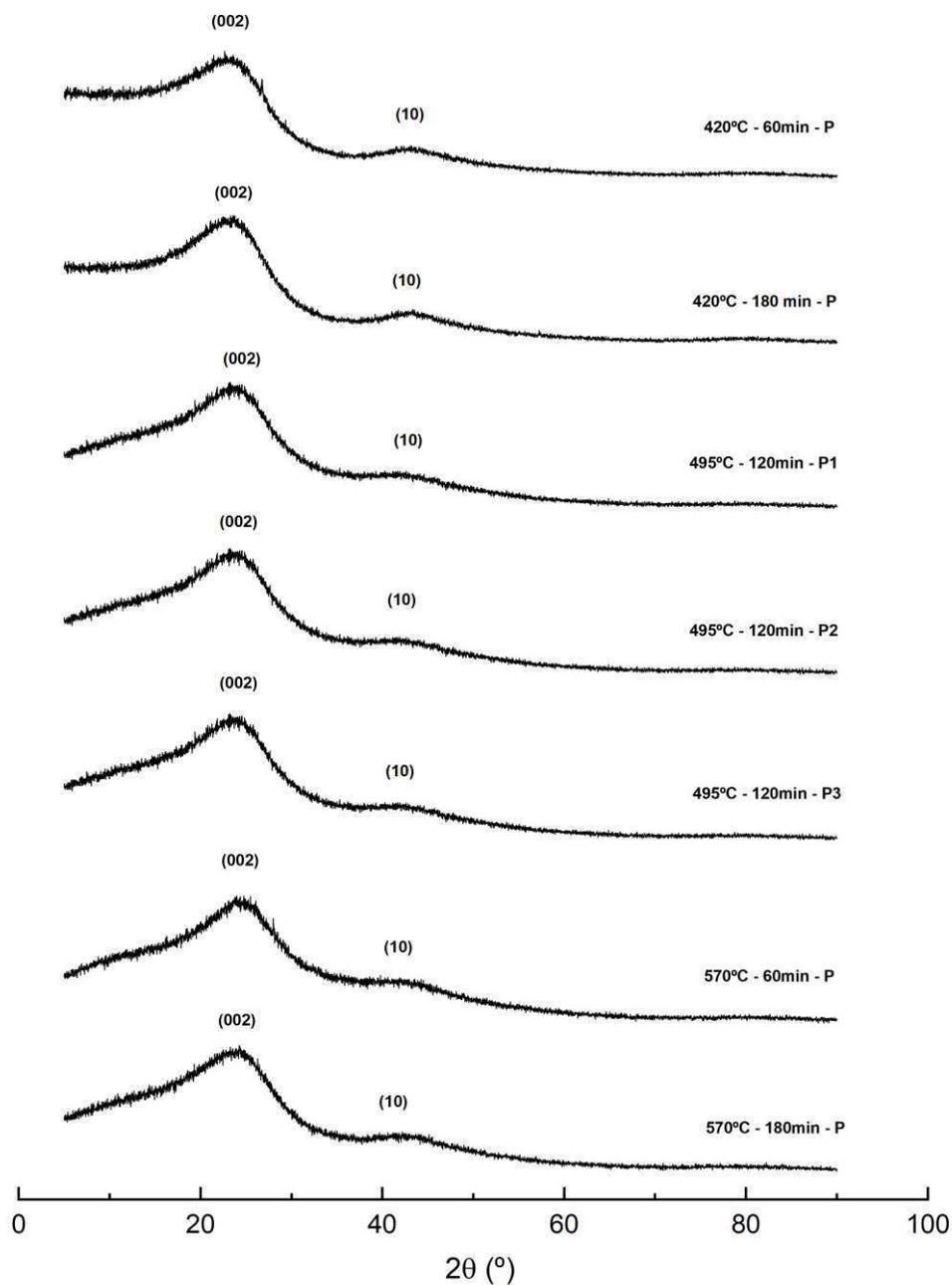
Os estudos de (FRANKLIN, 1951) mostram que a banda amorfa que aparece nos difratogramas de raios-X desses materiais carbonosos desordenados, aparentemente não cristalinos, são na verdade bandas difusas correspondendo a uma mistura das posições dos planos grafíticos (002), (100) e (110). Isto sugere, e este é o modelo mais aceito, que estes materiais são formados de pequenos planos localmente semelhantes ao grafite em estrutura, os quais são empacotados em grupos paralelos, mas não mutuamente orientados (BISCOE, 1942). Estes pequenos pacotes, chamados microcristalites, estão dispostos aleatoriamente no material carbonoso.

Figura 9: DRX das amostras de carvões ativados tipo A da madeira *Pinus Radiata* preparadas em diferentes temperatura e tempo, sob atmosfera inerte N₂.



No DRX para o precursor, Figura 9 e 10, são observadas linhas características da estrutura turbostrática (WARREN, 1941), materiais carbonosos não grafíticos, como compostos formados a partir dos microcristalites tipo grafite, neste trabalho o valor máximo está torno de $2\theta = 25^\circ$. Representados por picos bem alargados correspondendo as reflexões tridimensionais (002) e bidimensionais (10) (EMMERRICH, 1987; FRANKLIN, 1951; FREITAS, 2000). Os difratogramas das amostras (análise de DRX) estudadas não apresentaram picos de difração característicos de materiais cristalinos, e sim um padrão típico de um sólido amorfo (002). Ou seja, em nenhum carvão observou-se uma ordenação cristalina de longo alcance que caracterizaria um material cristalino.

Figura 10: DRX das amostras de carvões ativados tipo P da madeira *Pinus Radiata* preparadas em diferentes temperatura e tempo, sob atmosfera inerte N₂.



O deslocamento do pico (002) é indicação clara de uma alteração na distância interplanar (d_{002}) entre os planos aromáticos, demonstrando existir uma relação entre a elevação da temperatura de ativação e um distanciamento entre os planos nos microcristalites do tipo grafite. O alargamento da banda (002), que ocorre também à

medida que a temperatura aumenta, demonstra um decréscimo na dimensão perpendicular aos planos aromáticos dos cristalites (L_c) (YOSHIZAWA *et al.*, 2000; YOSHIZAWA *et al.*, 2002). Este fato é importante para comprovar que a lixiviação, efetuada após o tratamento térmico, foi eficiente para retirada dos resíduos cristalinos da ativação, proporcionando a desobstrução dos poros.

5.1.11 Área superficial BET, área superficial de Langmuir, volume de microporos.

Em relação às variáveis de áreas superficiais como a BET, área superficial de Langmuir, volume de microporos dos carvões ativados, podem ser visualizados na Tabela 14.

Tabela 14: Área superficial (S_{BET}), área superficial de Langmuir (LAG), volume de microporos (VM) do carvão ativado a partir da biomassa de madeira *Pinus Radiata*

Carvões	S_{BET}	LAG	VM
	m^2/g		Cm^3/g
CA1 420°C /60 min	188,93	254,47	0,07
CA2 570°C/60 min	53,81	72,48	0,02
CA3 420°C/180min	299,42	403,50	0,11
CA4 570°C/180min	42,30	56,97	0,01
CA5 495°C/120min	120,84	162,78	0,04
CA6 495°C/120min	121,08	163,09	0,04
CA7 495°C/120min	121,40	163,05	0,04
Média	135,40	182,33	0,05
±	±	±	±
Desvio padrão	30,50	41,16	0,01
CP1 420°C /60 min	702,33	946,50	0,27
CP2 570°C/60 min	199,87	268,80	0,08
CP3 420°C/180min	1011,58	1363,71	0,40
CP4 570°C/180min	256,97	346,91	0,10
CP5 495°C/120min	390,01	526,00	0,15
CP6 495°C/120min	389,76	525,66	0,15
CP7 495°C/120min	389,40	525,18	0,15
Média	477,13	643,25	0,18
±	±	±	±
Desvio padrão	99,44	134,05	0,05

A área superficial (S_{BET}) e área superficial de Langmuir (LAG) variou de 42,30 m^2/g a 299,42 m^2/g e 56,97 m^2/g a 403,50 m^2/g para os carvões do tipo A e variou de 199,87 m^2/g a 1011,58 m^2/g e 268,80 m^2/g a 1363,71 m^2/g para os carvões do tipo P. Estas áreas superficiais são resultantes da aplicação de modelos matemáticos de isotermas de adsorção e dessorção de gases à pressão de equilíbrio (P/P_0) que foram formuladas inicialmente por Langmuir, sendo o primeiro modelo teórico, que é conhecido como modelo de monocamada e a derivação de Brunauer, Emmet e Teller – BET, chamada de modelo de multicamadas. Vários estudos utilizam estes dois parâmetros como fundamentais para a avaliação das características de carvões ativados, pois quanto maiores os seus valores, possivelmente são maiores as taxas de adsorção, como, por exemplo, um estudo utilizando também biomassa de caroços de cajá com hidróxido de potássio, (FIUZA *et al.*, 2015), que mencionaram área BET de 246 m^2/g para hidróxido de potássio, 392 m^2/g para ácido nítrico e 510 m^2/g para ácido fosfórico. Entretanto, em outro estudo com caule de hibisco, (OLIVEIRA *et al.* 2017), foram mencionados área BET que variaram de 703,20 m^2/g a 1154 m^2/g . De forma geral, os valores mencionados na literatura variam de 250 m^2/g a 1500 m^2/g , (ERDEM *et al.*, 2016), estando este estudo com valores numa escala de média a alta área superficial.

Em trabalho pioneiro, (NGUYEN e DO, 1995) produziram o carvão ativado a partir do endocarpo da noz de macadâmia, empregando o método da ativação química, KOH o agente ativante, os resultados estão na Tabela 15:

Tabela 15: Percentagem de perda de material, área superficial e volume de microporo do carvão ativado a partir do endocarpo da noz de macadâmia (NGUYEN; DO, 1995).

Amostra	Tempo [min]	SBET [m^2/g]	Vmic [cm^3/g]
C0	0	230	0,09
C1	120	506	0,20
C2	250	655	0,26
C3	360	745	0,33
C4	480	802	0,30

Onde: S_{BET} = Área superficial BET V_{mic} = Volume de microporo

Fonte: Adaptação de (NGUYEN E DO, 1995)

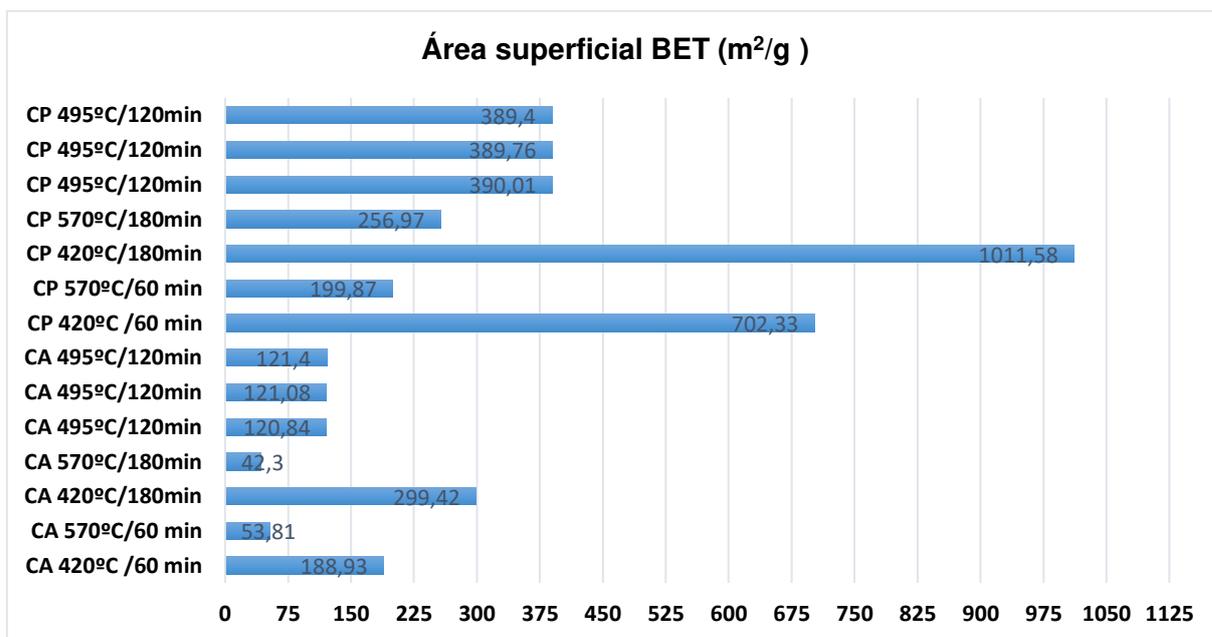
Dessa forma, de acordo com os experimentos apresentados na Tabela 15, (NGUYEN e DO, 1995) observaram que a ativação com KOH, o aumento da área superficial (BET) e proporcionando para o volume do microporo. Sabe-se que para se ter um bom carvão ativado é necessário que seus poros sejam uniformes, que tenha um volume de microporo grande e um tamanho de poro pequeno (PELEKANI e SNOEYINK, 2000). Valores semelhante a esse trabalho de acordo com a Tabela 14.

Conforme os dados obtidos e apresentados na Tabela 14, temos que para ambos os materiais ocorreram o desenvolvimento do volume de microporos, da área superficial específica aumentaram de acordo com o grau de aquecimento até a temperatura de 420 °C por 180 minutos, após essa temperatura e esse tempo para ambos carvões ocorreu um decaimento. De forma análoga a carbonização, o método de impregnação antecedendo a carbonização apresentou resultados inferiores aquele onde a impregnação ocorreu com o material já carbonizado. Os materiais que apresentaram os melhores valores, em ambas as amostras, foram aqueles impregnados com hidróxido de sódio na proporção de 1:1 (massa de hidróxido de sódio por massa de carvão).

5.1.12 Determinação da superfície específica.

Os materiais que foram submetidos ao tratamento prévio e após diferentes tratamentos foram submetidos à análise da área superficial pelo método BET. Os seguintes resultados foram obtidos, Figura 11.

Figura 11: Efeito das condições de carbonização (temperatura e tempo) sobre a área superficial BET, para os materiais estudados.



De acordo com valores da Figura 11, os tratamentos que apresentaram melhores resultados em termos de área superficial BET, em ambos os materiais (Carvões do tipo A e P), foram àqueles submetidos a 420 °C por 180 minutos sob atmosfera de nitrogênio. Condições de temperatura “pré-definida” através da análise termogravimétrica (Figuras 6 e 7) onde se interpreta um máximo de perda de massa a temperatura próxima de 575 °C.

5.1.13 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Na Figura 12, pode ser visualizada, a ampliação de 1000x da estrutura da madeira *Pinus Radiata* in-natura, não apresentando poros em sua estrutura, mas com ativação química e carbonização da madeira *Pinus Radiata*, ocorreu uma formação de grande quantidade e variabilidade de poros, nos permitem conhecer visualmente os arranjos microestruturais como mostra a ampliação de 1000x do carvão ativado Tipo P 420°C /180 min da madeira *Pinus Radiata*, Figura 13. Pode ser observada a presença de poros de diferentes tamanhos, mas que de forma geral são homogêneos, sendo as conformações estruturais, nas mais variadas formas.

Isso evidencia como os fatores experimentais realizados nesse trabalho influenciam na abertura e estrutura dos microporos. O que corrobora com os dados de áreas superficiais, área superficial de Lagmuir e volume dos poros Tabela 14, visto que essas características são importantes para o processo de adsorção com carvão ativado.

Micrografias utilizando o MEV são essenciais para estudos de caracterização de materiais, pois permitem conhecer visualmente os arranjos microestruturais, sendo possível ampliar em alta definição a estrutura do material analisado, (LINHARES, 2016). Alguns materiais naturalmente já apresentam grande quantidade de poros, como é o caso de Almeida et al. (2016), que verificou no MEV de cana-de-açúcar a presença de diversos macroporos naturais, com áreas superficiais bem pequenas.

Figura 12: Micrografia da madeira Pinus Radiata in-natura com ampliação de 1000x.

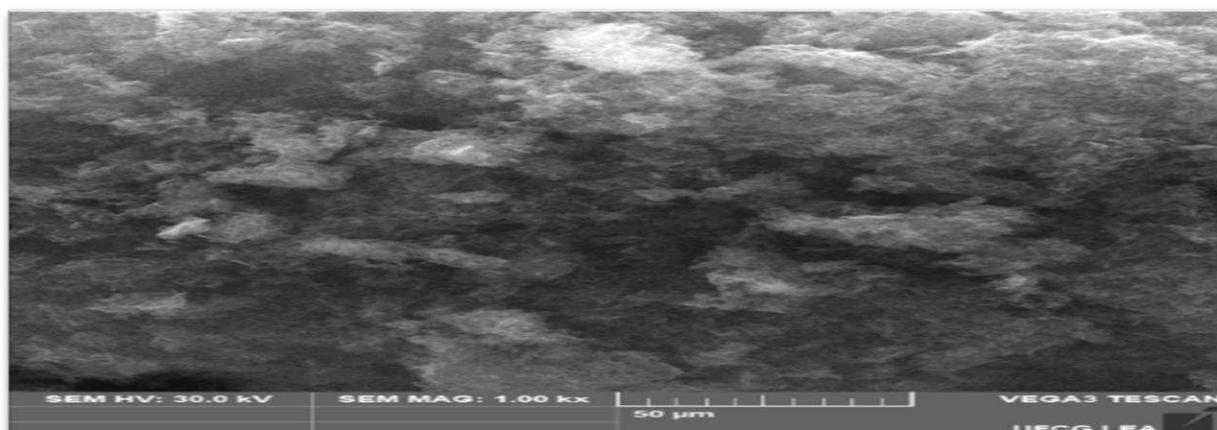
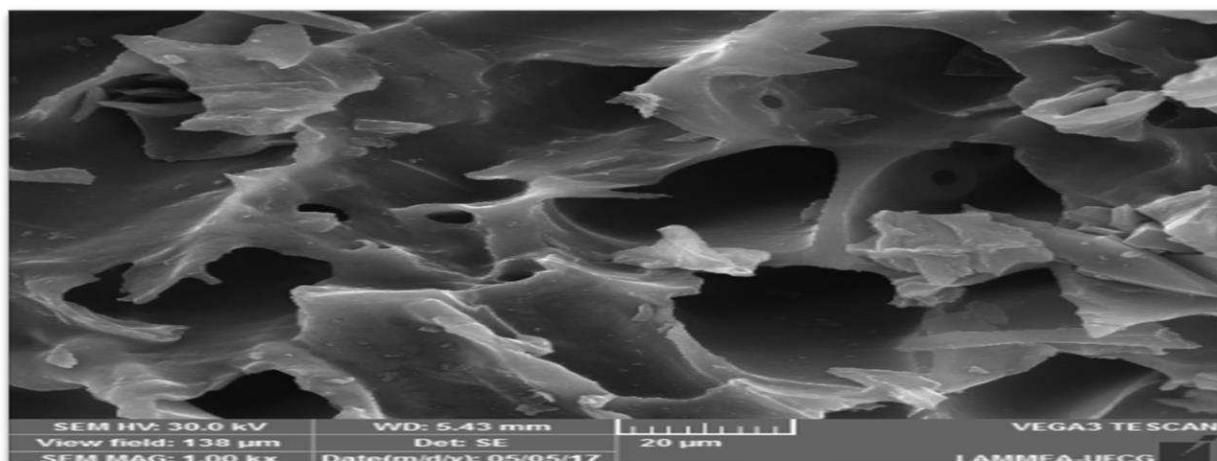


Figura 13: Micrografia do carvão ativado Tipo P 420°C /180 min da madeira Pinus Radiata



5.1.14 Adsorção de Azul de Metileno – Avaliação estatística.

Observa-se nas Tabelas 16 e 17, a adsorção de Azul de Metileno para as matrizes estatísticas de obtenção dos carvões obtidos pelos métodos A e P, respectivamente.

