



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANNA SYLMARA DA COSTA LOPES

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG)
PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**

BELÉM
2012

ANNA SYLMARA DA COSTA LOPES

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG)
PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Orgânicos

ORIENTADORES: Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil

BELÉM

2012

ANNA SYLMARA DA COSTA LOPES

**MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG)
PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processos Orgânicos

DATA DA AVALIAÇÃO: _____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho
(PPEQ/ITEC/UFPA - ORIENTADORA)

Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil
(PPEQ/ITEC/UFPA - ORIENTADOR)

Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria
(PPEQ/ITEC/UFPA - MEMBRO)

Dr. Marcelo de Oliveira Lima
(IEC/SVS/MS - MEMBRO)

BELÉM
2012

AGRADECIMENTOS

A Deus, criador de tudo, pela existência, por ter me dado coragem, paciência e persistência em busca de meus ideais.

A meus pais, em especial minha mãe, Maria Margarida.

As minhas irmãs Sophia e Slynara, que sempre me ajudaram nas horas mais difíceis. Aos cunhados Valdinir e Guilliano. A minha amada prima, amiga de todas as horas Leiliane Maciel.

Ao Instituto Evandro Chagas, em especial ao Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente, pela oportunidade, e conhecimento adquirido. A meus companheiros de laboratório sempre comigo nos bons e maus momentos, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho, em especial Iris Lopes, Gueive Pena, Andreia Oliveira, Sara Câmara, Camila Barreiros, Erika Furtado e Kelson Faial.

Ao mestre, Rosivaldo Mendes, pesquisador do Instituto Evandro Chagas, por toda sua dedicação, paciência e acima de tudo amizade. A Adaelson Medeiros pelo auxílio nos cálculos estatísticos.

Aos meus orientadores Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho e Prof. Dr. Davi do Socorro Barros Brasil pela paciência, dedicação e confiança na realização deste trabalho.

A minha grande amiga Tânia Ferreira, que apesar da distância, sempre me deu forças para lutar, e nunca desistir dos meus sonhos.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

“ Bom mesmo é ir a luta com determinação,
Abraçar a vida e viver com paixão,
Perder com classe e vencer com ousadia,
Pois o triunfo pertence a quem se atreve.
E a vida é muito para ser insignificante”

Charles Chaplin

RESUMO

Neste trabalho estudaram-se as características de superfície de CAG comercial *in natura* (CA-1) e tratado por (HNO₃) (CA-2) e suas aplicações na adsorção de benzeno e tolueno. Caracterização dos adsorventes: área superficial específica - S_{BET} e distribuição de poros (adsorção de N₂/77 K), *pH* (norma ASTM D3838-05), grupos funcionais de superfície (FTIR e método de *Boehm*). Foram realizados ensaios de adsorção em sistema batelada (25°C/140 rpm/25 minutos) e sistema de coluna em leito fixo, onde as amostras foram quantificadas por cromatografia gasosa com extração por *headspace* método EPA 0010. A S_{BET} e o volume médio dos poros do adsorvente CA-2 diminuíram com relação aos valores de CA1, bem como o valor do *pH*. Houve aumento de grupos funcionais ácidos determinados pelo método de *Boehm* do adsorvente CA-2 em relação ao CA-1, o que foi confirmado pela determinação de FTIR, na qual a intensidade das bandas de absorção foram mais intensas para CA-2. Obtiveram-se percentuais de remoção de benzeno de 92,6 e 93,6 (%) a partir de CA-1 e CA-2, respectivamente, e para tolueno de 93,2 e 94,3 (%) para CA-1 e CA-2. Os dados dos testes cinéticos foram ajustados satisfatoriamente pelo modelo matemático de pseudo-segunda ordem, baseado nos testes estatísticos aplicados, havendo diferenças estatísticas significativas entre o adsorvente tratado (CA-2) e o *in natura* (CA-1). Realizaram-se ensaios de equilíbrio de adsorção e correlacionaram-se os resultados pela Isoterma de *Langmuir*, com resposta satisfatória para o referido modelo. A partir do sistema de adsorção em coluna de leito fixo e considerando o maior valor de vazão volumétrica ($Q=100$ mL/min) utilizado no referido sistema obtiveram-se os resultados mais significativos de adsorção de benzeno e tolueno empregando (CA-2) como adsorvente.

Palavras - chave: Adsorção, carvão ativado, modificação de superfície, benzeno, tolueno.

ABSTRACT

In this work they were studied the characteristics of surface of CAG commercial in natura (CA-1) and treated for (HNO₃) (CA-2) and their applications in the adsorption of benzene and tolueno. Characterization of the adsorventes: specific superficial area - SBET and distribution of pores (adsorption of N₂/77 K), pH (norm ASTM D3838-05), functional groups of surface (FTIR and method of Boehm). Adsorption tests were performed in batch system and fixed bed column (25 ° C/140 rpm/25 minutes), where the samples were quantified by gas chromatography with headspace extraction by EPA method 0010. The SBET and the average volume of the pores of the adsorbent CA-2 decreased with relation to the values of CA1 as well as the pH. There was an increase of acidic functional groups determined by the method Boehm of the adsorbent CA-2 in relation to CA-1, which was confirmed by determining FTIR, in which the intensity of the absorption bands were more intense for CA-2.

Test data were fitted satisfactorily by kinetic mathematical model of pseudo-second order, based on statistical tests applied, with statistically significant differences between the treated adsorbent (CA-2) and in natura (CA-1). Assays were performed equilibrium adsorption, and the results correlated by the Langmuir isotherm, with satisfactory response for that model. From the adsorption system in a fixed bed column and considering the highest volumetric flow (Q = 100 mL / min) used in this system yielded the most important results of adsorption of benzene and toluene using (CA-2) as adsorbent

Keywords: Adsorption, activated charcoal, surface modification, benzene, toluene.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Esquema 3.1	Classificação das isothermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>).....	21
Esquema 3.2	Esquema do escoamento de um fluido através de um leito fixo.....	27
Esquema 3.3	Curva de ruptura (<i>Breakthroug</i>).....	28
Ilustração 3.4	Principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.	32
Esquema 4.1	Sistema Experimental da adsorção em coluna de leito fixo.....	47
Esquema 4.2	Fluxograma do resumo esquemático dos testes estatísticos aplicados sobre os dados das variáveis analisadas para os testes de cinética, equilíbrio.....	50
Gráfico 5.1	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do carvão CA-1.....	53
Gráfico 5.2	Isoterma de adsorção-dessorção de N ₂ a 77 K do carvão CA-2.....	53
Gráfico 5.3	Espectro de FTIR dos carvões ativados CA-1 e CA-2.....	56
Gráfico 5.4	Remoção percentual de Benzeno para os adsorventes CA-1 e CA-2.....	58
Gráfico 5.5	Remoção percentual de Tolueno para os adsorventes CA-1 e CA-2.....	58
Gráfico 5.6	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os adsorventes CA-1 e CA-2 para a adsorção de benzeno.....	61
Gráfico 5.7	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os adsorventes CA-1 e CA-2 para a adsorção de tolueno.....	61
Gráfico 5.8	Dados de adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) ajustados pelo modelo de matemático de <i>Langmuir</i>	65
Gráfico 5.9	Corrida 3 - Curva de ruptura para amostra CA-2 utilizando benzeno a 60 mg/L ($Q_1=70,0$ mL/min).....	68
Gráfico 5.10	Corrida 7 - Curva de ruptura para amostra CA-2 utilizando tolueno a 60 mg/L ($Q_1=70,0$ mL/min).....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Intervalos de tempo de coleta de cada amostra de acordo com as vazões e tempo total de percolação.....	48
Tabela 5.1	Propriedades físicas dos carvões ativados.....	52
Tabela 5.2	Grupos Funcionais ácidos e básicos da superfície dos carvões ativados.....	54
Tabela 5.3	Dados da quantidade adsorvida de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2.....	57
Tabela 5.4	Resultados do primeiro teste de hipóteses para adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (R , %).....	59
Tabela 5.5	Resultados do segundo teste de hipóteses para a adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (R , %).....	60
Tabela 5.6	Parâmetros cinéticos para remoção de benzeno e tolueno para os adsorventes CA-1 e CA-2.....	62
Tabela 5.7	Dados da quantidade adsorvida de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2.....	63
Tabela 5.8	Resultados do primeiro teste de hipóteses para adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (q_e , mg/g).....	63
Tabela 5.9	Resultados do segundo teste de hipóteses (<i>teste t</i> e <i>Wilcoxon</i>) para adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (q_e , mg/g).....	64
Tabela 5.10	Parâmetros dos modelos das isotermas de <i>Langmuir</i> para Benzeno e Tolueno e adsorventes CA-1 e CA-2.....	66
Tabela 5.11	Corrida 3: resultados experimentais para o adsorvente CA-2 utilizando benzeno a 60 mg/L (Q_1 , 70,0 mL/min).....	67
Tabela 5.12	Corrida 7: resultados experimentais para o adsorvente CA-2 utilizando tolueno a 60 mg/L (Q_1 , 70,0 mL/min).....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVEATURAS

NAPL	Líquido de fase não aquosa
CAG	Carvão ativado granular
PT	Titulação potenciométrica
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectrometry
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
SNC	Sistema Nervoso Central
VMP	Valores máximos permissíveis
VOCs	<i>volatile organic compounds</i>
ATDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BTEX	Benzene, toluene, etilbenzeno e xilenos.

LISTA DE SÍMBOLOS

S_{BET}	Área superficial específica (m^2/g);
d_{DMS}	Diâmetro médio de <i>Sauter</i> (mm);
V_P	Volume total de poros (cm^3/g);
M	Massa do adsorvente (g);
V	Volume da solução (L);
t	Tempo (minutos);
R	Quantidade removida pelo tempo (%);
C_0	Concentração inicial do adsorbato em solução (mg/L);
C_e	Concentração de equilíbrio do adsorbato em solução (mg/L);
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio, por unidade de massa, (mg/g);
q_t	Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (s), por unidade de massa, (mg/g);
Q_0	Máxima quantidade de adsorbato adsorvida, por unidade de massa, para a isoterma de <i>Langmuir</i> (mg/g);
k_L	Constante da isoterma da <i>Langmuir</i> , relacionada com a energia de adsorção (L/mg);
R_L	Fator de separação (adim);
k_F	Constante da isoterma de <i>Freundlich</i> ($g/mg.min$)
n	Constante relacionada à intensidade de adsorção para a isoterma de <i>Freundlich</i> (adim);
k_{di}	Constante do modelo de Difusão intrapartícula ($mg/g.min^{0.5}$);
C	Constante de espessura da camada limite para difusão intrapartícula
k_2	Constante de velocidade do modelo cinético de Pseudo-segunda ordem ($g/mg.min$);
P/P_0	Pressão relativa (adim)
SQE	Soma de Quadrado de Erros
s	Desvio padrão amostral
s^2	Variância amostral