Tabela 16: Matriz de planejamento para a obtenção do teor de mesoporo para os carvões A com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.

Experimento	T°C	Tempo (min)	Adsorção Azul de Metileno (mg.g ⁻¹)
1	-1(420)	-1 (60)	9,83
2	+1(570)	-1(60)	2,52
3	-1(420)	+1(180)	58,70
4	+1(570)	+1(180)	2,90
5	0(495)	0(120)	5,10
6	0(495)	0(120)	5,11
7	0(495)	0(120)	5,09

Tabela 17: Matriz de planejamento para a obtenção do teor de mesoporo para os carvões P com suas respectivas variáveis independentes e seus níveis reais e codificados.

Experimento	T°C	Tempo (min)	Adsorção Azul de Metileno (mg.g ⁻¹)
1	-1(420)	-1 (60)	157,90
2	+1(570)	-1(60)	41,30
3	-1(420)	+1(180)	154,98
4	+1(570)	+1(180)	44,60
5	0(495)	0(120)	80,50
6	0(495)	0(120)	82,30
7	0(495)	0(120)	83,10

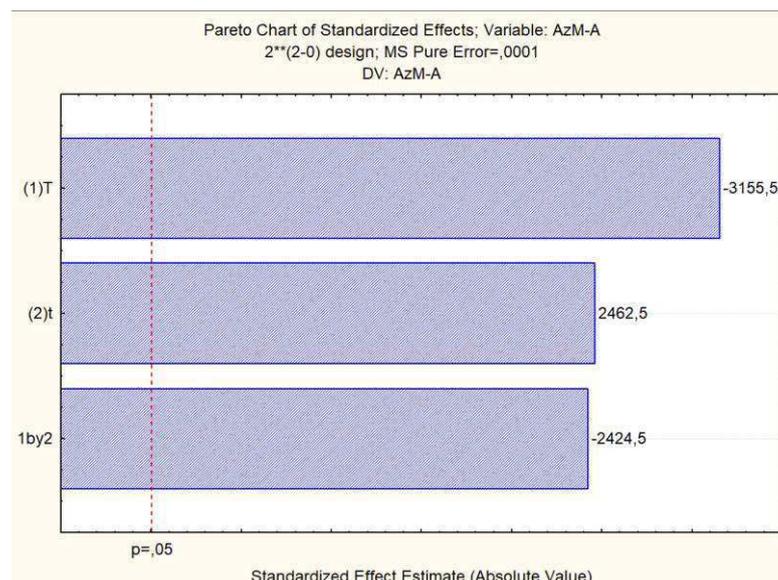
Após o tratamento estatístico dos dados, pode-se observar que todas as variáveis principais e as suas interações para a remoção de azul de metileno.

Para o tratamento A, pode-se observar na Tabela de ANOVA (Tabela 18) que todos os efeitos principais e a interação foram significativos para a produção de mesoporos responsáveis pelo efeito de adsorção de azul de metileno e por conseguinte pela capacidade adsortiva dos carvões obtidos. Observa-se também que o melhor ajuste seria considerando os termos quadráticos.

Tabela 18: Tabela de ANOVA para o tratamento estatístico da matriz de obtenção dos carvões A.

ANOVA; Var.:AzM-A; R-sqr=,87696; Adj:,75393 (Design A e P) 2**(2-0) design; MS Pure Error=,0001 DV: AzM-A					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)T	995,718	1	995,7180	9957180	0,000000
(2)t	606,391	1	606,3906	6063906	0,000000
1 by 2	587,820	1	587,8200	5878200	0,000000
Lack of Fit	307,243	1	307,2431	3072431	0,000000
Pure Error	0,000	2	0,0001		
Total SS	2497,172	6			

Figura 14: Diagrama de Pareto para os efeitos principais e interações para a obtenção dos carvões A.



No Diagrama de Pareto (Figura 14), pode-se observar que o efeito que se apresentou mais significativo, em um nível de confiança de 95%, foi a temperatura. Um aumento dessa variável provoca uma diminuição significativa na capacidade de adsorção do carvão. A variável tempo também apresentou um efeito significativo sobre a adsorção, porém no intervalo estudado, um aumento dessa variável provoca

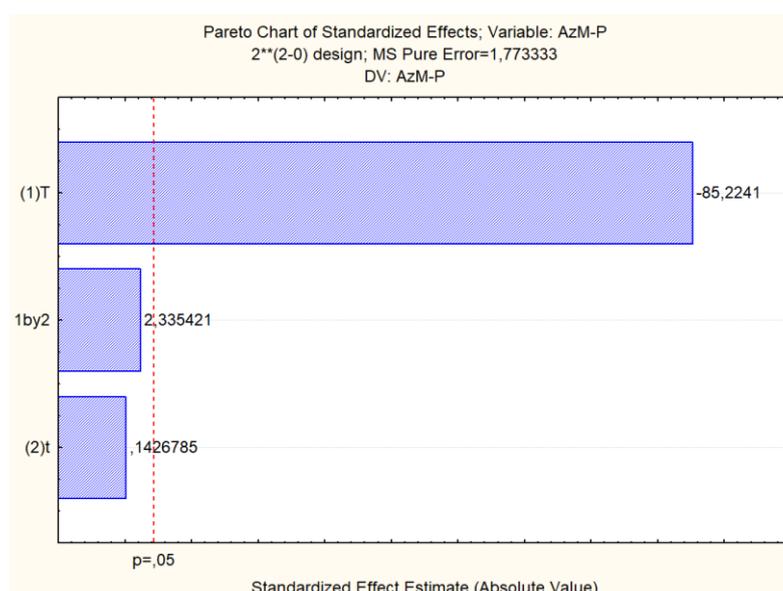
um aumento na capacidade adsorptiva do carvão. Observa-se um efeito semelhante ao da temperatura para a interação entre os dois efeitos.

Para o tratamento P, pode-se observar na Tabela de ANOVA (Tabela 19) que somente o efeito principal foi significativo para o efeito de adsorção de azul de metileno e, por conseguinte, pela capacidade adsorptiva dos carvões obtidos. A variável tempo e a interação dos efeitos principais não tiveram influência significativa, no nível e no intervalo estudado, na capacidade adsorptiva do carvão produzido. Observa-se também que o melhor ajuste seria considerando os termos quadráticos.

Tabela 19: Tabela de ANOVA para o tratamento estatístico da matriz de obtenção dos carvões P.

ANOVA; Var.:AzM-P; R-sqr=,95962; Adj:,91925 (Design A e P) 2**(2-0) design; MS Pure Error=1,773333 DV: AzM-P					
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)T	12879,98	1	12879,98	7263,147	0,000138
(2)t	0,04	1	0,04	0,020	0,899621
1 by 2	9,67	1	9,67	5,454	0,144609
Lack of Fit	538,79	1	538,79	303,829	0,003275
Pure Error	3,55	2	1,77		
Total SS	13432,02	6			

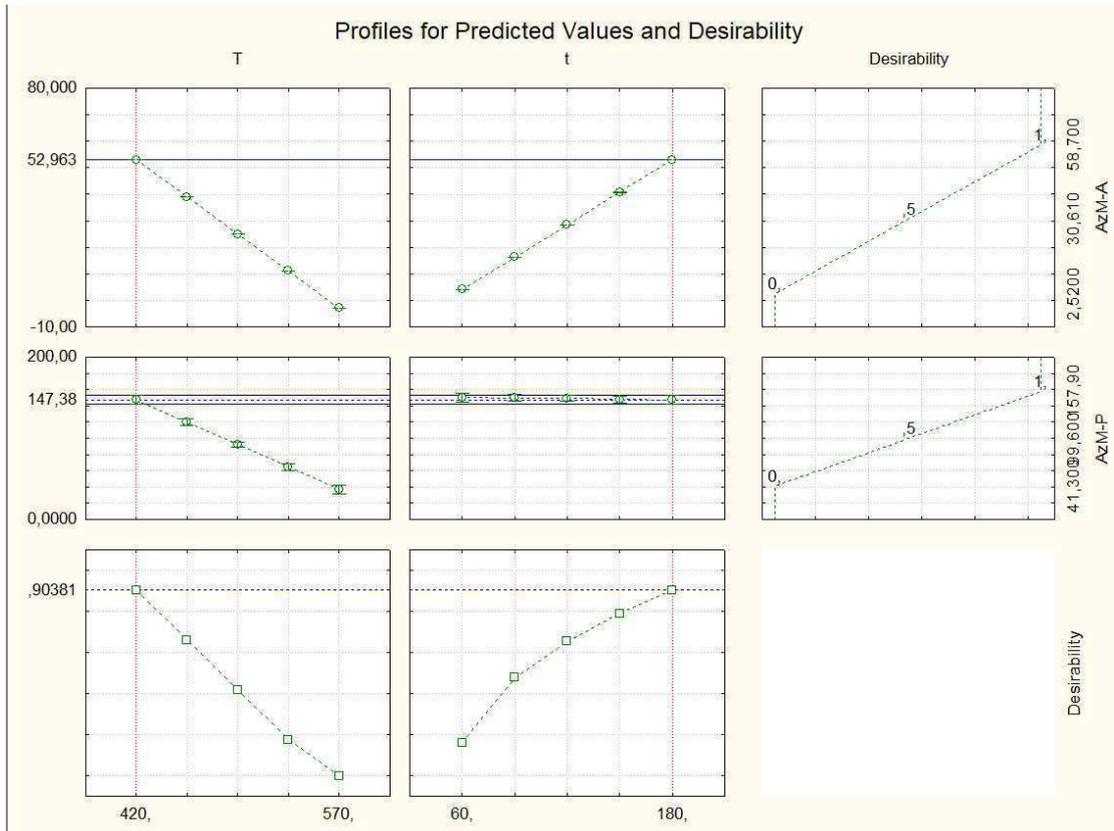
Figura 15: Diagrama de Pareto para os efeitos principais e interações para a obtenção dos carvões P.



Pelo Diagrama de Pareto (Figura 15), pode-se observar que o único efeito que se apresentou significativo, em um nível de confiança e no intervalo estudado, foi a

temperatura. Um aumento dessa variável provoca uma diminuição significativa na capacidade de adsorção do carvão. A variável tempo e a interação entre os efeitos principais não apresentaram um efeito significativo sobre a adsorção no intervalo estudado.

Figura 16: Gráficos de Desejabilidade para os efeitos principais para a capacidade de adsorção dos carvões A e B.



Pelos gráficos de desejabilidade (Desirability) para ambas as matrizes A e P, pode-se observar que as absorvidades máximas estão na temperatura de 420°C e em um tempo de 180 minutos, e assim pode-se concluir que o melhor resultado para adsorção foi o carvão CP 420 °C por 180 minutos, e esse carvão será o utilizado em todas as etapas desse trabalho.

5.2 Carvão como adsorvente de fenol

5.2.1 Determinar propriedades do carvão como adsorvente de fenol

O valor do comprimento de onda para o fenol e a sua curva de calibração são mostrados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 17: Comprimento de onda do fenol no espectrofotômetro

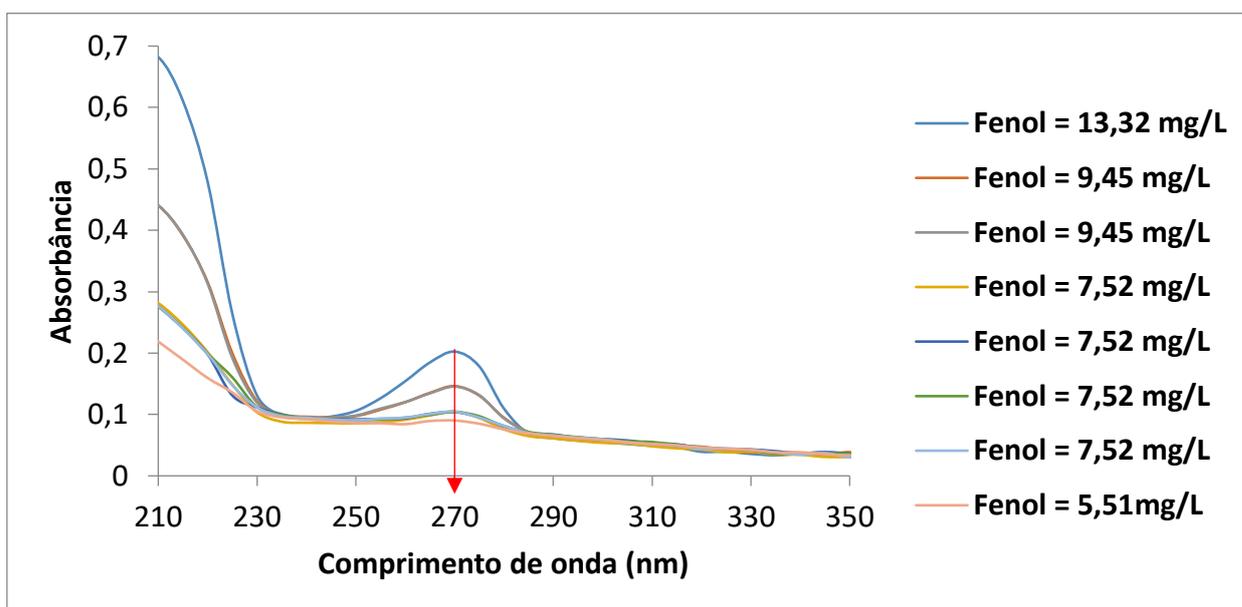
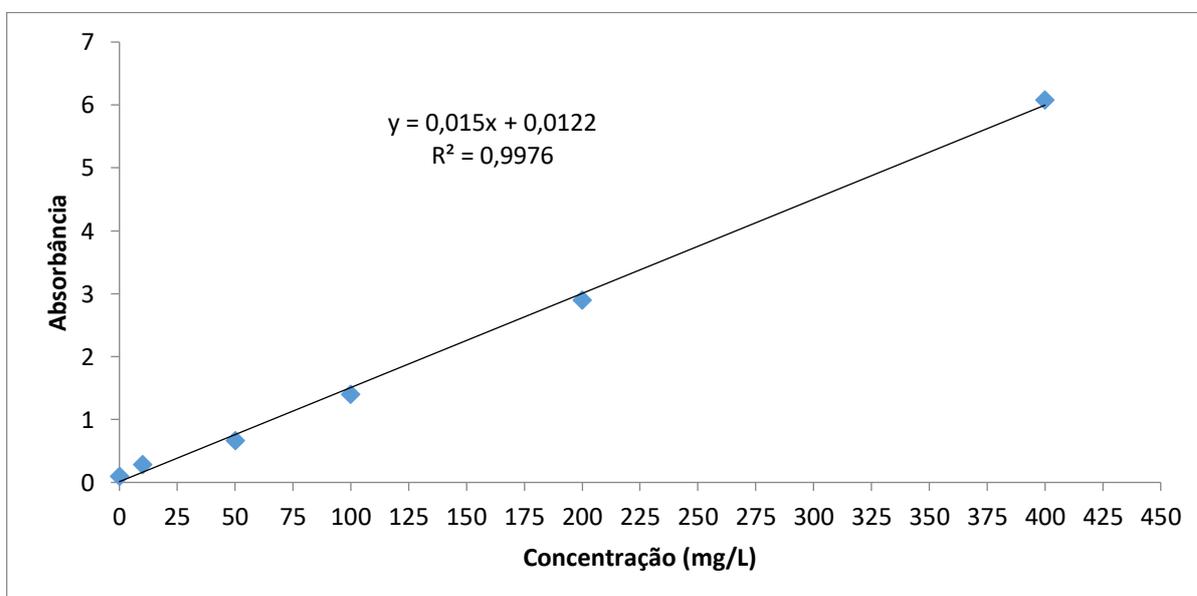


Figura 18: Curva de calibração para o fenol

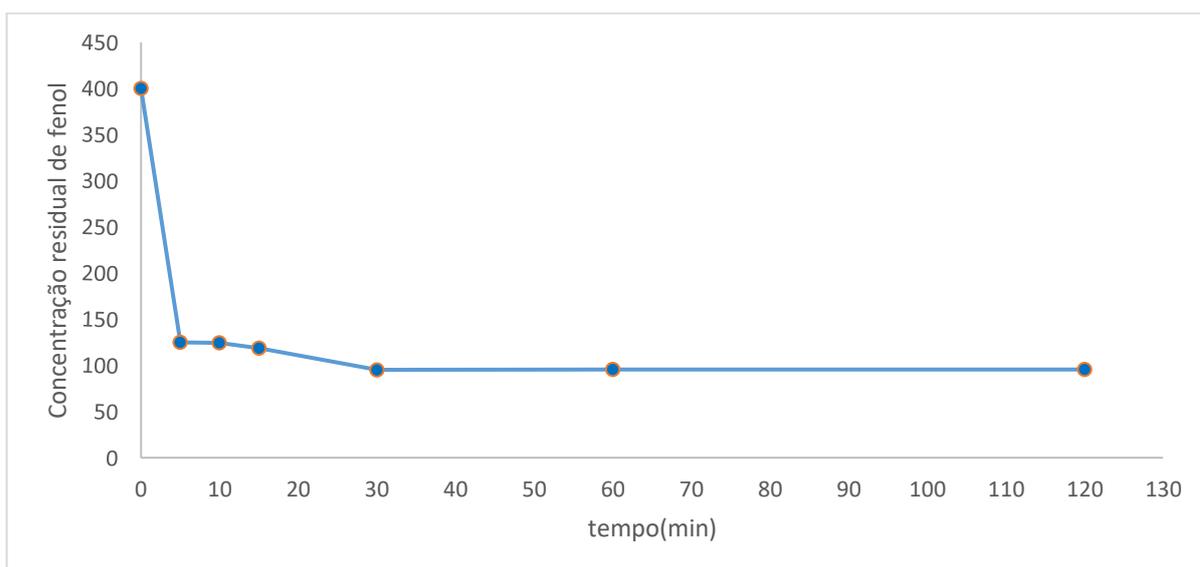


As curvas de calibração foram construídas com concentrações de no máximo 400 mg L⁻¹, pois acima destes valores os pontos obtidos apresentavam um desvio de comportamento dificultando a leitura das concentrações de DQO, conforme conforme Skoog (2006).

5.2.2 Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado da madeira Pinus Radiata

O experimento realizado foi o cinético com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida, o carvão ativado escolhido para trabalhar neste trabalho foi o carvão ativado CP 420 °C por 180 minutos, visto que teve os melhores resultados experimentais das propriedades físicas e químicas presentes do carvão ativado da madeira Pinus Radiata. A Figura 19 mostra o resultado obtido para cada tempo.

Figura 19: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado



A adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas dos fenóis já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes, (SRIVASTAVA *et al.*, 2009).

Já em relação a concentração de fenol da Resolução 430/2011 do Conama, Brasil (2011), nos diz que a concentração máxima de fenol aceitável é de 0,5 mg/L, mesmo tendo uma remoção de 76,17% de fenol, ainda temos uma concentração acima do limite do Conama, de 95,3 mg/L, como observamos na Figura 19, lembrando que foi trabalhado com uma concentração alta de fenol 400 mg/L, com uma baixa massa de carvão ativado de 0,1g.