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO.....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	ADSORÇÃO.....	19
3.1.1	O fenômeno da adsorção	19
3.1.2	Tipos de adsorção	20
3.1.3	Isotermas de Adsorção	20
3.1.3.1	Isoterma de Langmuir.....	22
3.1.3.2	Isoterma de Freundlich.....	24
3.1.4	Cinética de Adsorção	24
3.1.5	Adsorção em colunas de leito Fixo	26
3.2	ADSORVENTES.....	29
3.2.1	Carvão ativado	29
3.2.2	Caracterização do adsorvente	30
3.2.2.1	Caracterização física.....	31
3.2.2.2	Caracterização química (química de superfície).....	31
3.3	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (<i>volatile organic compounds</i> – VOCs).....	33
3.3.1	Aspectos toxicológicos de compostos orgânicos (Benzeno e Tolueno)	35
3.3.2	Origem da contaminação de recurso hídrico por compostos orgânicos (Benzeno e Tolueno)	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS.....	38

4.1.1	Equipamentos.....	38
4.1.2	Materiais.....	38
4.2	OBTENÇÃO DO CAG MODIFICADO.....	39
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	39
4.3.1	Classificação Granulométrica por Peneiramento.....	39
4.3.2	Área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_p).....	39
4.3.3	Determinação de potencial hidrogeniônico (pH).....	40
4.3.4	Determinação de grupos funcionais, por titulação potenciométrica.....	40
4.3.4.1	Determinação de grupos ácidos.....	41
4.3.4.2	Determinação de grupos básicos.....	41
4.3.5	Determinação de grupos funcionais de superfície por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	42
4.4	ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (BENZENO E TOLUENO).....	42
4.4.1	Soluções de compostos orgânicos utilizados nos ensaios de adsorção.....	42
4.4.2	Determinação analítica dos compostos orgânicos.....	42
4.4.2.1	Extração de Benzeno e Tolueno.....	42
4.4.2.2	Análises Cromatográficas.....	43
4.4.2.3	Curva de Calibração.....	43
4.4.2.4	Quantificação de Benzeno e Tolueno.....	43
4.4.3	Cinética de Adsorção de Benzeno e Tolueno.....	44
4.4.3.1	Teste preliminar de cinética de adsorção de Benzeno e Tolueno em CA.....	44
4.4.3.2	Ensaio de Cinética de Adsorção de Benzeno e Tolueno por CA.....	44
4.4.4	Equilíbrio de Adsorção de Benzeno e Tolueno.....	45
4.4.4.1	Teste preliminar de tempo de contato.....	45
4.4.4.2	Ensaio de Equilíbrio de Adsorção de Benzeno e Tolueno por CA.....	46

4.4.5	Ensaio de adsorção de benzeno e tolueno em leito fixo.....	46
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	48
4.5.1	Avaliação estatística dos dados de remoção (R , %) de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2 a partir do estudo de cinética de adsorção.....	49
4.5.2	Avaliação estatística dos dados experimentais de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2 a partir do estudo de equilíbrio de adsorção.....	49
4.5.3	Avaliação de adequação dos modelos teóricos de cinética e equilíbrio de adsorção aos dados experimentais.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	52
5.1.1	Classificação Granulométrica por Peneiramento.....	52
5.1.2	Área Superficial Específica (S_{BET}) e Volume Total de Poros (V_p).....	52
5.1.3	Potencial Hidrogeniônico (pH)	54
5.1.4	Caracterização de grupos funcionais da superfície do adsorvente por metodologia de <i>Boehm</i>	54
5.1.5	Caracterização da superfície do adsorvente por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR	55
5.2	RESULTADOS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (BENZENO E TOLUENO).....	57
5.2.1	Cinética de Adsorção de Benzeno e Tolueno.....	57
5.2.1.1	Resultados da avaliação estatística dos dados de remoção (R , %) de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2	58
5.2.1.2	Resultados da avaliação de adequação dos modelos teóricos de cinética de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula aos dados experimentais.....	60
5.2.2	Equilíbrio de Adsorção de Benzeno e Tolueno.....	62
5.2.2.1	Resultados da avaliação estatística aplicada aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2.....	62
5.2.2.2	Resultados da avaliação de adequação dos modelos teóricos de equilíbrio de adsorção, <i>Langmuir</i> e <i>Freudlich</i> , aos dados experimentais	65
5.2.3	Adsorção em leito fixo.....	67

6	CONCLUSÕES.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICES.....	82
	APÊNDICE A.....	83
	APÊNDICE B.....	88

1 INTRODUÇÃO

Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação, com relação aos lançamentos de compostos orgânicos em corpos receptores tem incentivado a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que contenham tais poluentes (BORBA, 2006).

A contaminação de águas e solos por inúmeras substâncias tóxicas (metais pesados, compostos orgânicos voláteis, etc.) como consequência de derramamentos, acidentes, ou resíduos industriais, entre outros, representa hoje sérios problemas à saúde pública e diversos tipos de impactos ambientais. Quando ocorre um derramamento de combustíveis (gasolina, diesel e querosene), uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Por ser pouco solúvel em água, o combustível derramado, contendo mais de uma centena de componentes, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa (NAPL). Em contato com a água, os compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e as três formas do xileno – *orto*, *meta* e *para* – BTEX) se dissolverão parcialmente, sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático (SILVA et al., 2002). Estes compostos são indicadores específicos utilizados para caracterizar áreas contaminadas por gasolina. Segundo Tiburtius et al. (2005) e Trigueiros (2008), a principal fonte de contaminação de águas subterrâneas por BTEX são decorrentes dos pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição, favorecidos pelo envelhecimento dos taques de estocagem. Os compostos BTEX ocorrem, normalmente em concentrações que variam de 1 a 60 mg/L em águas subterrâneas (SU, LU e HU, 2008).

A remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo é complexa e relativamente longa podendo-se optar por técnicas de remediação no local “in situ” ou fora do local “ex situ” A escolha da melhor técnica depende do local contaminado, da legislação vigente, custos, interações dos contaminantes com o meio e o tempo para a remediação. Os processos físicos e químicos são os mais utilizados como: *pump and treat* (bombear e tratar) e *air stripping* (injeção de ar) (TIBURTIUS, 2008), entre outros processos. A dificuldade de atendimento aos parâmetros exigidos pela legislação, os elevados custos e/ou a complexidade operacional aumentam o interesse por tecnologias alternativas, dentre as quais é possível destacar a adsorção (ZHOU et al., 2008; XU e ZHU, 2009; CAVALCANTI et al., 2009). Sistemas de adsorção têm sido identificados como uma das tecnologias eficazes para a remoção de BTEX de soluções aquosas, pois, além de removê-los, torna possível recuperá-los

por dessorção. Inúmeros adsorventes podem ser utilizados, entre eles, carvão ativado, devido às suas propriedades hidrofóbicas e sua elevada área superficial (LILLO-RÓDENAS et al., 2006).

A adsorção de compostos orgânicos por carvão ativado (CA) é uma das tecnologias mais utilizada para tratamento de efluentes industriais (NAGANO et al., 2000; JUANG, WU e TSENG, 2002 *apud* VASQUES et al., 2006). O carvão ativado é um adsorvente microporoso que pode ser obtido de uma variedade de materiais carbonáceos, incluindo madeira, hulha, lignina, casca de coco, entre outros (BAÇAOUUI et al., 2001; GARCIA, ALONSO e TASCÓN, 2001 *apud* VASQUES et al., 2006). Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. A estrutura do CA é basicamente constituída por uma base grafítica em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais (GARCIA, ALONSO e TASCÓN, 2001 *apud* VASQUES et al., 2006).

Neste trabalho foi estudada a adsorção de benzeno e tolueno a partir de soluções aquosas por carvão ativado granular (CAG) comercial *in natura* e tratado por ácido nítrico (6 M).

Em carvões ativados comerciais, os grupos funcionais com alto teor de oxigênio, grupos ácidos, estão presentes em menor concentração. A química da superfície do CA depende essencialmente, de seu conteúdo de heteroátomos (oxigênio e hidrogênio), principalmente da presença de compostos complexos de oxigênio. Estes compostos determinam a sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas. As cargas de superfície de (CA) podem ser originada a partir da dissociação dos grupos funcionais da superfície ou da adsorção de íons da solução (Radovic et al. 2000).

Os estudos de Daifullah e Girgis (2002) relatam que o aumento da acidez na superfície do carvão ativado aumenta a eficiência na adsorção de BTEX, particularmente benzeno e tolueno. Os resultados dos estudos de Lillo-Ródenas et al. (2006), sobre a adsorção de benzeno e tolueno por CA mostraram que os carvões ativados quimicamente foram mais eficientes na adsorção de benzeno e tolueno.

Os carvões ativados granulados comerciais são produzidos em grande escala a partir de matérias-primas de baixo custo e podem ser uma alternativa viável para a adsorção de contaminantes orgânicos (BTEX) de sistemas aquosos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência da modificação da superfície de carvão ativado granular (CAG) tratado por ácido nítrico concentrado (HNO_3) na adsorção de benzeno e tolueno de soluções aquosas. Os dados experimentais da adsorção dos sistemas estudados foram avaliados por análise estatística.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os adsorventes, CAG *in natura* e modificado;
- Estudar a cinética de adsorção de benzeno e tolueno por CAG *in natura* e modificado;
- Estudar o equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CAG *in natura* e modificado;
- Estudar a adsorção de benzeno e tolueno por CAG *in natura* e modificado em coluna de leito fixo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADSORÇÃO

3.1.1 O fenômeno da adsorção

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e uma fase fluida (gás ou líquido), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente). São duas as fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente, havendo uma tendência de uma acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (BLANCO, 2001). Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorbato) desloca-se por difusão da fase fluida até a interface fluido - sólido, devido à diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente. Após atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorbato (McCABE et al., 1993; RUTHVEN, 1997). O processo de adsorção é, por muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão pode promover a remoção do soluto adsorvido no sólido.

Segundo Haghseresht et al. (2002), a quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50%.

A adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente pode ser afetado pelo tipo de adsorvente, pelo seu modo de preparação e ativação (química ou física), que condiciona os tipos de grupos funcionais presentes em sua superfície (LÁSZLO et al., 2005).