(VIEIRA *et al.*, 2009) utilizou como adsorvente, o epicarpo do coco babaçu para remover os corantes têxteis Azul Remazol R160, Rubi S2G, Vermelho Remazol 5R, Violeta Remazol 5R e Indanthrene Olive Green, em soluções aquosas. A matriz carbonácea foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho, potencial de carga zero, área de superfície, volume de poros. Nesse trabalho, os autores verificaram que a biomassa do epicarpo do coco babaçu continha grupos de superfícies básicos e carboxílicos, favorecendo a adsorção dos corantes testados. Nesse estudo ele também investigou os efeitos do tempo de contato e as concentrações na adsorção dos corantes têxteis, e observaram que o melhor tempo de remoção para os corantes foram de 30, 40 e 60 minutos tiveram os melhores resultados. Já no carvão da madeira *Pinus Radiata* deste trabalho, ocorreu uma significativa adsorção nos primeiros 5 minutos até o equilíbrio de 30 minutos, seguindo as mesmas caracterizações.

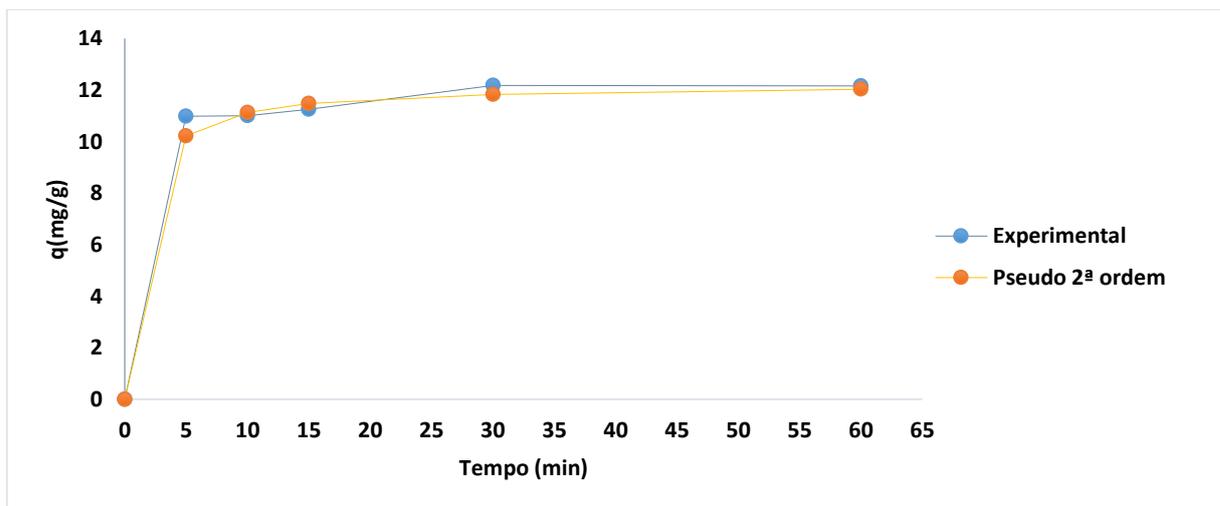
A Tabela 20 mostra os valores dos parâmetros dos modelos utilizados na modelagem dos dados cinéticos de adsorção.

Tabela 20: Constantes dos modelos cinéticos 1ª ordem, 2ª ordem, Intra-partícula para o carvão ativado com fenol

Composto	Modelo	Constantes	R ²
Carvão Ativado	1ª ordem	K _p = 0,0923	0,7605
	2ª ordem	K _s = 0,8178	0,996
	Intra-partícula	K _{id} = 0,2561	0,834

K_p: min⁻¹; K_s: g / mg.min; K_{id}: mg / g.min^{-1/2}

Figura 20: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado com Fenol



Avaliando os valores obtidos para o Carvão ativado, o valor que apresentou o maior R^2 foi o modelo de pseudo–segunda ordem, verificando que a adsorção é limitada pela difusão nos poros. Srivastava et al. (2009) verificaram que a cinética de adsorção do fenol sobre carvão ativado comercial e preparado foram melhores representados pelo modelo de pseudo 2ª ordem, como podemos observar na Tabela 21

Tabela 21: Valores dos parâmetros dos modelos cinéticos no trabalho de Srivastava et.al (2009).

Modelo Valores dos parâmetros e R^2		
Pseudo 2ª ordem	$K_S = 0,0370 \text{ g / mg.min}^{-1}$	$R^2 = 0,9999$
Intrapartícula	$k_{id} = 0,45137 \text{ mg/g.min}^{-1/2}$	$R^2 = 0,9902$

K_S : g / mg.min; k_{id} : mg / g.min^{-1/2}

Fonte: (SRIVASTAVA et al., 2009)

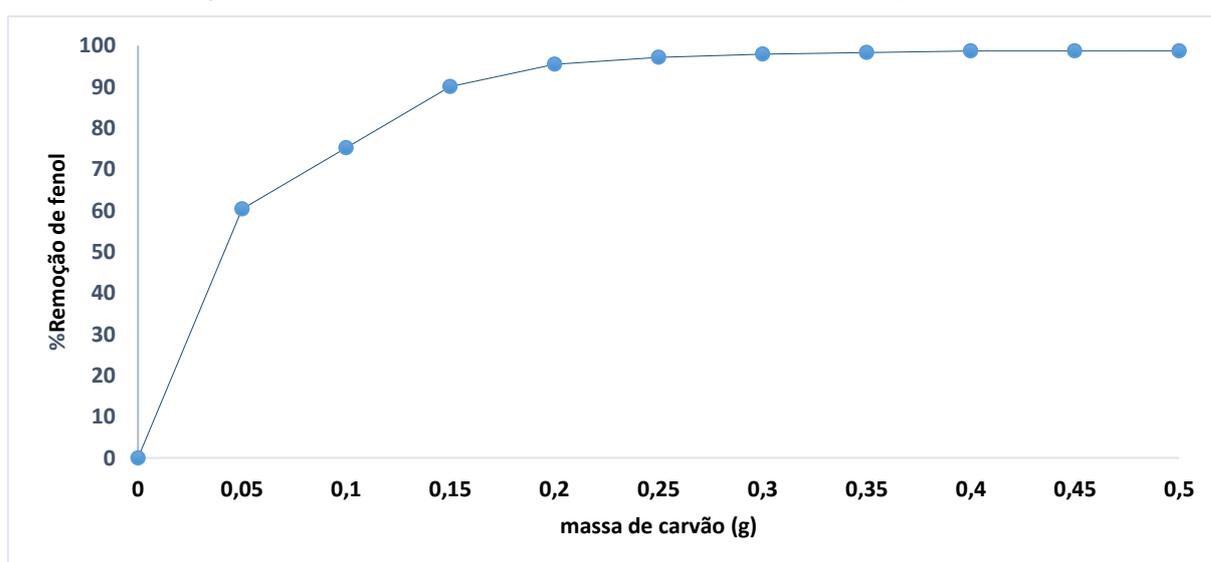
A Figura 20 mostra os valores da quantidade adsorvida (q_e) obtidos experimentalmente para cada composto, comparando com valores obtidos pelo modelo pseudo 2ª ordem. Entretanto, para o carvão ativado com fenol neste trabalho, o modelo experimental apresenta uma pequena discrepância entre os instantes 0 a 5 minutos. Estas discrepâncias podem estar relacionadas com interações entre as

moléculas, (SRIVASTAVA *et al.*, 2009). A partir de 5 minutos todos os valores descrevem bem os dados experimentais.

5.2.3 Influência da massa do carvão ativado na remoção de fenol

A Figura 21 mostra a influência das massas de carvão na quantidade do fenol adsorvido empregado neste trabalho.

Figura 21: Efeito da massa de carvão ativado na remoção de fenol

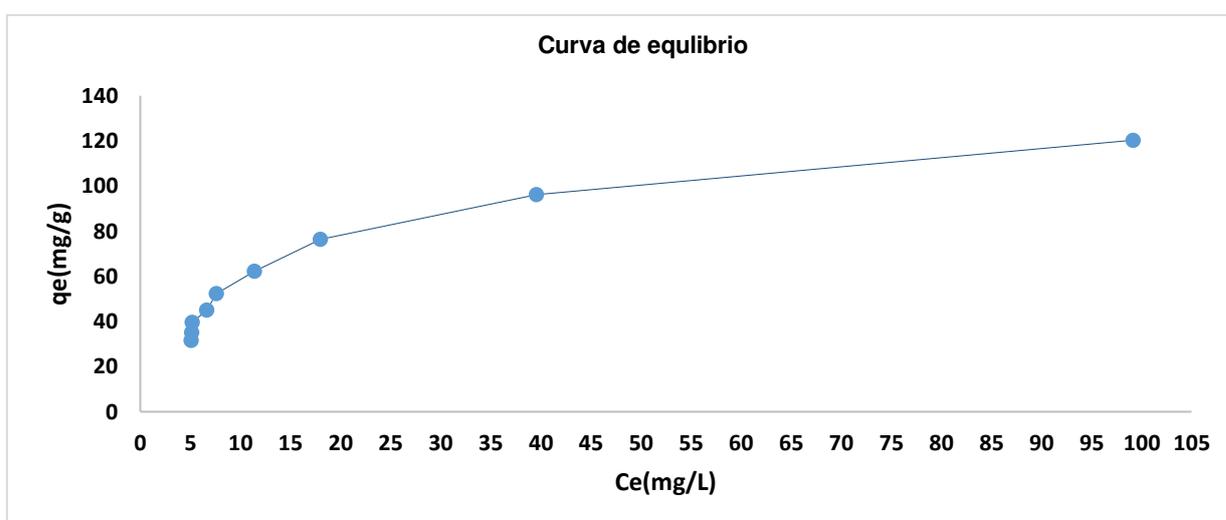


As Figura 21 mostra que, no equilíbrio a porcentagem removida de 98% é constante partir da massa de 0,3 g de carvão ativado, retendo no equilíbrio uma massa de fenol 392,0 mg, de uma concentração inicial de 400mg/L. Este efeito ocorre, pois depois de uma determinada quantidade de massa de carvão, é obtido o equilíbrio entre as fases líquida e sólida do composto, ou seja, não haverá mais remoção do composto mesmo aumentando a dosagem de carvão. Enquanto que, diminuindo a massa de carvão, a porcentagem removida cai drasticamente, pois há saturação na superfície do sólido e fortes interações entre os compostos impedindo a adsorção do adsorbato. Ozkaya (2005) verificou que é possível remover 90% de fenol com 0,3 g de carvão ativado comercial. Srivastava et al. (2009) verificaram que acima de 0,4 g de carvão ativado comercial a porcentagem removida de fenol foi praticamente constante e na faixa de 80%. Valores próximos ao encontrado com carvão ativado da madeira *Pinus Radiata* que foi uma remoção de 98%.

5.2.4 Equilíbrio de adsorção

A construção das isotermas de adsorção é de fundamental importância para a escolha de um determinado adsorvente na remoção de certos compostos, e que são obtidas através dos dados experimentais de equilíbrio (concentração de equilíbrio (C_e) e a quantidade adsorvida por massa de carvão (q_e)). Ou seja, para cada massa de carvão avaliada no teste anterior, foi obtido um valor da concentração residual (C_e), e através da equação (40), obtendo o valor de q_e correspondente. A curva de equilíbrio para cada composto investigado é mostrada na Figura 22.

Figura 22: Curva de equilíbrio do carvão ativado com fenol



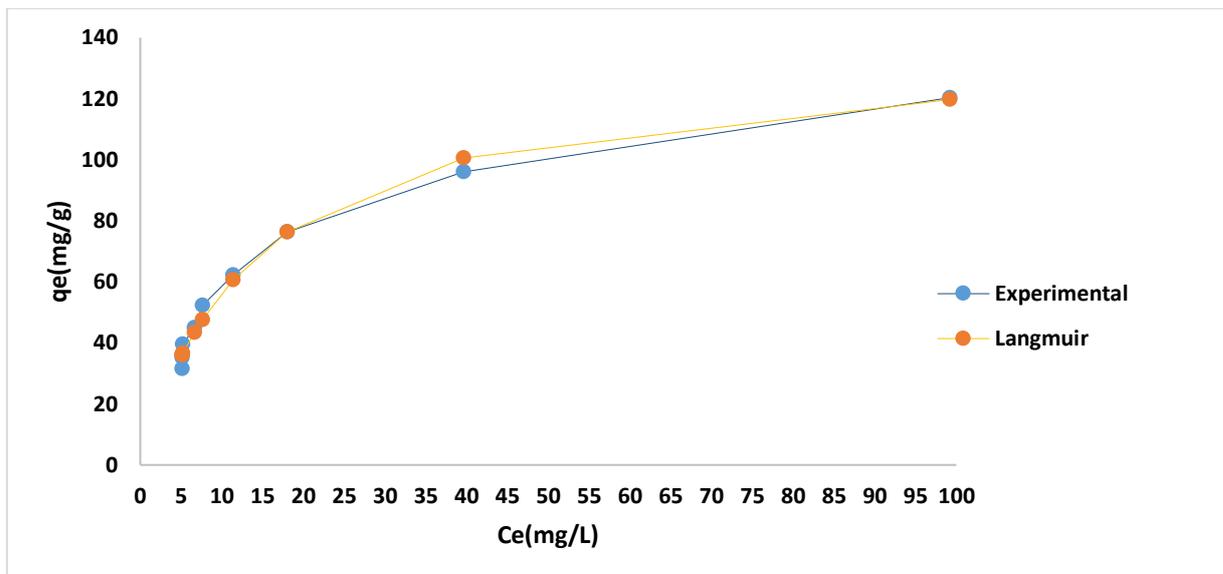
Com os dados experimentais apresentados mostrados na Figura 22 é possível comparar as isotermas de adsorção mostradas com os tipos encontradas na literatura item 3.8.2, Figura 2. Os valores de cada parâmetro, são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: constantes das isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich para o carvão ativado com fenol

Composto	Isotermas	Constantes
Carvão Ativado +	Langmuir	$Q_0 = 136,98$
		$R^2 = 0,9973$
Fenol	Freundlich	$K_f = 1,8210$
		$n = 0,1033$ $R^2 = 0,9906$

K_f : mg.g^{-1} ; n : adimensional; Q_0 : L.mg^{-1} ; k_L : L.g^{-1}

Figura 23: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado com fenol



O modelo de Langmuir apresentou os melhores resultados por ser um modelo que apresenta pressupostos, como: Existe um número definido de sítios, a adsorção ocorre em uma monocamada, cada sitio pode comportar apenas uma molécula adsorvida, os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem uma com as outras, Figura 23. Este modelo também apresentou bons resultados nos trabalhos de Srivastava *et al.*, (2009) e em Özkaya (2005).

Azaharul Islam et al. (2017) pesquisaram um carvão ativado mesoporoso preparado com resíduos de casca de coco. O modelo da isoterma de Langmuir melhor se adequou aos dados experimentais, com capacidade máxima de adsorção monocamada de 200 mg. g⁻¹, valor acima do carvão ativado utilizado nesse trabalho que foi 154,98 mg.g⁻¹.

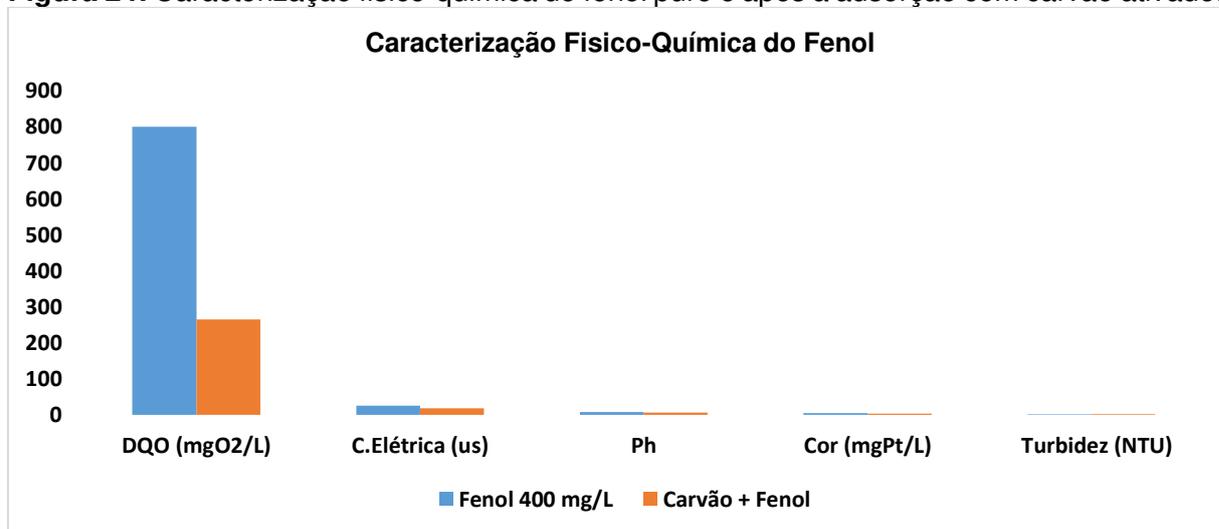
5.2.5 Caracterização do efluente artificial de fenol após adsorção com carvão ativado madeira Pinus Radiata.

Como podemos observar na Figura 24, o tratamento foi eficiente na remoção de carga orgânica, tendo uma eficiência de remoção de DQO 66,83 % no tempo de equilíbrio 30 minutos, de um DQO = 800,24 mg O₂/L, reduziu para DQO = 265,43 mg O₂/L. Há também uma diminuição, não tão significativa, de cor de 5 mgPt/L para 3 mgPt/L, condutividade elétrica de 25,2 us para 18,2 us, pH de 7,2 para 7,0. Já em

relação a turbidez ocorreu um aumento, irrelevante, de 1,09 NTU fenol puro para 1,80 NTU após a adição do carvão ativado, devido ao aumento dos sólidos suspensos em solução.

Olafadehan et al. (2012) avaliaram a eficácia do carvão ativado granular e em pó produzidos a partir da casca de coco para remoção de DQO no efluente de uma indústria cervejeira. Os efeitos de variáveis de processo da produção do carvão ativado, tais como temperatura de carbonização, duração de carbonização e granulometria foram investigados na remoção do parâmetro DQO. Os resultados mostraram que a dosagem de 15g/100mL desse carvão ativado de casca de coco atingiu 98% de remoção de DQO no efluente de cervejaria, valor de remoção de DQO acima do encontrado na adsorção com carvão ativado da madeira *Pinus Radiata* que foi de 66,83%.

Figura 24: Caracterização físico-química do fenol puro e após a adsorção com carvão ativado.



O padrão de lançamento de efluentes da Resolução 357/2005 do Conama, Brasil (2005), determina que o valor limite para cor verdadeira, para águas doces classes 2 e 3 é Cor 75 mgPt/L e Turbidez 5,0 NTU. Todos os resultados dessa parte do trabalho se enquadram nessas especificações.