O tamanho e o peso da molécula, polaridade e hidrofobicidade, solubilidade do adsorbato no solvente utilizado, além da acidez ou basicidade, que é determinado pelo grupo funcional da molécula (LÁSZLO et al., 2005), podem afetar a capacidade de adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente.

Os principais fatores operacionais que podem influenciar a adsorção são: a temperatura, polaridade do solvente, velocidade da agitação, relação sólido – líquido, tamanho das partículas do sólido, concentração inicial do adsorbato, pH da solução, outras espécies competitivas e impurezas na superfície do adsorvente (HAGHSERESHT et al., 2002).

3.1.2 Tipos de adsorção

Dependendo do tipo de adsorção, ou seja, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981).

A adsorção física, ou fisorção, 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. O calor de adsorção é pequeno, e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação (CLAUDINO, 2003), bem como é sempre uma reação exotérmica. Este tipo de adsorção, também chamada de Van der Waals, é um processo rápido e reversível, decorrente da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Assim, desta forma, o adsorvente pode ser utilizado outras vezes, ou seja, regenerado. Além disso, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada, ou seja, não envolve significativa mudança no orbital eletrônico das espécies envolvidas. Outro fato característico deste tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (MCCASH, 2001).

Na adsorção química ocorrem ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, envolvendo o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido (CASTILLA, 2004). O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (FOUST et al., 1982). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente, sendo o calor de adsorção da mesma ordem de grandeza dos calores de reação. Ao contrário da adsorção física, é um processo instantâneo, ocorre mesmo em altas temperaturas e há formação de apenas uma camada (monocamada). A variação de entalpia é positiva, indicando então que o processo é endotérmico, ou seja, um aumento na temperatura favorece a adsorção (YOUSSEF et al., 2004).

As aplicações práticas fundamentais da adsorção e as áreas relacionadas são: separação e purificação de misturas líquidas e gasosas, substâncias químicas, isômeros e ar; gases de secagem e líquidos antes de alimentá-los em sistemas industriais; remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos; recuperação de produtos químicos e gases de ventilação e purificação de água (YOUSSEF et al., 2004).

3.1.3 Isotermas de adsorção

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção, para a remoção de um determinado adsorbato, é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático.

Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato no equilíbrio (CASTILLA, 2004).

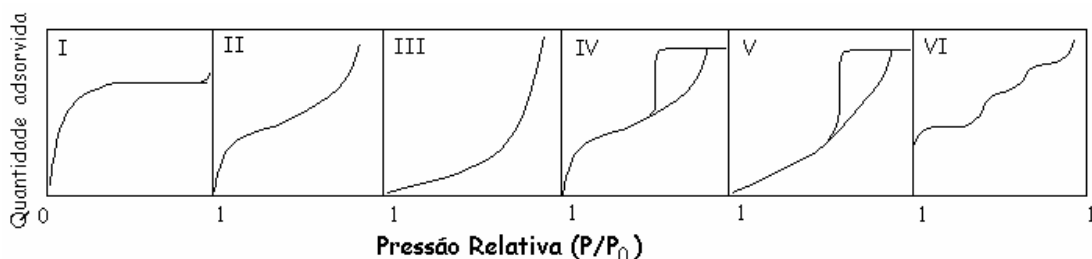
As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; da uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (MORENO-CASTILLA, 2004; MEZZARI, 2002).

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna de leito fixo (ROOSTEI e TEZEL, 2003).

Segundo McCabe et al. (2001), a isoterma de adsorção representa a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e sua concentração nas partículas do adsorvente, em uma determinada temperatura. A quantidade de adsorbato presente no sólido é expressa por massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas de curvas, que caracterizam um processo específico de adsorção.

Existem diversos tipos de isotermas, contudo, a maioria destas isotermas pode ser agrupada em seis classes, enquadradas nos tipos de I a V da classificação proposta por Brunauer et al. (1938) e por PIERCE enquadrada o tipo VI (SMÍŠEK e CERNÝ, 1970). Baseados neste trabalho a IUPAC (*International Union Pure and applied Chemistry*) classificou as isotermas de adsorção para o equilíbrio fluido-sólido, como mostrado na Esquema 3.1.

Esquema 3.1 - Classificação das isotermas de equilíbrio de adsorção gás-sólido pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)



Fonte: (ARANOVICH e DOMOHUE, 1998).

A isoterma do tipo I pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente não indicando uma capacidade máxima para adsorção. Isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrem em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material, na isoterma do tipo IV indica a presença de microporos associados à mesoporos (RODELLA, 2001). Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. Muitas equações teóricas ou semi-empíricas foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. As equações de Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller) são as mais utilizadas.

As isotermas em batelada são obtidas colocando em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando-se a concentração de cada solução. O sistema assim formado permanece sob agitação até o equilíbrio, para então ser obtida a quantidade adsorvida e a concentração que permanece em solução. Com estes dados é possível construir o gráfico de q_e versus C_e . (LILLO-RÓLDENAS, 2005).

Existem vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção e dentre estes, os mais conhecidos são o modelo de *Langmuir* e modelo de *Freundlich*, que serão discutidos a seguir. A maior vantagem destes modelos é a simplicidade; entretanto, ambos falham em prever diversos fatores importantes, tais como pH e força iônica (HO e MCKAY, 1999).

3.1.3.1 Isoterma de *Langmuir*

O modelo de *Langmuir* foi proposto por *Langmuir* (LANGMUIR, 1918) e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses deste modelo são:

- Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de adsorção de cada sítio é igual;
- Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interações entre as moléculas adsorvidas.

Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e apresenta bons resultados na adsorção sobre macrófitas, por exemplo, (ÖZKAYA, 2005). Esta isoterma assume que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (CUSSLER, 1997). A equação 3.1 represente o modelo de Langmuir:

$$q_e = \frac{k_L \cdot Q_o \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (3.1)$$

A expressão linear de Langmuir é representada pela Equação 3.2.

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_o k_L} \right) + \left(\frac{1}{k_L} \right) C_e \quad (3.2)$$

Segundo Kadirvelu, Thamaraiselvi e Namasivayam (2001), uma característica essencial da isoterma de *Langmuir* pode ser explicada em termos do parâmetro (R_L) denominado fator de separação, definido pela Equação 3.3, que possibilita avaliar a forma da isoterma, sendo este adimensional: isoterma reversível ($R_L=0$); favorável ($0 < R_L < 1$); linear ($R_L=1$); desfavorável ($R_L > 1$). R_L indica a eficiência do adsorvente estudado.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_o} \quad (3.3)$$

Onde: Q_o , máxima quantidade adsorvida (mg/g); q_e , quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_e , concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L); C_o , concentração inicial do adsorbato (mg/L) e k_L , constante de *Langmuir* (L/mg) equivalente à constante de equilíbrio químico em reações.

As constantes da isoterma de *Langmuir* têm significado físico. O parâmetro k_L representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção. Portanto, elevados valores deste parâmetro indicam forte afinidade do íon pelos sítios do material, enquanto que o parâmetro Q_o representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Embora derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de *Langmuir* pode refletir adequadamente o sistema de adsorção irreversível e está caracterizada pela formação de monocamada que indica a capacidade de saturação (KO et al., 2000).

3.1.3.2 Isoterma de *Freundlich*

A equação de *Freundlich* (MASEL, 1996) foi obtida empiricamente e tem a forma geral da equação 3.4, apresentando bons resultados em superfícies heterogêneas como os carvões ativados (ÖZKAYA, 2005). É muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada (DINESH e PITTMAN, 2006).

$$q_e = k_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

O modelo pode ser representado pela expressão linear da Equação 3.5:

$$\ln q_e = \ln k_F + (1/n) \ln C_e \quad (3.5)$$

Sendo q_e a quantidade do adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g), C_e a concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L) e k_F [(mg/g)(L/mg)^{1/n}] e n as constantes de Freundlich. A constante k_F representa a capacidade de adsorção ao passo que n representa a intensidade do processo de adsorção.

A isoterma de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente. Assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial infinita (REED e MATSUMOTO, 1993). Outras isotermas de adsorção usadas são: isoterma de *Radke* e *Prausnitz* (RADKE e PRAUSNITZ, 1992), isoterma de *Redlich* e *Peterson* (KHAN et al., 2007), isoterma de *Sips* (AL-ASHEH et al., 2000), isoterma de *Toth* (KHAN et al., 2007) e isoterma de *BET* (KHAN et al., 2007).

3.1.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade na qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorbato (natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade, entre outros), do adsorvente (natureza, estrutura de poros) e da solução (pH, temperatura, concentração) (CLAUDINO, 2003).

O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito como o contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente; a adsorção nos

sítios da superfície externa; difusão das moléculas do adsorbato nos poros e, a adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna. A etapa que frequentemente é a determinante é a difusão das moléculas, principalmente em adsorventes microporosos, como por exemplo, os carvões ativados (SOARES, 1998). Entretanto, segundo Srivastava et al., (2005), em adsorbatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga, a etapa controladora pode ser também a difusão das moléculas da superfície externa até os poros, devido à dificuldade de mobilidade de tais moléculas.

Modelo Cinético de pseudo – segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem, está relacionado com o controle da velocidade que pode estar associado a um mecanismo de adsorção ativado ou quimissorção entre as valências livres de adsorbato e do adsorvente (HO e MCKAY, 1999).

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 3.6 (HAMEED et al., 2007) apresentada a seguir:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.6)$$

O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado por:

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (3.7)$$

Sendo: k_2 , constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (min.g/mg); q_e , a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg/g) e q_t , a quantidade adsorvida no instante (t) e t , tempo (min.).

Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (HO e MCKAY, 1998; KEITH et al., 2004). Neste caso, a adsorção seria

dada por uma equação simplificada. A Equação 3.8 (SOLOMONS, 2001) descreve a quantidade do adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente em função do tempo de contato.

$$q_t = k_{di}t^{1/2} + C \quad (3.8)$$

Onde: k_{di} , constante de difusão intrapartícula ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$); C , constante de espessura da camada limite (mg/g) e t , tempo (min.).

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.

De acordo com a Equação 3.8, os valores de k_{di} ($\text{mg/g}\cdot\text{min}^{0,5}$) e C podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{1/2}$, respectivamente. Os valores de C fornecem uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite na adsorção (DIGZE et al., 2008).

Há estudos que mostraram que o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, que caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula em macro, meso e microporo (ALLEN et al., 1989).