5.3 Degradação Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV para o fenol – Avaliação estatística.

Tabela 23: Matriz com valores codificados em relação taxa de remoção de DQO

Exp	Conc Fenol	%reagFenton	tempo	Fen-Natural (%)	Fen-artificial (%)
1	-1	-1	-1	1,34	1,46
2	+1	-1	-1	0,6	0,9
3	-1	+1	-1	59,87	62,46
4	+1	+1	-1	46,8	53,59
5	-1	-1	+1	0,69	1,57
6	+1	-1	+1	1,86	2,1
7	-1	+1	+1	83,39	86,30
8	+1	+1	+1	52,61	55,74
9	0	0	0	25,40	31,83
10	0	0	0	25,36	31,85
11	0	0	0	24,98	31,84

Tabela 24: Matriz com os valores reais em relação taxa de remoção de DQO

Exp	Conc Fenol	%reagFenton	tempo	Fen-Natural (%)	Fen-artificial (%)
1	10	10	15	1,34	1,46
2	400	10	15	0,6	0,9
3	10	100	15	59,87	62,46
4	400	100	15	46,8	53,59
5	10	10	180	0,69	1,57
6	400	10	180	1,86	2,1
7	10	100	180	83,39	86,30
8	400	100	180	52,61	55,74
9	205	50	97,5	25,40	31,83
10	205	50	97,5	25,36	31,85
11	205	50	97,5	24,98	31,84

Após o tratamento estatístico dos dados, pode-se observar que todas as variáveis principais e as suas interações foram significativas para a remoção de orgânicos e de produtos oxidáveis (DQO) (Tabelas 25 e 26), nas faixas de variáveis independentes consideradas. Pode-se observar, também pelas tabelas de ANOVA, que a falta de ajuste foi significativa indicando que o ajuste foge da linearidade no intervalo de tratamento escolhido para as três variáveis num nível de confiança de 95%. Para ambos os processos analisados pode-se observar que um aumento na concentração de fenol no efluente terá uma influência estatisticamente maior na diminuição do DQO.

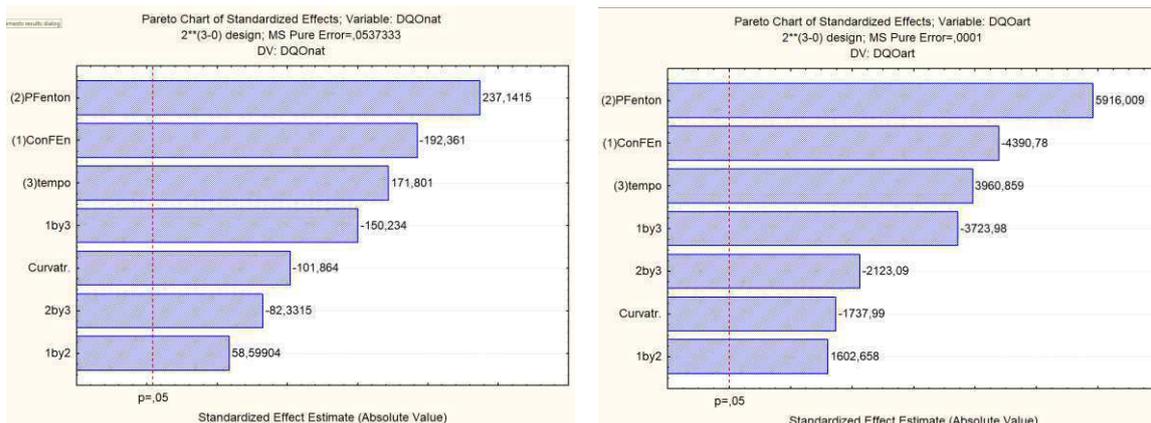
Tabela 25: Tabela de ANOVA para a variável Remoção de DQO-Luz natural

ANOVA; Var.:DQOnat; R-sqr=,94715; Adj:,82382 (Designfenton) 2**(3-0) design; MS Pure Error=,0537333					
Factor	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	557,557	1	557,557	10376,37	0,000096
(1)ConFEn	1988,282	1	1988,282	37002,76	0,000027
(2)PFenton	3021,754	1	3021,754	56236,11	0,000018
(3)tempo	1585,971	1	1585,971	29515,59	0,000034
1 by 2	184,512	1	184,512	3433,85	0,000291
1 by 3	1212,781	1	1212,781	22570,37	0,000044
2 by 3	364,230	1	364,230	6778,47	0,000147
Lack of Fit	497,386	1	497,386	9256,56	0,000108
Pure Error	0,107	2	0,054		
Total SS	9412,580	10			

Tabela 26: Tabela de ANOVA para a variável Remoção de DQO-Luz artificial

ANOVA; Var.:DQOart; R-sqr=,95141; Adj:,83803 (Designfenton) 2**(3-0) design; MS Pure Error=,0001					
Factor	SS	df	MS	F	p
Curvatr.	302,061	1	302,061	3020610	0,000000
(1)ConFEn	1927,895	1	1927,895	19278945	0,000000
(2)PFenton	3499,916	1	3499,916	34999161	0,000000
(3)tempo	1568,840	1	1568,840	15688401	0,000000
1 by 2	256,851	1	256,851	2568511	0,000000
1 by 3	1386,801	1	1386,801	13868011	0,000000
2 by 3	450,750	1	450,750	4507503	0,000000
Lack of Fit	479,725	1	479,725	4797253	0,000000
Pure Error	0,000	2	0,000		
Total SS	9872,840	10			

Figura 25: Diagrama de Pareto para os efeitos principais e interações para a Remoção de DQO-Luz natural (a) e Remoção de DQO-Luz artificial (b)



Fazendo uma análise dos dois diagramas (Figura 25: (a) e (b)), observa-se para ambos os processos a variável relacionada ao percentual de reagente Fenton, adicionado ao efluente para o tratamento de remoção do fenol no efluente, tem um forte efeito no resultado final do tratamento. Isso é esperado porque um aumento da solução Fenton provoca uma maior disponibilidade de radicais livres para atuarem na oxidação, principalmente da matéria orgânica presente.

Outro fato importante observado é que esse efeito se mostra mais intenso, cerca de 20 vezes maior, quando a fonte de UV é artificial (Figura 25 (b)), quando comparado com experimento semelhante com a luz natural (Figura 25 (a)).

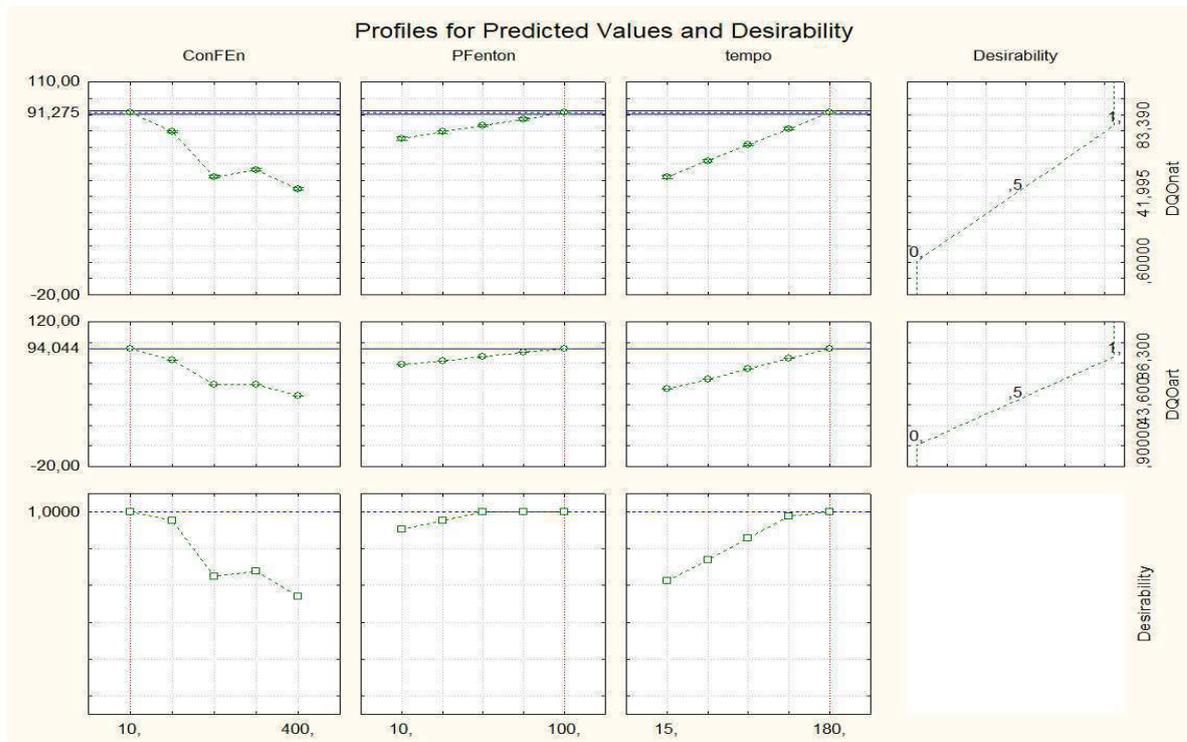
Observa-se também que a variável relacionada ao teor de fenol presente no efluente afeta negativamente a variável DQO, indicando que um maior teor de fenol presente no efluente provoca uma menor eficiência na redução do DQO, e por consequência uma menor redução no teor de fenol presente no efluente tratado.

Para a variável tempo o efeito é semelhante ao encontrado para o teor de reagente Fenton adicionado ao tratamento, um aumento do tempo de reação provoca um aumento na redução do valor de DQO. Observa-se também que esse aumento na redução é mais efetivo quando a fonte de luz UV é artificial.

O melhor resultado de remoção foi o do experimento 7, Tabela 23 e 24, tanto para o processo com luz natural como com a luz artificial, concordando com os gráficos de desejabilidade da Figura 26, porém escolheu-se o experimento 4, onde foi trabalhado uma concentração de 400mg/L de fenol em 15 minutos, na proporção 1/1 (sendo 100 ml fenol + 100 ml Fenton), tanto para o Foto-fenton luz natural como Foto-fenton luz artificial UV, como o mais indicado para se avaliar o sequenciamento do

tratamento com a adição do processo com a adsorção em carvão ativado. No experimento nº 2 houve uma remoção de média de aproximadamente 50% para ambos os experimentos, porém o tempo de operação do reator foi de apenas 15 minutos, o que dá margem de segurança para uma avaliação do interfaciamento sequencial dos dois processos.

Figura 26: Gráficos de Desejabilidade para os efeitos principais para a Remoção de DQO-Luz natural e Remoção de DQO-Luz artificial.



Observa-se, na análise de desejabilidade (Desirability), na Figura 26, que a remoção máxima estimada pelo processo realizado com uma concentração inicial de fenol no efluente de 10 mg/L, numa relação estequiométrica de 1:1 (fenol:reagente Fenton) num tempo de 180 minutos provoca uma redução máxima de 91% (fonte de UV natural) e de 94% (fonte de UV artificial) no DQO do efluente, o que resultaria em concentrações de fenol de 0,9 mg/L e 0,6 mg/L, acima dos valores preconizados pela Resolução CONAMA 430/2011, que prevê um teor máximo de 0,5 mg/L de fenóis totais presente no efluente tratado para ser descartado, o que vem corroborar com a necessidade de um tratamento adicional ao tratamento Foto-fenton para uma maior redução do DQO, e por consequência do teor de fenol presente no efluente tratado final.

5.3.1 Caracterização do efluente artificial de fenol após os processos oxidativos avançados Foto-fenton luz natural/Foto-fenton luz artificial UV

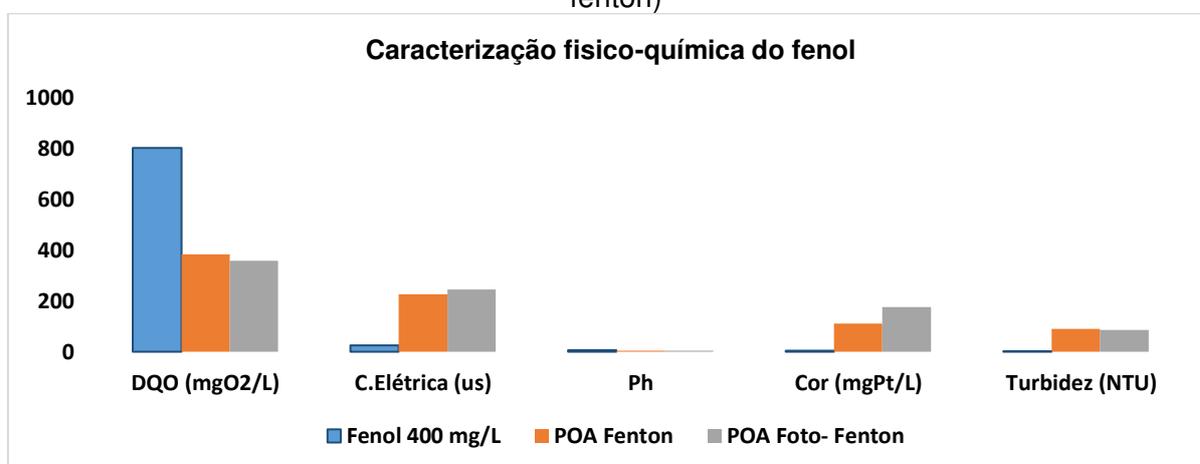
Na Figura 27, o tratamento POA Foto-fenton luz natural teve remoção de DQO = 52,17 % no tempo de equilíbrio 30 minutos, de um DQO = 800,24 mg O₂/L, reduziu para DQO = 382,71 mg O₂/L. Há um aumento de cor 5 mgPt/L para 111 mgPt/L, condutividade elétrica 25,2 us para 226,1 us, turbidez 1,09 NTU para 90,6 NTU, já em relação ao pH reduziu de 7,2 para 3,4.

Continuando na Figura 27, o tratamento POA Foto-fenton luz artificial UV teve remoção de DQO = 55,26 % no tempo de equilíbrio 30 minutos, de um DQO = 800,24 mg O₂/L, reduziu para DQO = 358,02 mg O₂/L, há um aumento condutividade elétrica de 25,2 us para 244,8 us, a turbidez 1,09 NTU para 85,3 NTU, cor de 5 mgPt/L para 176 mgPt/L, já em relação ao pH reduziu de 7,2 para 3,3.

O aumento dessas variáveis é devido a reação oxidação do H₂O₂ com Fe⁺², já em relação a diminuição do pH é devido a alta concentração de H⁺ na solução.

Em relação a Cor e turbidez não se enquadram na Resolução 357/2005 do Conama, Brasil (2005), para águas doces classes 2 e 3, que limitam o valor de 75 mgPt/L e 5,0 NTU.

Figura 27: Caracterização físico-química do fenol puro e após os processos oxidativos avançados Foto-fenton luz natural (POA fenton) / Foto-fenton luz artificial UV (POA Foto-fenton)



O trabalho de Berto et al. (2009) associou tratamento biológico com o Fenton. Através dessa estratégia, foi alcançado eficiência de remoção de DQO de 91%, objetivando um efluente final de melhor qualidade. DQO bem acima do encontrado

nesse trabalho que foi de remoção de DQO 52,17% Luz natural e remoção de DQO 55,26% Luz artificial UV, vários fatores podem ter influenciado no resultado deste trabalho como por exemplos: potência da lâmpada utilizada que foi de 6 W bem abaixo da que ele utilizou de 250 W, proporção de peróxido e sulfato ferroso II.

O Foto-fenton luz artificial UV apresentou melhor desempenho na remoção de DQO em relação ao Foto-fenton luz natural. Isso porque a presença da radiação UV possibilita o aumento da taxa de degradação de poluentes, devido a maior formação de radicais hidroxila para o meio reacional (MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2010; MOHAPAPATRA *et al.*, 2014; AMORIM, 2007; STASINAKIS, 2008). Podemos inferir que a oxidação no Foto-fenton luz artificial UV foi mais eficiente deixando no meio reacional principalmente as moléculas de difícil degradação e que apresentam uma maior tendência de serem tóxicas (OLLER *et al.*, 2010).

Para resolver o problema dos custos associados aos sistemas irradiados artificialmente com lâmpadas de UV, algumas estratégias como o uso da radiação solar, estão sendo avaliadas uma vez que acarretar em reduções do custo do processo, podendo trabalhar com um sistema de fluxo contínuo ou em batelada em larga escala. Baseados nessa afirmativa, alguns autores têm pesquisado o uso dessa energia como fonte de irradiação para o processo Foto-fenton (SILVA *et al.*, 2005; LAPERTOT *et al.*, 2006; MOMANI *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2007).

Foi observado também uma elevada remoção de cor, turbidez e elevadas carga orgânica mediante uso do Foto-fenton luz artificial UV, evidenciadas em outros trabalhos (KAJITIVICHYANUKUL e SUNTRONVIPART, 2006; BERTO *et al.*, 2009; ELMOLLA e CHAUDURI, 2011).

Monitorou-se a reação durante o intervalo de tempo de 0 a 1440 minutos e avaliou-se o comportamento de DQO em relação tempo, Figura 28, e concentração de fenol em relação ao tempo, Figura 29.

Figura 28: Decaimento da demanda química de oxigênio com o tempo de reação para POA Foto-fenton luz natural (Fenton) /Foto-fenton luz artificial UV (Foto-fenton)

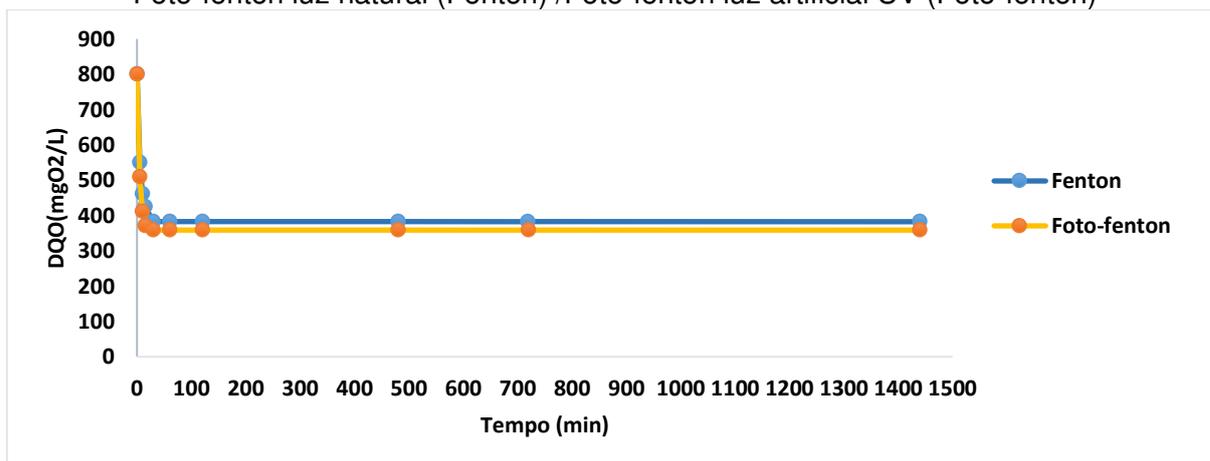
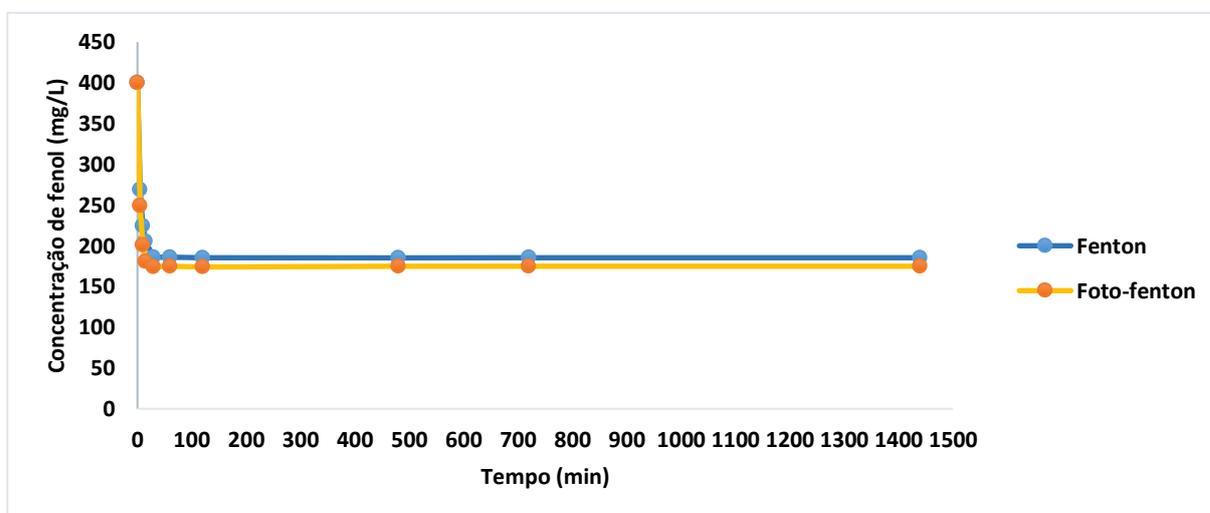


Figura 29: Decaimento da concentração de fenol com o tempo de reação POA Foto-fenton luz natural (Fenton) /Foto-fenton luz artificial UV (Foto-fenton)



É possível perceber um rápido decaimento na Figura 28, ainda nos primeiros 5 minutos da reação. Após essa primeira queda (de aproximadamente 31,19% para o Foto-fenton luz natural e 36,26% para o Foto-fenton luz artificial UV) a remoção de DQO é desacelerada chegando a um valor máximo no equilíbrio de aproximadamente 52,17% e 55,26% em relação ao fenol sintético com DQO = 800,24 mgO₂/L. Isso provavelmente devido a rápida remoção de compostos de fácil degradação na fase inicial da reação que são gradativamente substituídos por compostos de difícil degradabilidade, onde a diferença de remoção de DQO entre os dois dos processos oxidativos no tempo de equilíbrio de 30 minutos foi de 3,09%, tendo o processo Foto-fenton luz artificial UV o maior decaimento e a maior eficiência em relação ao DQO.

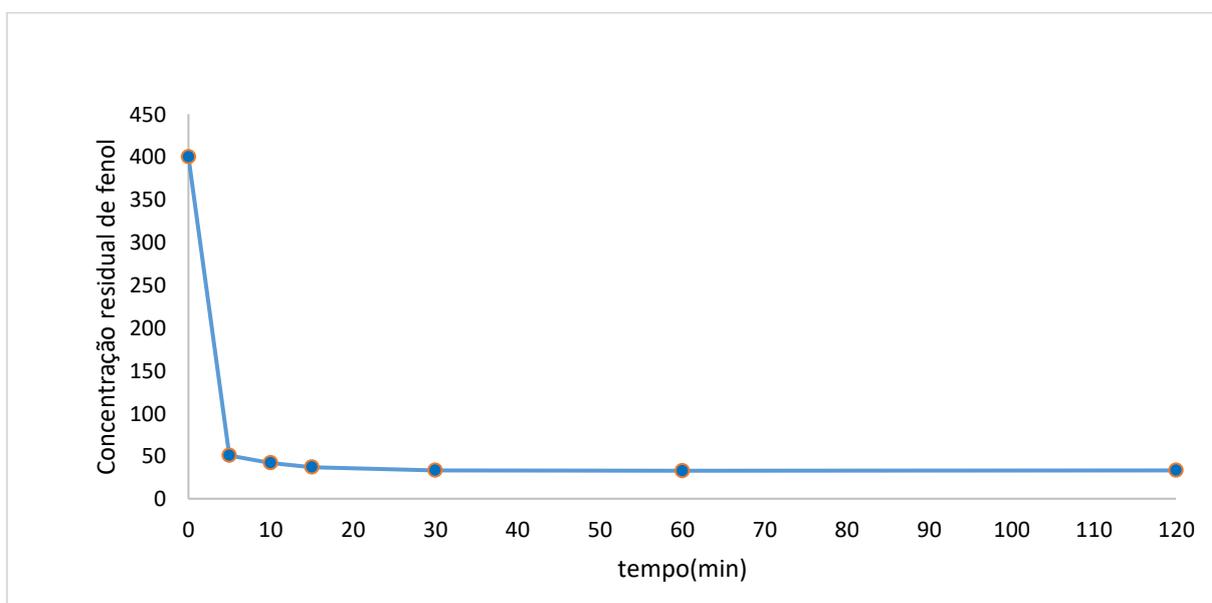
Como observado na Figura 29, o decaimento do DQO é proporcional ao decaimento da concentração de fenol.

Já em relação a concentração de fenol da Resolução 430/2011 do Conama, Brasil (2011), nos diz que a concentração máxima de fenol aceitável é de 0,5 mg/L, mostrando que mesmo tendo uma remoção na concentração de 53,54% Foto-fenton luz natural UV e 56,46% Foto-fenton luz artificial UV, ainda temos uma concentração acima do limite, de 185,81 mg/L e 174,16 mg/L.

5.4 Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado da madeira pinus radiata com o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz natural

O experimento realizado foi o cinético com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida do sistema híbrido. O carvão ativado escolhido para trabalhar neste trabalho foi o CP 420 °C por 180 minutos, visto que teve os melhores resultados experimentais das propriedades físicas e químicas presentes do carvão ativado da madeira Pinus Radiata, com o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz natural. A Figura 30 mostra o resultado obtido para cada tempo.

Figura 30: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural



O sistema híbrido é mais rápido nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio, fato devido a grande quantidade radicais $\cdot OH$ interagindo com fenol, formando CO_2 e H_2O .

Mesmo tendo uma remoção de 91,95%, ainda temos uma concentração de 32,20mg/L, acima do limite Resolução 430/2011 do Conama, comparando com apenas adsorção com carvão ativado ocorreu um aumento da remoção de aproximadamente 15,78% de fenol.

Azharul Islam et al., (2017) pesquisaram um carvão ativado mesoporoso preparado com resíduos de casca de coco. Este adsorvente foi produzido com carbonização hidrotérmica e ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste nos ensaios realizados.

Hameed et al. (2008) utilizaram cascas de coco como adsorvente, para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Os dados cinéticos obtidos em diferentes concentrações foram analisados em modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de difusão intrapartícula. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

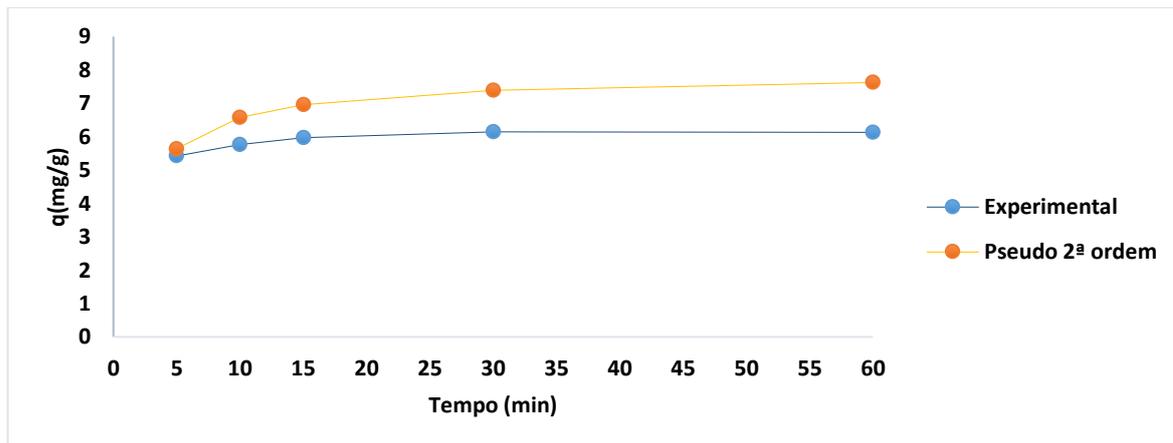
A Tabela 27 mostra os valores dos parâmetros dos modelos utilizados na modelagem dos dados cinéticos de adsorção.

Tabela 27: Constantes dos modelos cinéticos 1ª ordem, 2ª ordem, Intra-partícula para o carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural com fenol

Composto	Modelo	Constantes	R ²
Carvão Ativado	1ª ordem	$K_p = 0,3466$	0,617
	2ª ordem	$K_s = 0,6440$	0,999
	Intra-partícula	$K_{id} = 0,1146$	0,721

$K_p: \text{min}^{-1}; K_s: \text{g} / \text{mg} \cdot \text{min}; K_{id}: \text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{-1/2}$

Figura 31: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural



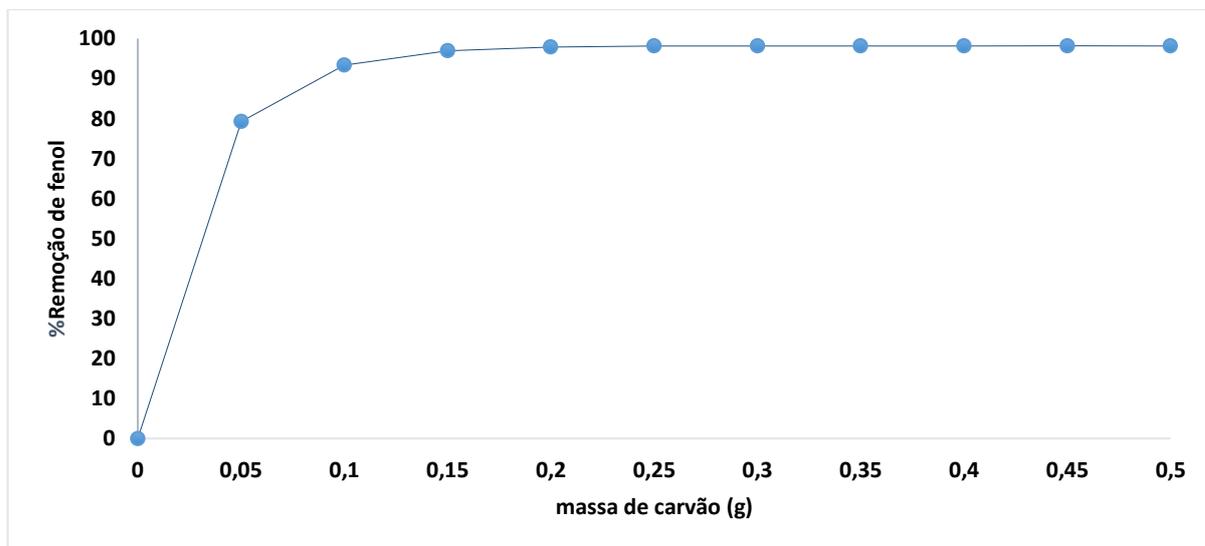
Avaliando os valores obtidos para o Carvão ativado com Foto-fenton luz natural, o valor que apresentou o maior R^2 foi o modelo de pseudo–segunda ordem, o modelo de pseudo segunda ordem descreve bem os processos de adsorção química que envolve doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e trocas iônicas (HO, 2006).

Como foi trabalhado dois processos de remoção de fenol simultaneamente, neste caso adsorção por carvão ativado e POA Foto-fenton luz natural, podemos observar na Figura 31, que os valores da quantidade adsorvida (q_e) obtidos experimentalmente para cada composto e comparado com valores obtidos pelo modelo pseudo 2ª ordem são distintos, o que já era esperado. Esta discrepância pode ser devido a reação de regeneração do carvão ativado ou pelo simples fato que tanto acontece adsorção pelo carvão ativado quanto oxidação pelo POA Foto-fenton luz natural. Não foi encontrado trabalhos que trabalhem com esses dois processos para remoção de fenol, apenas um trabalho para regeneração do carvão ativado a partir dos POAs Fenton e Foto-fenton, (CINTHIA, 2010).

5.4.1 Influência da massa do carvão ativado juntamente com POA Foto-fenton luz natural na remoção de fenol

A Figura 32 mostra a influência das massas de carvão com POA Foto-fenton luz natural na quantidade do fenol adsorvido empregado neste trabalho.

Figura 32: Efeito da massa de carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural na remoção de fenol

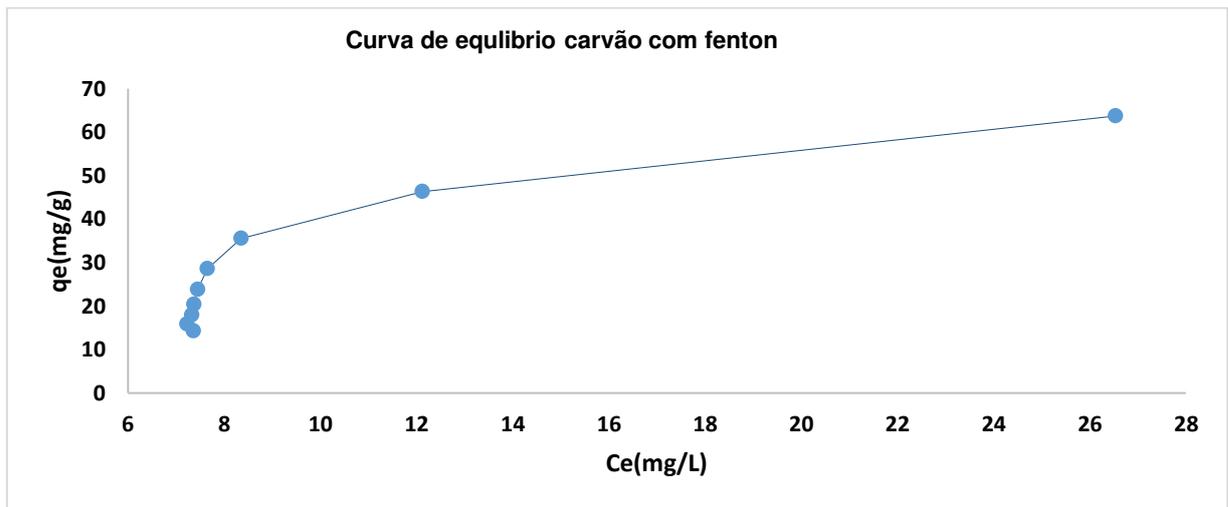


As Figura 32 mostra que, no equilíbrio a porcentagem removida de 98% do sistema híbrido, com massa de 0,2g do carvão ativado, restando no equilíbrio uma massa de fenol 392,0 mg, de uma concentração inicial de 400mg/L. Além disso, observa-se que aumentando a massa de carvão no processo de adsorção e mantendo a proporção do reagente fenton e fenol, a porcentagem adsorvida dos compostos também aumenta até que seja constante. O diferencial do sistema híbrido em relação a apenas adsorção com carvão ativado, é que foi necessária uma massa menor de carvão ativado para a remoção de 98% de fenol, enquanto que a adsorção com carvão ativado ocorreu 98% de remoção a partir de 0,3g, com o carvão ativado com Foto-fenton luz natural foi necessário apenas 0,2g para obter a mesma remoção.

5.4.2 Equilíbrio de adsorção carvão ativado com POA Foto-fenton luz natural

A curva de equilíbrio para cada composto investigado é mostrada na Figura 33.

Figura 33: Curva de equilíbrio do carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural com fenol



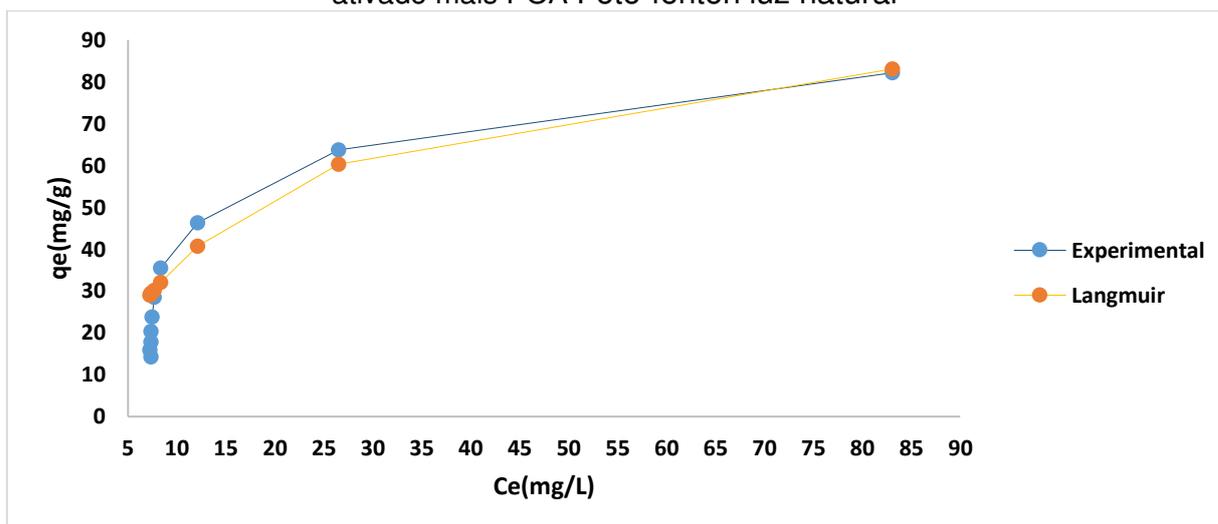
Com os dados experimentais apresentados mostrados na Figura 33 é possível comparar as isotermas de adsorção mostradas com os tipos encontradas na literatura item 3.8.2, Figura 2. Os valores de cada parâmetro, são mostrados na Tabela 28.

Tabela 28: constantes das isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich para o carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural com fenol

Composto	Isotermas	Constantes
Carvão Ativado +	Langmuir	$Q_0 = 101,01$
		$K_L = 0,0558$
		$R^2 = 0,9950$
Foto-Fenton Luz natural	Freundlich	$K_f = 1,7899$ $n = 0,6756$ $R^2 = 0,9571$

K_f : $mg.g^{-1}$; n : adimensional; Q_0 : $L.mg^{-1}$; k_L : $L.g^{-1}$

Figura 34: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural



O modelo de Langmuir apresentou os melhores resultados para o híbrido carvão ativado com reagente Foto-fenton luz natural.

Mafra *et al.* (2013) pesquisaram a utilização de um carvão ativado produzido com casca de laranja para a remoção do corante Remazol Brilliant Blue R, e determinou que ambos os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, se ajustaram os dados de adsorção experimentais. Este trabalho ambos têm R^2 acima de 0,95, tanto para isotermas de Langmuir, quanto para Freundlich.

Angin (2014) estudou um carvão ativado produzido a partir de caroço de cereja para a remoção de um corante têxtil básico, o amarelo 18. Os dados experimentais indicaram que as isotermas de adsorção foram melhor representadas pelo modelo de Isoterma de Langmuir.