3.1.5 Adsorção em colunas de leito Fixo

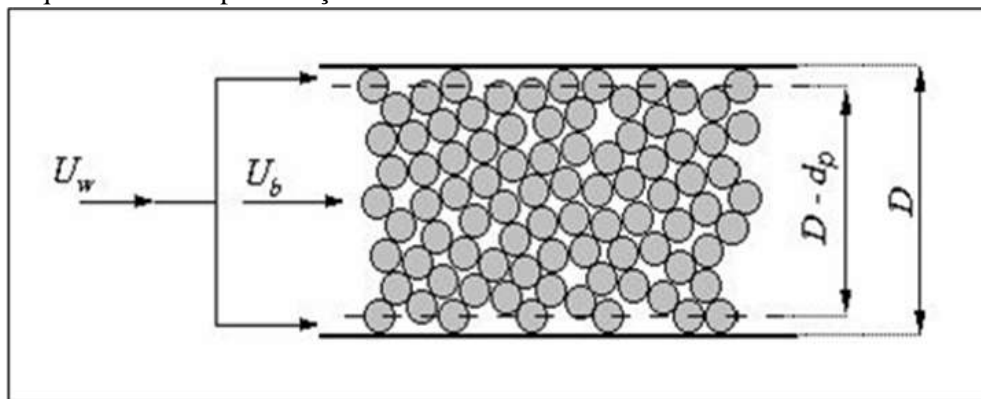
O escoamento de fluidos (líquidos ou gases) através de leitos de partículas (leito fixo), recheadas com materiais adsorventes porosos é uma prática muito comum (BERNARDO, 2011). Em muitas operações industriais a fase fluida escoava através de uma fase sólida particulada (fase estacionária). As colunas empacotadas são equipamentos muito utilizados em reações com catalisadores, adsorção de solutos, leitos de filtração, etc., (BARROS et al., 2007). Além de se tratar de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS et al., 2007).

Um dos principais objetivos da adsorção em leito fixo é promover contato íntimo entre as fases envolvidas no processo (fase fluida gasosa e/ou líquida com a fase estacionária/partículas ou entre diferentes fases fluidas). O material de empacotamento pode ser: esferas, partículas irregulares, cilindros, diversos tipos de materiais estão disponíveis para a comercialização (LANGMUIR, 1916).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um afluente (WEBER e LIU, 1980).

Em um escoamento em leito fixo (Esquema 3.2), o fluido passa através de um leito de partículas a baixas velocidades, apenas percorrendo os espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias, isto ocorre devido à porosidade do leito (LANGMUIR, 1916 *apud* BERNARDO, 2011).

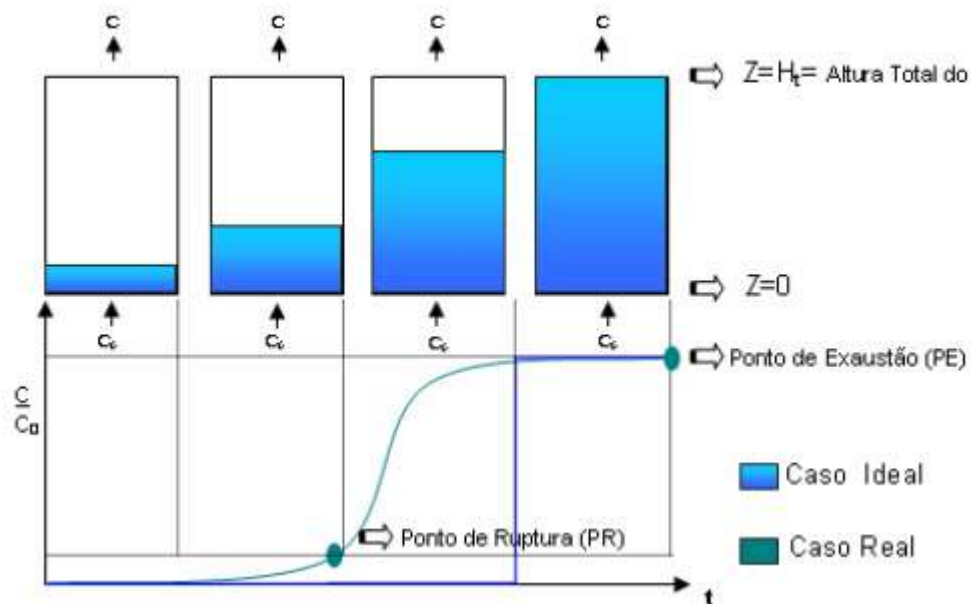
Esquema 3.2 – Representação do escoamento de um fluido através de um leito fixo



Fonte: LANGMUIR, 1916.

A adsorção em leito fixo de carvão ativado é uma das mais importantes alternativas para remoção de compostos orgânicos voláteis, dentre estes o benzeno e, tolueno em efluentes aquosos, em baixas concentrações, na ordem de 1,6 a 72 mg/L (BRINQUES, 2005).

No leito fixo, o adsorvente deve ser substituído ou regenerado, periodicamente, à medida que este for saturando. A capacidade de adsorção do leito fixo é estimada através de curvas denominadas curvas de ruptura (*Breakthrough*) (TREYBAL, 1984), conforme o Esquema 3.3. O ponto de carregamento ou *breakpoint* será definido como o ponto quando uma quantidade específica do afluente seja detectada no efluente. O ponto de carregamento a 5% ocorre quando a concentração do efluente é 5% da concentração do afluente e, o ponto de carregamento a 95% ocorre quando a concentração do efluente é 95% da concentração do afluente (LA GREGA et al., 1994).

Esquema 3.3 - Curva de ruptura (*Breakthrough*)

Fonte: BORBA, 2006 (modificado).