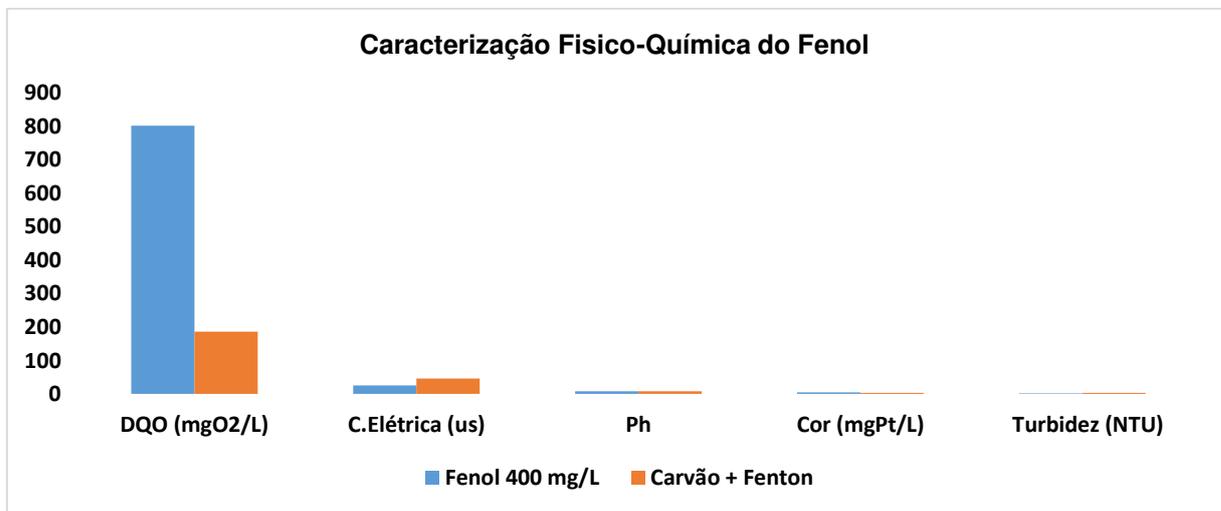
5.4.3 Caracterização do efluente artificial de fenol após adsorção com carvão ativado com Foto-fenton luz natural.

Na Figura 35, temos a remoção de DQO = 76,85 % no tempo de equilíbrio 30 minutos, de um DQO = 800,24 mg O_2 /L de fenol puro sintético, reduziu para DQO = 185,18 mg O_2 /L. A diminuição de cor 5 mgPt/L para 3 mgPt/L e o aumento da turbidez de 1,09 NTU fenol puro para 2,38 NTU e pH 7,2 para 7,5, foram insignificantes, em relação a condutividade elétrica aumentou de 25,2 us para us 45,27.

Esses aumentos como já comentado, é referente as reações do POA Foto-fenton luz natural, que apresenta íons de Fe^{2+} e OH^- , aumentando a condutividade

elétrica e turbidez. Mesmo com o aumento da cor e turbidez, ainda se enquadram na Resolução 357/2005 do Conama (BRASIL, 2005) para águas doces classes 2 e 3 limitam ao valor de 75 mgPt/L e 5,0 NTU.

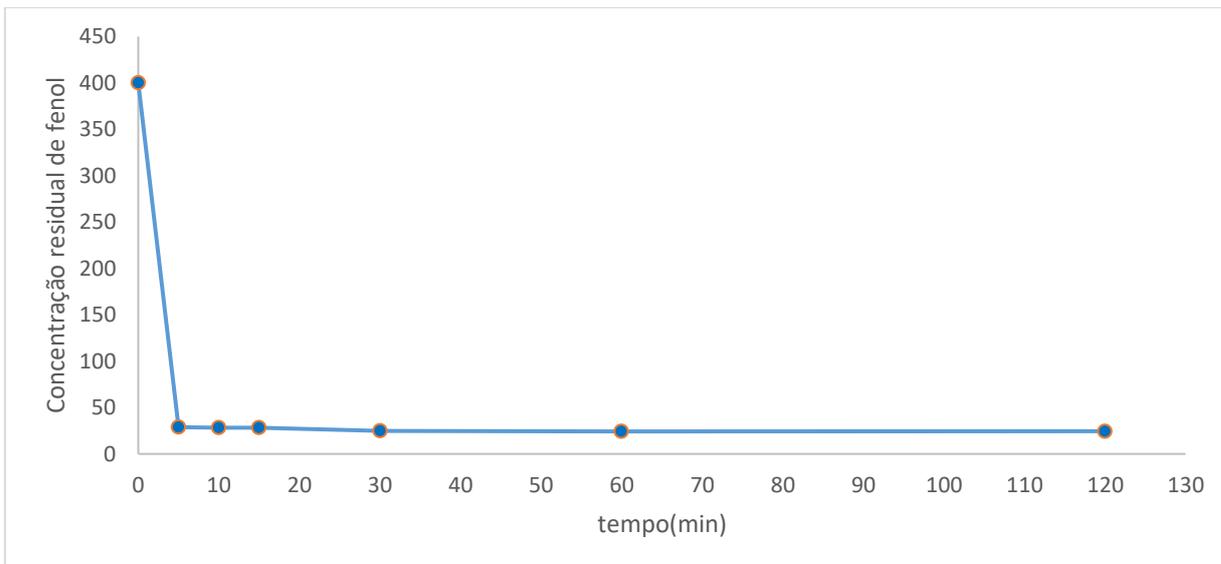
Figura 35: Caracterização Físico-Química do Fenol puro e após a adsorção com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural



5.5 Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado da madeira pinus radiata com o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz artificial UV

O experimento realizado foi o cinético com o objetivo de determinar o tempo de equilíbrio entre as fases líquida e sólida do sistema híbrido. O carvão ativado escolhido para trabalhar neste trabalho foi o CP 420 °C por 180 minutos, visto que teve os melhores resultados experimentais das propriedades físicas e químicas presentes do carvão ativado da madeira Pinus Radiata, com o processo oxidativo avançado Foto-fenton luz artificial UV. A Figura 36 mostra o resultado obtido para cada tempo.

Figura 36: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV



Novamente a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, e com o aumento da eficiência como já era esperado por conta da irradiação UV. Mesmo tendo uma remoção de 93,87%, ainda temos uma concentração acima do limite Resolução 430/2011 do Conama, Brasil (2011), de 24,52 mg/L, comparando com apenas adsorção com carvão ativado da madeira Pinus Radiata ocorreu um aumento da remoção de aproximadamente 17,73%.

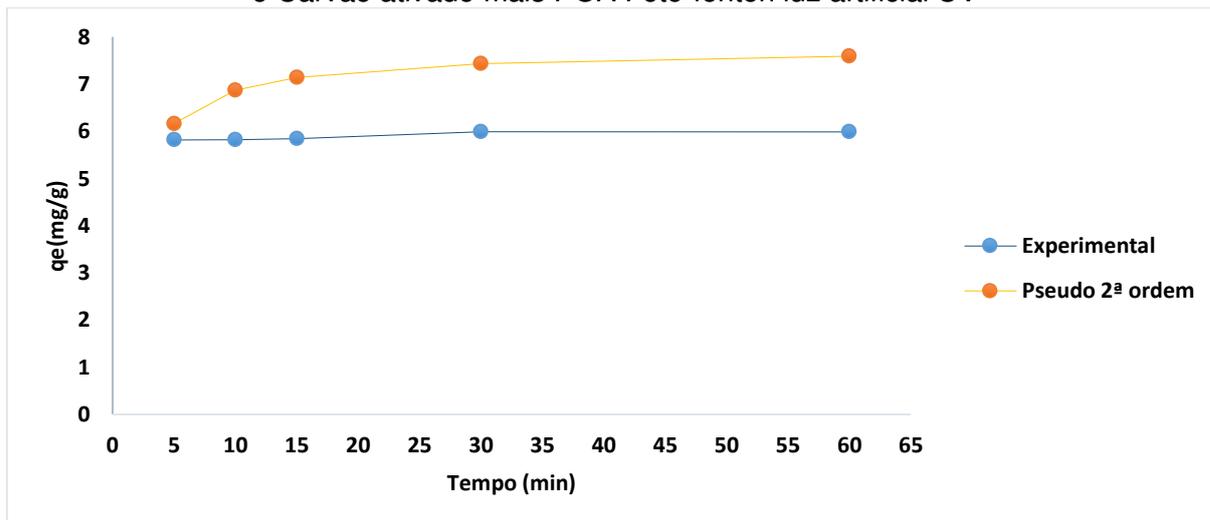
A Tabela 29 mostra os valores dos parâmetros dos modelos utilizados na modelagem dos dados cinéticos de adsorção.

Tabela 29: Constantes dos modelos cinéticos 1ª ordem, 2ª ordem, intra-partícula para o carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV com fenol

Composto	Modelo	Constantes	R ²
Carvão Ativado	1ª ordem	$K_p = 0,4078$	0,7679
	2ª ordem	$K_s = 0,1003$	0,9998
	Intra-partícula	$K_{id} = 0,3705$	0,8319

K_p : min^{-1} ; K_s : $\text{g} / \text{mg} \cdot \text{min}$; K_{id} : $\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$

Figura 37: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV



Avaliando os valores obtidos para o Carvão ativado com Foto-fenton luz artificial UV, o valor que apresentou o maior R^2 foi o modelo de pseudo-segunda ordem, esta discrepância é devido ao sistema ser híbrido.

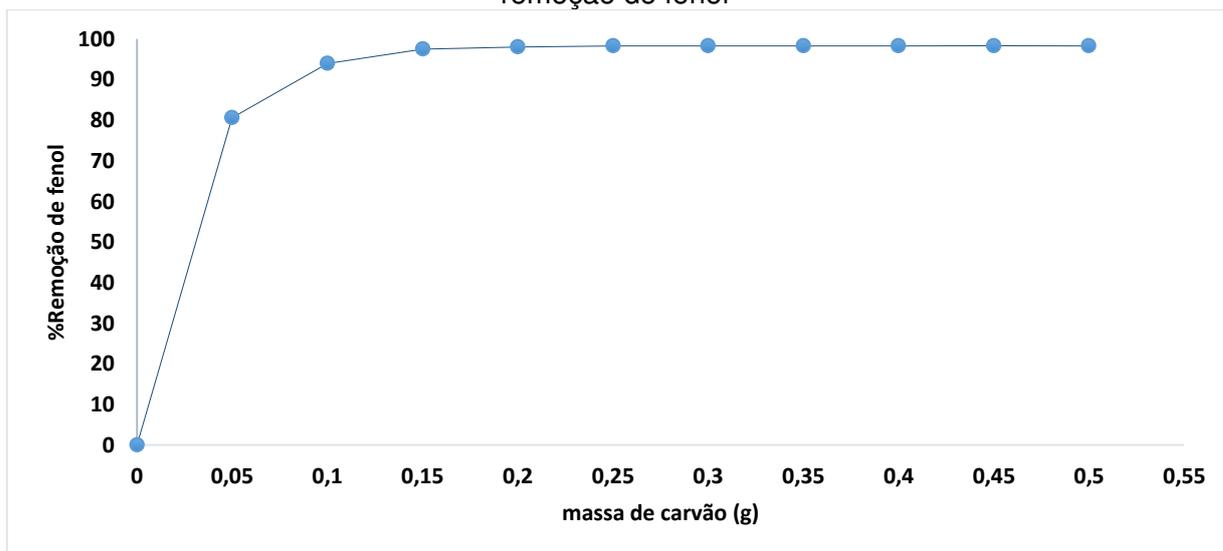
Etim *et al.* 2012 aproveitaram o pó de casca de coco como adsorvente para remoção de corante azul de metileno. A adsorção desse corante foi avaliada para as variáveis de quantidade de adsorvente, pH, concentração e tempo. Nesse trabalho, os autores identificaram que a adsorção variou linearmente com a quantidade de adsorvente, concentração de adsorvato e com o tempo. No estudo cinético, os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Angin (2014) estudou um carvão ativado produzido a partir de caroço de cereja para a remoção de um corante têxtil básico, o amarelo 18. A avaliação foi feita em soluções aquosas em diferentes tempos de contato. A área superficial e o volume de microporos do carvão ativado quimicamente modificado foram de 1704 g/m^2 e $0,984 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. A cinética de adsorção do corante amarelo 18, melhor se ajustou ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

5.5.1 Influência da massa do carvão ativado na remoção de fenol, juntamente com POA Foto-fenton luz artificial UV.

A Figura 38 mostra a influência das massas de carvão com POA Foto-fenton luz artificial UV na quantidade do fenol adsorvido empregado neste trabalho.

Figura 38: Efeito da massa de carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV na remoção de fenol



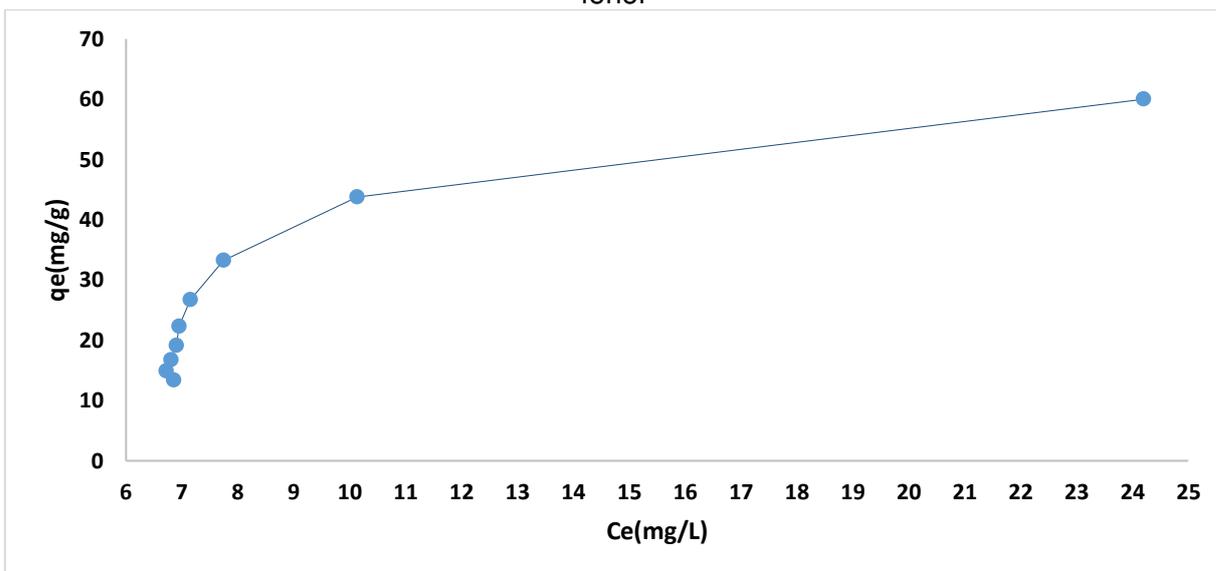
As Figura 38 mostra que, no equilíbrio a porcentagem removida 98% com 0,2g de carvão ativado com o reagente Foto-fenton luz artificial UV para o fenol, como aconteceu nos resultados anteriores, essa remoção de 98% coincide com os resultados das Figuras 22 e 33, , retendo no equilíbrio uma massa de fenol 392,0 mg, de uma concentração inicial de 400mg/L.

Patias *et al.* (2015) avaliaram a influência de diferentes parâmetros na obtenção do carvão ativado da casca de pequi, com sua aplicação na remoção do corante azul de metileno, possuindo eficiência de remoção de corante de aproximadamente 68%. Bem abaixo deste trabalho que foi uma remoção de 98%.

5.5.2 Equilíbrio de adsorção carvão ativado com POA Foto-fenton luz artificial UV

As curvas de equilíbrio para cada composto investigado são mostradas na Figura 39.

Figura 39: Curva de equilíbrio do carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV com fenol



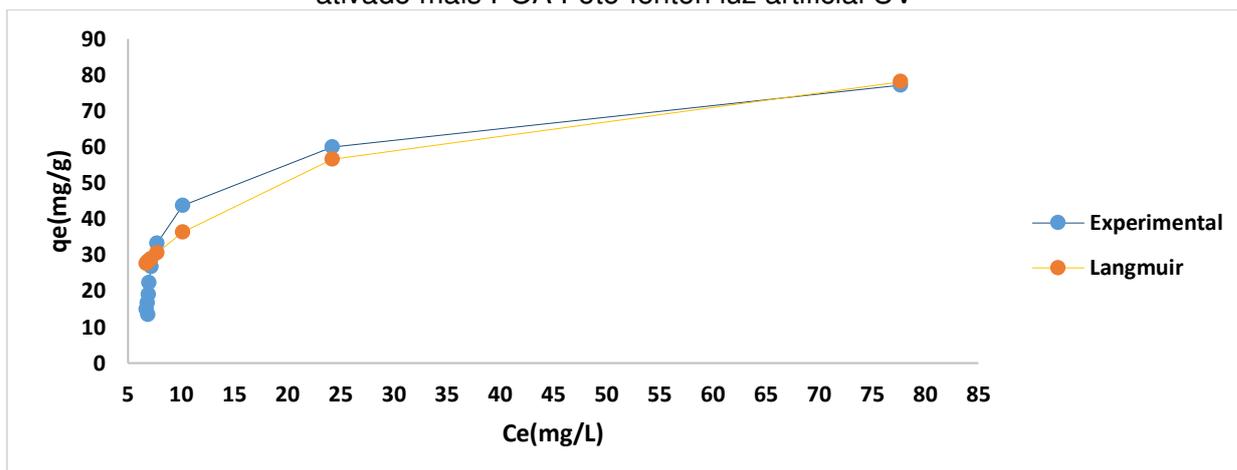
Com os dados experimentais apresentados mostrados na Figura 39 é possível comparar as isotermas de adsorção mostradas com os tipos encontradas na literatura item 3.8.2, Figura 2. Os valores de cada parâmetro, são mostrados na Tabela 30.

Tabela 30: Constantes das isotermas de adsorção Langmuir e Freundlich para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV com fenol

Composto	Isotermas	Constantes
Carvão Ativado + Foto-fenton	Langmuir	$Q_0 = 94,339$
		$K_L = 0,0617$
		$R^2 = 0,9816$
Foto-fenton	Freundlich	$K_f = 1,6911$
		$n = 0,9169$
		$R^2 = 0,9409$

K_f : mg.g^{-1} ; n : adimensional; Q_0 : L.mg^{-1} ; k_L : L.g^{-1}

Figura 40: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV



O modelo de Langmuir apresentou os melhores resultados para o híbrido carvão ativado da madeira *Pinus Radiata* com POA Foto-fenton luz artificial UV, igualmente as citações abaixo.

Annadurai *et al.* (2002) investigaram o reaproveitamento de cascas de banana e laranja, para remoção de corantes através de adsorção. Os corantes escolhidos para esse estudo foram o alaranjado de metila (MO), azul de metileno (MB), rodamina B (RB), vermelho do Congo (CR), violeta de metila (MV) e amido preto 10B (AB). Todos corantes estavam em meio aquoso. Os resultados obtidos para o modelo de isoterma de Langmuir apresentaram melhores resultados para o carvão ativado de cascas de laranja.

Hameed *et al.* (2008) utilizaram cascas de coco como adsorvente, para remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Os dados experimentais obtidos foram analisados pelos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin. O modelo de isoterma que se ajustou melhor foi o de Langmuir.

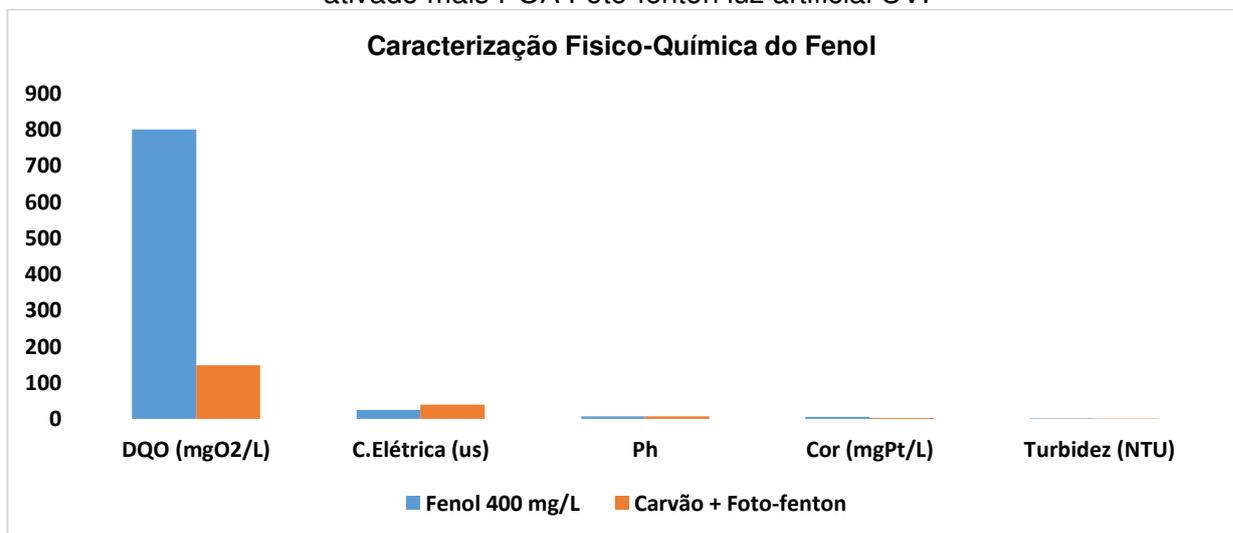
Etim *et al.* (2012) foram testados os três modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin, sendo a adsorção favorável para todos os três modelos.

5.5.3 Caracterização do efluente artificial de fenol após adsorção com carvão ativado com Foto-fenton luz artificial UV.

Na Figura 41, o tratamento híbrido teve remoção de DQO = 81,49 % no tempo de equilíbrio 30 minutos, de um DQO = 800,24 mg O₂/L, reduziu para DQO = 148,14 mg O₂/L.

Há também uma diminuição de cor de 5 mgPt/L para 3 mgPt/L, já em relação a turbidez ocorreu um aumento de 1,09 NTU fenol puro para 1,66 NTU pH de 7,2 para 7,0, alterações irrelevantes, já em relação a condutividade elétrica ocorreu um aumento de 25,2 us para 39,7 us. Resultados de Cor e turbidez se enquadrando na Resolução 357/2005 do Conama Brasil (2005).

Figura 41: Caracterização Físico-Química do Fenol puro e após a adsorção com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV.



6.0 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados e discutidos nessa tese levam as seguintes conclusões:

- O carvão ativado de madeira *Pinus Radiata* com processo de ativação pós carbonização CP produzido numa temperatura de 420°C e num tempo de 180 min apresentou os melhores resultados de adsorção de azul de metileno, apresentando uma mesoporosidade 154,98 mg/g, uma microporosidade 987,88 mg/g e BET de 1011,58 m²/g.
- No equilíbrio, para as massas de 0,2 g e 0,3 g de carvão ativado a porcentagem removida de fenol é constante, 98,0 %.
- Após se atingir o equilíbrio entre as fases líquida e sólida do composto não haverá mais remoção de fenol mesmo aumentando a massa de carvão.
- O Processo Oxidativo Avançado catalisado por luz UV de fonte artificial apresentou uma capacidade de remoção de DQO maior, percentualmente, que o processo oxidado com luz natural para a remoção de fenol.
- O modelo de Langmuir apresentou os melhores resultados nos ajustes indicando que existe um número definido de sítios adsotivos e que a adsorção ocorre em uma monocamada.
- A relação molar reagente Fenton e o fenol presente no efluente, tem um forte efeito positivo no resultado final do tratamento
- Os tratamentos isolados de Processo Oxidativo Avançado Fenton foto-catalisado e de adsorção em carvão ativado, não conseguem reduzir de maneira eficiente o teor de fenol em um efluente para enquadrá-lo nos valores preconizados pela Norma CONAMA 430/2011.
- A associação do Processo Oxidativo Avançado Fenton foto-catalisado e adsorção em carvão ativado, conseguem reduzir com eficiência o teor de fenol em um efluente para enquadrá-lo nos valores preconizados pela Norma CONAMA 430/2011, dependendo do teor inicial de fenol presente no efluente inicial.

7.0 MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura 19: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado

Tempo (min)	Concentração residual de fenol (mg/L)
0	400
5	125,2
10	124,6
15	118,5
30	95,3
60	95,6
120	95,7

Figura 20: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado com Fenol

Tempo (min)	Experimental (mg/g)	2ª ordem (mg/g)
0	0	0
5	10,99	10,21
10	11,01	11,13
15	11,26	11,47
30	12,18	11,83
60	12,17	12,03

Figura 21: Efeito da massa de carvão ativado na remoção de fenol

Massa carvão ativado (g)	%Remoção fenol
0	0
0,05	60,32
0,1	75,2
0,15	90,1
0,2	95,5
0,25	97,15
0,3	98
0,35	98,34
0,4	98,7
0,45	98,71
0,5	98,72

Figura 23: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado com fenol

Ce (mg/L)	QExp (mg/g)	q Languimuir (mg/g)
99,2	120,32	119,69
39,6	96,1	100,58
18,02	76,396	76,3102
11,4	62,176	60,7
7,63	52,316	47,6
6,64	44,955	43,4
5,22	39,478	36,5809
5,13	35,09	36,1165
5,1	31,592	35,96

Figura 24: Caracterização físico-química do fenol puro e após a adsorção com carvão ativado.

	DQO (mgO ₂ /L)	C.Elétrica (us)	pH	Cor (mgPt/L)	Turbidez (NTU)
Fenol 400 mg/L	800,24	25,2	7,2	5	1,09
Carvão + Fenol	265,43	18,3	7	3	1,8

Figura 27: Caracterização físico-química do fenol puro e após os processos oxidativos avançados Foto-fenton luz natural (POA fenton) / Foto-fenton luz artificial UV (POA Foto-fenton)

	DQO (mgO ₂ /L)	C.Elétrica (us)	pH	Cor (mgPt/L)	Turbidez (NTU)
Fenol 400 mg/L	800,24	25,2	7,2	5	1,09
POA Fenton	382,71	226,1	3,4	111	90,6
POA Foto-Fenton	358,02	244,8	3,3	176	85,3

Figura 28: Decaimento da demanda química de oxigênio com o tempo de reação para POA Foto-fenton luz natural (Fenton) /Foto-fenton luz artificial UV (Foto-fenton)

Tempo (min)	DQO Fenton (mgO ₂ /L)	DQO Foto-fenton (mgO ₂ /L)
0	800,24	800,24
5	550,63	510,01
10	461,56	411,08
15	425,7	371,33
30	382,71	358,02
60	382,5	358,15
120	382,81	358,09
480	382,79	358,33
720	382,52	358,21
1440	382,44	358,91

Figura 29: Decaimento da concentração de fenol com o tempo de reação POA Foto-fenton luz natural (Fenton) /Foto-fenton luz artificial UV (Foto-fenton)

Tempo (min)	Fenton (mg/L)	Foto-fenton (mg/L)
0	400	400
5	269,02	249,6
10	224,54	201,24
15	205,69	180,81
30	185,81	174,16
60	185,98	174,62
120	185,65	174,06
480	185,17	174,82
720	185,37	174,74
1440	185,48	174,73

Figura 30: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural

Tempo (min)	Concentração residual de fenol (mg/L)
0	400
5	50,3
10	41,86
15	36,66
30	33,2
60	32,76
120	32,99

Figura 31: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural

Tempo (min)	Experimental (mg/g)	2ª ordem (mg/g)
5	5,4204	5,64
10	5,758	6,5789
15	5,966	6,9605
30	6,1444	7,389
60	6,122	7,623

Figura 32: Efeito da massa de carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural na remoção de fenol

Massa carvão ativado (g)	%Remoção fenol
0	0
0,05	79,22
0,1	93,36
0,15	96,97
0,2	97,91
0,25	98,08
0,3	98,13
0,35	98,15
0,4	98,16
0,45	98,19
0,5	98,16

Figura 34: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural

Ce (mg/L)	qExp (mg/g)	q Languimuir (mg/g)
83,1	82,168	83,09
26,54	63,708	60,29
12,12	46,31	40,75
8,35	35,492	32,1
7,65	28,505	30,21
7,45	23,78	29,66
7,37	20,393	29,4
7,33	17,848	29,32
7,22	15,874	29
7,36	14,276	29,4

Figura 35: Caracterização Físico-Química do Fenol puro e após a adsorção com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz natural

	DQO (mgO ₂ /L)	C.Elétrica (us)	pH	Cor (mgPt/L)	Turbidez (NTU)
Fenol 400 mg/L	800,24	25,2	7,2	5	1,09
Carvão + Fenton	185,18	45,27	7,5	3	2,38

Figura 36: Efeito do tempo de contato na adsorção do fenol com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV

Tempo (min)	Concentração residual de fenol (mg/L)
0	400
5	28,78
10	28,18
15	28,16
30	24,52
60	24,5
120	24,49

Figura 37: Comparação dos dados experimentais com o modelo de pseudo 2ª ordem, para o Carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV

Tempo (min)	Experimental (mg/g)	2ª ordem (mg/g)
5	5,8152	6,164
10	5,8232	6,868
15	5,84	7,142
30	5,9856	7,4349
60	5,9864	7,591

Figura 38: Efeito da massa de carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV na remoção de fenol

Massa de carvão ativado (g)	%Remoção
0	0
0,05	80,57
0,1	93,95
0,15	97,46
0,2	98,06
0,25	98,21
0,3	98,26
0,35	98,27
0,4	98,3
0,45	98,32
0,5	98,28

Figura 40: Comparação dos dados experimentais com a isoterma de Langmuir para carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV

Ce (mg/L)	q Exp (mg/g)	q Langmuir (mg/g)
77,7	77,168	78,073
24,2	59,984	56,5259
10,13	43,7413	36,3108
7,74	33,284	30,515
7,15	26,7216	28,9015
6,95	22,294	28,3359
6,9	19,115	28,1929
6,8	16,736	27,9052
6,72	14,8835	27,6732
6,85	13,3848	28,05768

Figura 41: Caracterização Físico-Química do Fenol puro e após a adsorção com carvão ativado mais POA Foto-fenton luz artificial UV.

	DQO (mgO ₂ /L)	C.Elétrica (us)	pH	Cor (mgPt/L)	Turbidez (NTU)
Fenol 400 mg/L	800,24	25,2	7,2	5	1,09
Carvão + Foto-fenton	148,14	39,7	7	3	1,66

8.0 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112:1986**. Carvão Vegetal - Análise Imediata. 1986:5p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11834:1991**. Carvão ativado pulverizado para tratamento de água - especificação. Rio de Janeiro, 1991^a

_____**NBR 12073:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação do número de iodo. Rio de Janeiro, 1991b.

_____**NBR 12075:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação granulométrica. Rio de Janeiro, 1991c.

_____**NBR 12076:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991d.

_____**NBR 12077:1991**. Carvão ativado pulverizado - Determinação da umidade - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991e.

Ahmed M.J., Theydan S.K., Equilibrium isotherms and kinetics modeling of 433 methylene blue adsorption on agricultural waste-based activated carbons, *Fluid Phase Equilib.*, 317 (2012) 9-14.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M., Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization, *Bioresource Technology*, 71: 103, 2000.

Allen, S.J.; McKay, G.; Khader K.Y.H. *Environ. Pollut.* v.56 (1989) p.39.

Almeida ARD, Passig FH, Pagioro TA, Nascimento PTHD, Carvalho KQD. Microcystin-LR removal from *Microcystis aeruginosa* using in natura sugarcane bagasse and activated carbono. *Revista Ambiente & Água*. 2016;11(1):188-197.

AMORIM C. C, LEÃO M. M. D, MOREIRA R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos para degradação do corante azo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.14, n. 4, p. 543-550, 2009.

AMORIM C. C, LEÃO M. M. D, MOREIRA R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos para degradação do corante azo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.14, n. 4, p. 543-550, 2009.

AMORIM C. C, LEÃO M. M. D, MOREIRA R.F.P.M. Comparação entre diferentes processos oxidativos para degradação do corante azo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANGIN, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 168: p. 259-266, 2014.

ANNADURAI, G.; SHIN JUANG, R.; JONG LEE, D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 263-274, 2002.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20 ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

AY F, KARGI F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials* v. 179, p. 622-627. 2010.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, Maryland Heights, v. 284, n. 1, p. 83-88, 2005.

AZHARUL ISLAM, M. D.; AHMED, M.J.; W.A. KHANDAY, W.A.; M. ASIF, M.; HAMEED, B.H. Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization NaOH activation for methylene blue adsorption. **Journal of Environmental Management**, V. 203, Part 1, p. 237-244, 2017.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.

BABUPONNUSAMI A e MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* v. 2, p. 557-572. 2014.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da Adsorção do Corante Reativo Preto 5 sobre Carvão Ativado: Caracterização do Adsorvente e Determinação de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos**. Blumenau: Ed. URB, 2006.

BARCELLOS, D. C. Caracterização de carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo. Tese de doutorado. Viçosa, 2007. 140p

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. (2010) – **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre, SP.

BENADJEMIA, M.; MILLIÈRE L.; REINERT, L.; BENDERDOUCHE, N.; DUCLAUX, L. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. **Fuel Processing Technology**, p. 1203–1212, 2011.

BERTO J, ROCHENBACH C, BARREIROS M A B, CORRÊA A X R, PELUSO-SILVA S, RADETSKI C M. Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation

of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72 , p.1076–1081.2009.

Bohli T, Ouederni A, Fiol N, Villaescusa I. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes Rendus Chimie*. 2015;18(1):88-99.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. B113, p. 97-109, 2004.

BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, B117, p. 235-242, 2015.

BILA, D. M.; MONTALVÃO, F.; SILVA, A. C.; DEZOTTI, M. Ozonation of a landfill leachate: evaluation of toxicity removal and biodegradability improvement. *Journal of Hazardous Materials*, B117, p. 235-242, 2005.

BISCOE, J.; WARREN, B. E. An x-ray study of carbon black. *J. Appl. Phys.*, v. 13, p. 364-371, 1942.

BOEHM, H. P. (2002). "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment". *Carbon*, **40**, 145-149.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v.32, n.5, p.759-769, 1994.

Borges WMS, Arantes ACC, Bianchi ML, de Resende EC, Boari PV, Guerreiro MC, Périgo DM. Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo. *Revista Virtual de Química*. 2015;7(6):1952-1967.

Borges, W. M. D. S.; Arantes, A. C. C.; Castro, G. M. M. D.; Bianchi, M. L.; Nobre, J. R. C.; Resende, E. C. D.; Guerreiro, M. C.; *Revista Matéria* (Rio de Janeiro) 2016, 21, 930.

BRASIL. (2005) Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 18 mar. nº 053, p. 58-63.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT:NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente) - Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. Brasil, 2006.

Brito MJP, Borges MV, Alves MF, Alves AN, Santos MPF, de Jesus FWA. Síntese de carvão ativado a partir do caroço do umbu e sua aplicação na adsorção de corantes orgânicos. *Caderno de Ciências Agrárias*. 2015;7(2):56-61.

BRITO, J. O. & BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão. I P E F, Piracicaba, (20): 121-6, 1980.

BRUNAUER, S. The Adsorption of Gases and Vapors. **University Press:** Oxford, 1945.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.6, p.309-319, 1938.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.6, p.309-319, 1938.

Calixto, GQ. Caracterização energética e avaliação dos produtos da pirólise rápida de resíduos agrícolas regionais. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2016.

CAMBUIM, Karina B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

Chang YM, Tsai WT, Li MH, Chang SH. Preparation and characterization of porous carbon material from post-extracted algal residue by a thermogravimetric system. *Algal Research*. 2015;9:8-13.

CINTHIA MURANAKA, TIEMI. **Combinacao De Adsorção Por Carvão Ativado Com Processo Oxidativo Avançado (POA) Para Tratamento De Efluentes Contendo Fenol**. 34p. USP, São Paulo-SP, 2010. Tese de Doutorado.

Congresso Nacional de Engenharia de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Campina Grande –PB. 2015.

CRUZ JÚNIOR, O. F. **Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da região amazônica**. 44p. UTFPR, Curitiba-PR, 2010. Dissertação de Mestrado.

Das O, Sarmah AK, Bhattacharyya D. A novel approach in organic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites. *Waste Management*. 2015;38:132-140.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 13, p. 5368-5373, Sept. 2008.

DENG Y, ENGLEHARDT J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water research*, v.40, p. 3683 – 3694. 2006.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. V.2, 2 Ed. Rima, São Carlos/SP, 2005.

DUBININ, M. M. Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. **Carbon**, v. 17, p. 505-506, 1979.

Dursun, A. Y.; Kalayci C. S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chin. *Journal of Hazardous Materials B123*, p.151 – 157, Abril 2005.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURI, M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, n. 3, p. 1418-1426, 2011.

EMMERICH, F. G. Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: Aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 220 °C. 1987. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1987.

Erdem, M.; Orhan, R.; Şahin, M.; Aydin, E.; *Water, Air, Soil Pollut.* 2016, 227, 1.

ETIM, U. J.; UMOREN S. A.; EDUOK U.M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012. 1-10p.

ETIM, U.J.; UMOREN, S.A.; EDUOK, U.M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S67- S76, 2012.

FARIA, P. C. C.; ORFAO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p.2043-2052, 2004.

FERNANDES, F. L.; **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008.116f. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba. Paraíba.

Fernandes, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. Dissertação (Mestrado).

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M., Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon*, 37: 1379, 1999

FIGUEROA, S.; VÁZQUEZ, L.; ALVAREZ-GALLEGOS, A. **Decolorizing textile wastewater with Fenton's reagent electrogenerated with a solar photovoltaic cell**. *Water Research*, article in press, 2016.

Fiuza, R. A.; Jesus Neto, R. M.; Correia, L. B.; Andrade, H. M. C.; *J. Environ. Manage.* 2015, 161, 198.

FONSECA, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr (III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.242, n.1-3, p. 151-158, 2004.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proc. Roy. Soc., 209A, p. 196-218, 1951.

FRANKLIN, R. E. The Structure of Graphitic Carbons. Acta Cryst., v. 4, p. 253-261, 1951.

FREITAS, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. 2000. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Rio de Janeiro, 2000.

Freitas, L. C. S.; Bueno, S. M. *Revista Científica Unilago* **2014**, 1, 1. A. D.; *Bioresour. Technol.* **2014**, 168, 259.

Friederichs G, Brand MA, de Carvalho AF, Küster LC. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de bracinga (*Mimosa scabrella* Benth.). *Brazilian Journal of Wood Science*. 2015;6(2).

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; SILVA, A. E. C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N. E. **Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide**. *Solar Energy*, article in press, 2016.

GARCIA, M. D.; GARZÓN, F. J. L.; MENDOZA, M. J. P., On the characterization of chemical surface groups of carbon materials, J. Colloid Interface Sci., 248: 116, 2002.

GREGG S. J.; SING K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London, 4, 1982.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v.29, n.6, p.1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm**. 63p. UFPB: João Pessoa - PB. 2008. Dissertação de Mestrado.

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

HAMEED, B. H.; MAHMOUD, D. K.; AHMAD, A. Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system, *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*. p. 78-84, 2008.

Hameed, B.H., 2009. Spent tea leaves: a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 161, 753–759.

HEITNER, C.; DIMMEL, D.; SCHIMIDT, J. A. Lignin and lignans: advances in chemistry. 1. ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials, Amsterdam*, v. 136, n. 3, p. 681-689, 2006.

Ho, Y. S.; McKay, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. HUANG, X.; WANG, X.-M. Toxicity change patterns and its mechanism during the degradation of nitrogen-heterocyclic compounds by O₃/UV. *Chemosphere*, 69, p. 747-754, 2007.

INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Wat. Res.*, v. 34, n. 17, p. 4169-4176, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas: métodos químicos e físicos de composição de alimentos. 4. ed. São Paulo, 2008. 60 p.

JACOB R.S, Avaliação Ecotoxicológica por *AliivibrioFischeri* de Efluentes Contaminados com Sulfato de Gentamicina e Norfloxacino Brutos e Tratados. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.

Jaguaribe, E.F.; Medeiros L.L.; Barreto, M. C. S.; Araújo, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, No. 01, pp. 41 - 47, January - March, 2005.

JIANG, J.Q; ZHOU, J; SHARMA, V.K. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal* v. 110, p. 292–300, 2013.

KAJITVICHYANUKUL P., SUNTRONVIPART N. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials* v.B138, p.384–391. 2006.

KAJITVICHYANUKUL P., SUNTRONVIPART N. Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials* v.B138, p.384–391. 2006.

KANG, S.-F., C.-H. LIAO, CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, v 46, n 6, p 923-928, 2002.

KANG, Y.W.; HWANG, K. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, v. 34, n. 10, p. 2786-2790, 2000.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O. WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulose**s. Industrial utilization, biotechnology, structure and properties. Chichester. E. Horwood, 1987. 1130p.

KERN D.I, SCHWAICKHARDT R.O., MOHR G., LOBO E.A., KIST L.T., MACHADO E.L. Toxicity and genotoxicity of hospital laundry wastewaters treated with photocatalytic ozonation. *Science of the Total Environment* v.443, p.566–572. 2013.

KIM, D. J.; LEE, H. I.; YEI, J. E.; KIM, S. J.; KIM, J. M., Ordered mesoporous carbons: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, 43: 1868, 2005.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de Pinus maximinoi H. E. Morre**. Curitiba. 2000. 297p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.

KUMAR, K.V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. **Journal Colloid Interface Science**, v. 284, p. 14-21, 2005.

KURODA, E. K.; JÚNIOR, E.C. de A.; BERNARDO, L. D.; TROFINO, J. C.; Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 18 a 23 de setembro de 2005 - Campo Grande/MS.

Labegalini A. Obtenção de biochar a partir da pirólise rápida da torta de pinhão manso: uso como adsorvente e suporte. 2013. 116 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, 2013.

Lacerda RS. Caracterização química, bioquímica e físico-química da torta de mamona para seu aproveitamento na produção de material biodegradável e na alimentação animal. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2013.

Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 1898, 24, 1–39.

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

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Eastern, v. 40, n. 9, p. 1361, Sept. 1918.

LAPERTOT, M. et al. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res.* 40, 1086 – 1094, 2006.

László, K.; Podloscielny, P.; Dabrowski, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science* v.252 p.5752 – 5762, Setembro 2005.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, v. 41, p. 267-275, 2003.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; BÉGUIM F.; CLINARD C.; ROUZAUD J. N. HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite. *Carbon*, v. 42, p. 1305-1310, 2004.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; JUAN-JUAN J. ;CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*, v. 42, p. 1371-1375, 2004.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH. *Carbon*, v. 39, p. 751-759, 2001.

LIN, S. H. e LO, C. C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water Research*, v 31, n 8, p 2050-2056, 1997.

Linhares FA, Marcílio NR, Melo PJ. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. *Scientia cum Industria*. 2016; 4(2), 74-79.

Liu, S. X.; Chen, X.; Liu, Z. F.; Wang, H. L. 2007. *J. Hazard. Mater.* 2007, 141, 315.

LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água.** Dissertação de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2012.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, v. 39, p. 741-749, 2001.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, v. 39, p. 741-749, 2001.

LU L, MA Y-A, KUMAR M, LIN J-G. Photo-Fenton pretreatment of carbofuran – Analyses via experimental design, detoxification and biodegradability enhancement. *Separation and Purification Technology*. 81, p.325-331. 2011.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GLUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; Macêdo A, Santos R, Langbhen R, Silva R, Silva A, dos Santos HTL, Lauar T, Ferreira CA, Pantoja LA, Santos AS. Avaliação do potencial de coprodutos da cadeia do biodiesel para produção de etanol. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*. 2015;1(2):1002-1009.

MAFRA, M. R., IGARASHI-MAFRA, L., ZUIM, D. R., VASQUEZ E. C., FERREIRA, M. A. Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an orange peel adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, V.30, p. 657-665, 2013

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, v. 272, p. 187-195, 2011.

MAKHOTKINA, O. S.; PREIST S.V.; PARKHOMCHUK, E. V. **Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H₂O₂ photo-assisted reactions**. Applied. Catalysis. B: Environmental, 74, 134. 2016.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.

Marengo RA, Lopes NF. Fisiologia vegetal: fotossíntese, respiração, relações hídricas e nutrição mineral. Editora UFV. 2009.

MASSCHELEIN, W. J. "Adsorption." In: **Unit Processes in Drinking Water Treatment**, Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA. p. 321-363, 1992.

McKay, G.; Otterburn, M.S.; Sweeney, A.G. *Water Res.* v.14 (1980) p.15.

Mckendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 2002;83(1):37-46.

McLintock, I. S. Comments on the Elovich equation. **Journal of Catalysis**, v. 16, p. 126-128, 1970.

MEDEIROS, E. N. M. (2010). **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 149p.

MEDEIROS, L. L.; JÁGUARIBE, E. F.; BARRETO, M. da C. S.; ARAÚJO, L. P. de. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu and coconut shells in removing residual chlorine. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.22, n.1, p.41-47, 2005.

MÉNDEZ-ARRIAGA F, ESPLUGAS S, GIMÉNEZ J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofenin water by photo-Fenton. *Water Research* v.44, p. 589-595. 2010.

MÉNDEZ-ARRIAGA F, ESPLUGAS S, GIMÉNEZ J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofenin water by photo-Fenton. *Water Research* v.44, p. 589-595. 2010.

Meryemoglu, B.; Irmak, S.; Hasanoglu, A.; *Fuel Process. Technol.* 2016, 151, 59.

MIRALLES-CUEVAS S, AUDINO F, OLLER I, SÁNCHEZ-MORENO R, PÉREZ J.A.S, MALATO S. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and ozonation). *Separation and Purification Technology* v. 122, p. 515-522. 2014.

MIRALLES-CUEVAS S, AUDINO F, OLLER I, SÁNCHEZ-MORENO R, PÉREZ J.A.S, MALATO S. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and ozonation). *Separation and Purification Technology* v. 122, p. 515-522. 2014.

MIRALLES-CUEVAS S, AUDINO F, OLLER I, SÁNCHEZ-MORENO R, PÉREZ J.A.S, MALATO S. Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)-EDDS Complex and ozonation). *Separation and Purification Technology* v. 122, p. 515-522. 2014.

MOCELIN, Chistiane. **Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MOCELIN, E.Z. **Antraquinona e surfactante para otimização do processo Kraft com Pinus taeda**. Curitiba. 2005. 72p. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná.

MOHAPATRA D.P, BRAR S.K, TYAGI R.D, PICARD P, SURAMPALLI R.Y. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment* v. 470-471, p.58-75. 2014.

MOHAPATRA D.P, BRAR S.K, TYAGI R.D, PICARD P, SURAMPALLI R.Y. Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge-carbamazepine. *Science of the Total Environment* v. 470-471, p.58-75. 2014.

MOMANI, A.; SHAWAQFEH, A.T.; SHAWAQFEH, M. Solar wastewater treatment plant for aqueous solution of pesticide fares. *Solar Energy* v.81,n.10, 1213-1218, 2007.
MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.

MOREIRA, J. S. **Preparação e caracterização de materiais carbonosos contendo compostos de silício obtidos a partir da casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade federal do Espírito Santo, Vitória, 2002.

MOREIRA, S.D.A.. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental) -

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MORENO, R. M.; JUNIOR, E.C. A.; FRANCO, T. T. Predição da porosidade e capacidade de adsorção em carvões ativados utilizando iodo e azul de metileno. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2005, São Paulo.

MORO G.D., MANCINI A., MASCOLO G., IACONI C.D. Comparison of UV/H₂O₂ based AOP as an end treatment or integrated with biological degradation for treating landfill leachates. *Chemical Engineering Journal* v. 218, p.133–137, 2013.

Moutinho VHP, Rocha JJMD, Amaral EPD, Santana LGDM, Águiar OJRD. Chemical and Energetic Properties of Amazonian Woods of the Second Cutting Cycle. *Floresta e Ambiente*. 2016;23(3): 443-449.

NAMANE, A.; HELLAL, A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* xxx (2006) xxx – xxx.

NBR 8112; Carvão vegetal - Análise imediata - Método de ensaio, 1986.

NBR NM 248; Agregados - Determinação da composição granulométrica, 2003.

Neves TA, Protássio TP, Couto AM, Trugilho PF, Silva VC, Vieira CMM. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais, visando à produção de carvão vegetal. *Pesquisa Florestal Brasileira*. 2011;31(68):319-330.

NEYENS E., BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* p. 33–50. 2003.

NEYENS E., BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* p. 33–50. 2003.

NGUYEN, C. and DO, D.D., (1995); Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells, *Carbon* Vol.33, No.12. p.1717-1725.

Nobre JRC, Castro JP, Bianchi ML, Borges WMDS, Trugilho PF, Moulin JC, Napol A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçanduba. *Scientia Forestalis*. 2015;43(107):693-702.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005. ISSN 0039-9140. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914004006186> >.

Nunes, E.N. (2018). Produção De Adsorventes Utilizando Resíduo De Cajá (*Spondias Mombin* L.) Para O Tratamento De Disruptores Endócrinos. Tese de Doutorado em Engenharia Agrícola, Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina, PB, 104 p.

Ogata BH. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz. 2013.

OLAFADEHAN, O.A.; JINADU, O.W.; SALAMI, L.; POPOOLA, O.T. Treatment of Brewery Wastewater Effluent using Activated Carbon prepared from Coconut Shell. **International Journal of Applied Science and Technology**, v. 2 (1), p.165-178, 2012.

Oliveira, G. F. D.; Andrade, R. C. D.; Trindade, M. A. G.; Andrade, H. M. C.; Carvalho, C. T. D.; Química Nova 2017, 40, 284

OLLER I., MALATO S., SANCHES-PEREZ J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*. 2010.

Orsini RR. Estudo do aproveitamento do resíduo da lavoura cafeeira como fonte de biomassa na produção de hidrogênio. 2012. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. 2012.

Oyedun AO, Gebreegziabher T, Hui CW. Mechanism and modelling of bamboo pyrolysis. *Fuel Process Technol.* 2013;106:595–604.

Özkaya, B. **Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models**. *Journal of Hazardous Materials B*129 p.158 – 163, Setembro 2005.

PARANÁ, **Manual de controle de poluição hídrica**. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMA), Curitiba: IAP-GTZ , 1997.

PATIAS, S. G. O.; SAVIO, J.; COSTELLI, M. C.; SILVA, A.; CANCELIER, A.; LOPES, T. J. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 2, p. 1482-1492, 2015.

PELEKANI, C. and SNOEYINK, V.L. (2000); Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution (1999), *Carbon* Vol.38, p.1423-1436.

PEREIRA, J. O. S.; REIS, A.; NUNES, O.; BORGES, M.; VILAR, V. P.; BOAVENTURA, R. R. Assessment of solar driven TiO₂-assisted photocatalysis efficiency on amoxicillin degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 2, p. 1292-1303, 2014.

POLAERT, I.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon. **Chem. Eng. Sci.**, 57, p. 1585-1590, 2002.

Poots, V.J.P; McKay, G.; J.J. *Water Pollut. Control Fed.* v.50 (1978) p.926.

PRIMO, O.; RIVEIRO, M. J.; ORTIZ, I. **Photo-Fenton process as an eficiente alternative to the treatment of landfill leachates.** *Journal of Hazardous Materials.* v.153, 2016.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M., Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon*, 43: 2857, 2005.

Qiu, H.; LV, L.; Pan, B. C.; Zhang, Q. J.; Zhang, W.; Zhang, Q. Critical review in adsorption kinetic models. **J. Zhejiang Univ. Sci. A.**, v. 10, p. 716-724, 2009

RADOVIC, L. R.; MORENO-CASTILLA, C.; RIVERA-UTRILLA, J. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. **Chemistry and Physics of Carbon**, v. 27, p. 227 405, 2000.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S. Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v. 32, p. 3772-3780.1998.

REIS B.G, Avaliação Da Eficiência De Processos Avançados Na Remoção De Toxicidade de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais. 2013.

RENOU S, GIVAUDAN J.G; DIRASSOUYAN F, MOULIN P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* v.150 p.468–493. 2008.

Resources, Conservation and Recycling, v. 25, p. 171-193, 1999.

RIBEIRO, M. C. M. Avaliação da Possibilidade de Reuso de Efluentes Têxteis após Tratamento Complementar com Processos Oxidativos Avançados. 2009. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, UFMG, Belo Horizonte.

RIGATTO, P.A.; DEDECEK, R.A.; MATOS, J.L.M. Influência dos atributos do solo sobre a qualidade da madeira de Pinus taeda para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore.** Viçosa. v.28, n.2, p.267-273. 2004.

RIVAS F J, BELTRÁN F J, FRADES J, BUXEDA P. Oxidation of hidroxybenzoic acid by Fenton´s reagent. *Water Research.* v.35, p. 387-396, 2001.

RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. **Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites.** *Journal of Hazardous Materials.* 15, 407, 2016.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v.45, p. 4311-4340, 2015.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 126 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

RODRIGUEZ, M.; BEN ABDERRAZIK, N.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Iron (III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions. **Appl. Catal. B: Environ.**, 37, p. 131-137, 2002.

ROVANI, S.; CENSI, M. T.; PEDROTTI, S. L. JR.; LIMA, É. C.; CATALUÑA, R.; FERNANDES, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 271, p. 311-320, 2014.

ROZADA, F.; CALVO, L.F.; GARCIA, A.I.; MARTIN-VILLACORTA, J.; OTERO, M. Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**. v. 87, n. 3, p. 221-230. 2003.

SALAME, I. I.; BANDOZ, T. J., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, *J. Colloid Interface Sci.*, 210: 367, 1999.
Salas-Enríquez BG, Torres-Huerta AM, Conde-Barajas E, Domínguez-Crespo MA, Díaz-García L, Negrete MDLLX. Activated carbon production from the *Guadua amplexifolia* using a combination of physical and chemical activation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124(3):1383-1398.

Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination* 280, 1–13.

SCHETINO JR., M. A.; FREITASK, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, nov. 2009.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Toledo, PR, 2008

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SCHULTZ, R.P. **Loblolly pine - The ecology and culture of loblolly pine (Pinus taeda L.)**. USDA Forest Service. Agricultural Handbook. 514p. 1997.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14, i. 2, p. 88-103, 1995.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 183, p. 151-195, 2011.

greg, W. H.; ZHENG, J. Preparation of mesoporous carbon from comercial actived carbon with steam activation in the presence of cerium oxide. **Journal of Colloid on Interface Science**, v. 264, p. 467-473, 2003.

SILVA et al., 2004; LAPERTOT et al., 2006; MOMANI et al., 2007; XU et al., 2007
SILVA, M. R. A.; Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P. Estudo da aplicação do processo foto-fentonsolar na degradação de efluentes de indústria de tintas. *Ecl. Quím.*v. 29, n.2, 19-26, 2004.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 460pp, 2000.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference To the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v.57 (4), p.603–619, 1985.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5° ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

Skoog, D.A.; West, D.M; Holler, F.J.; Crouch, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 8ª edição, 2006.

Souza, R. S.; Carvalho, S. M. L.; Garcia Júnior, M. L. R.; Sena, R. S. F.; *Acta Amazonica* 2009, 39, 661.

Srivastava, V.C.; Swamy, M.M.; Mall, I.D.; Prasad, B.; Mishra, I.M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects* v.272 p.89 – 104, Setembro 2005.

STASINAKIS A.S. Use of selected advanced oxidation process (AOPs) for wastewater treatment- A mine Review. *Global NEST Journal*, v. 10, n.o 3, p. 376-385. 2008.

STASINAKIS A.S. Use of selected advanced oxidation process (AOPs) for wastewater treatment- A mine Review. *Global NEST Journal*, v. 10, n.o 3, p. 376-385. 2008.

Sturion JA, Pereira JCD, Chemin MS. Qualidade da madeira de Eucalyptus viminalis para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. *Boletim de Pesquisa Florestal*. 1988;(16):55-59.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. **Elsevier Applied Science: Amsterdam**, p. 278, 1990.

Tancredi, N.; Medero, N.; Möller, F.; Píriz, J.; Plada C.; Cordero T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *Journal of Colloid and Interface Science* 279 p.357–363, Junho 2004

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Acid – insoluble lignin in wood and pulp. TAPPI test methods T 222 om-88. Atlanta: Tappi Press, v.1, 1999.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T19 m-50: pentosans in wood**. Atlanta: Tappi Technology Park, 1950.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 223 cm-01: **Solvent extractives of wood and pulp**. Atlanta: Tappi Technology Park, v.2, 2001.

TAPPI-Technical Association of Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T264 om-88: preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Tecnology Park, 1996.

TAPPI-Technical Association of Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T211 om-02: ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**. Atlanta: Tappi Tecnology Park, 2007.

Tarasevich, Y. I.; Colloids Surf., A 2001, 176, 267

TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 83 p. 2004.

TOLEDO, L. C.; SILVA, A. C. B.; AUGUSTI, R.; LAGO, R. M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. **Chemosphere**, 50, p. 1049-1054, 2003.

TOMASZEWSKI, W.; GUN'KO, V. M.; ZIEBA, S.; LEBODA, R., Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives, J. Colloid Interface Sci., 266: 388, 2003.

TRINDADE, G. ESTUDO QUÍMICO E FÍSICO-QUÍMICO DA Mimosa Hostilis Benth. Tese de Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo. 2000.

Tutem, E.; Apak, R.; Unal, C.F. Water Res. v.32 (1998) p.2315.

Vassilev, S. V., Kitano, K., Vassileva, C. G. (1997). "Relations between ash and chemical and mineral composition of coals". Fuel, 76, 3-8.

VIEIRA, A. P., SANTANA, S. A. A., BEZERRA, C. W. B., SILVA, H. A. S. S., CHAVES, J. A. P., MELO, J. C. P., SILVA, E. C., Fo., AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v.166(2-3), p.1272-1278, 2009.

WARREN, B. E. X-ray diffraction in random layer lattices. Phys. Rev., v. 59, p. 693-698, 1941.

Weber, W.J.; Morris, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, 89 SA2, 31–39, 1963.

XU, X.R.; LI, H.B.; WANG, W. H.; et al. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*, v.57, n.7, 595-600, 2004.

Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng Ch. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007;86:1781–8.

Yi Q, Qi F, Cheng G, Zhang Y, Xiao B, Hu Z, Shiming L, Haiyan C, Xu S. Thermogravimetric analysis of co-combustion of biomass and biochar. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013;112(3):1475-1479.

YOSHIZAWA, N.; MARUYAMA K.; YAMADA Y.; ISHIKAWA E.; KOBAYASHI M. TODA Y.;SHIRAISHI M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*, v. 81, p. 1717-1722, 2002.

YOSHIZAWA, N.; MARUYAMA K.; YAMADA Y.; ZIELINSKA-BLAJET, M. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal-and coconut shell-based carbons. *Fuel*, v. 79, p. 1461-1466, 2000.

Yu Y, Fu X, Yu L, Liu R, Cai J. Combustion kinetics of pine sawdust biochar. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;124(3):1641-1649.