Na adsorção em colunas de leito fixo, as concentrações na fase fluida e sólida variam com o tempo e também com a posição no interior do leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima a entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase fluida sólida esteja livre de adsorbato no início da operação, a concentração deste na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o adsorvente próximo a entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito (BORBA, 2006).

O tempo no qual a curva de “*Breakthrough*” aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do adsorvedor de leito fixo. A curva usualmente tem forma de S, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de contaminante, o comprimento e o diâmetro do adsorvente tem influência na forma da curva de um sistema em particular. O “*breakpoint*” é muito bem definido em alguns casos, porém em outros não. O tempo para atingir o “*breakpoint*” geralmente diminui com a diminuição do comprimento do leito, aumento do tamanho de partícula do adsorvente, aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de contaminante (BRETSCHNEIDER e KURFURST, 1987).

A curva de *Breakthrough* é usualmente expressa em termos de concentração de efluente adsorvido no equilíbrio (C_e versus t , tempo). A outra forma de expressar a curva de ruptura é

através da concentração normalizada definida como a relação da concentração do efluente do poluente pela concentração inicial do poluente (c_e/c_o) como uma função do tempo (t) ou volume do efluente (V_{ef}) alimentado (VALENCÍA, 2007).

Segundo Marra Júnior (1991) o método de análise das curvas “*breakthrough*” baseia-se em balanços materiais globais. O cálculo das áreas sob a curva pode ser usado para a determinação da capacidade do leito, capacidade não utilizada, volume estequiométrico e velocidade média de fluxo (leito saturado).

3.2 ADSORVENTES

Para ser utilizado comercialmente, um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis de eficiência, seletividade, resistência mecânica, custo, dentre outros, no entanto a propriedade mais importante é a área superficial (CLAUDINO, 2003). Existe um grande número de adsorventes comerciais, entre os quais se incluem adsorventes tradicionais como sílica-gel, alumina ativada e carvão ativado e, também, como recentes desenvolvimentos, citam-se aluminossilicatos cristalinos ou zeólitas (EVERETT, 2001). No entanto, há diferenças significativas entre estes materiais, levando a importantes diferenças nas propriedades de adsorção e que são de fundamental importância na escolha do adsorvente (COONEY, 1999).

3.2.1 Carvão ativado

Os carvões ativados são uns dos adsorventes mais antigos usados na indústria, possuindo um elevado interesse e são aplicados em diversos casos, como no tratamento de poluentes atmosféricos, água residencial, efluentes industriais e adsorção de compostos orgânicos. Além disso, podem ser utilizados na remoção de pesticidas e compostos orgânicos dissolvidos, e metais pesados (LEGROURI et al., 2005). Ainda podem ser utilizados em conjunto com outras técnicas, principalmente para extração de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção (MARTINS, 2004), servindo também como catalisadores e suportes de catalisadores.

Este adsorvente é um material microcristalino produzido pela decomposição térmica de madeira e de outros materiais vegetais, como de cascas, de carvão, etc., seguida pela ativação com vapor ou dióxido de carbono a elevada temperatura. Eles são elaborados de tal forma que tenham uma rede de poros e área superficial interna total grande. A estrutura do carvão

ativado consiste em grafites microcristalinos elementares, mas a sua disposição é randômica e os espaços entre os cristais dão origem aos poros (SCHNEIDER, 2008).

Os carvões geralmente têm área superficial entre 300 a 1200 m²/g, com diâmetros médios de poros compreendidos entre 10 a 60 Å. A superfície do carvão é essencialmente apolar, embora uma polaridade muito pequena surja da oxidação da superfície. Como resultado, os carvões tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. Eles têm ampla utilização na adsorção de orgânicos, na descoloração de açúcar, na purificação de água e na recuperação de solventes. Para diminuir a resistência à transferência de massa, o carvão ativado usado para adsorção em fase líquida, geralmente, possui poros de diâmetros maiores do que os usados para adsorção em fase gasosa (GEANKOPLIS, 1995; RUTHVEN, 1984).

As propriedades dos carvões são, essencialmente, atribuídas à sua elevada área superficial, a um bom desenvolvimento da estrutura dos poros, assim como o tamanho dos mesmos (TANCREDI et al., 2004; LEGROURI et al., 2005). A distribuição dos tamanhos dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão (LEGROURI, et al., 2005). A ativação de um carvão envolve tratamento térmico, com a presença de agentes químicos, ácido sulfúrico, por exemplo, ou pela gaseificação controlada, vapor de água (método físico) (CLAUDINO, 2003).

Carvões ativados são classificados em três tipos: granular, fibroso e pó, de acordo com o tamanho e a forma dos poros e cada tipo têm uma aplicação específica (SRINIVASAKANNAN e BAKAR, 2004). Os carvões ativados podem conter micro (diâmetro menor que 20 Å), meso (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporos (diâmetro maior que 500 Å) em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado granular é amplamente utilizado para a remoção de compostos orgânicos em água potável e efluentes industriais (LI, QUINLIVAN e KNAPPE, 2002).

3.2.2 Caracterização do adsorvente

A capacidade de adsorção de um adsorvente é determinada principalmente pela sua textura (área superficial e porosidade). Por outro lado, a química da superfície de um adsorvente é igualmente importante para sua capacidade, particularmente na adsorção de soluções (YOUSSEF et al., 2004). Desta forma, a caracterização dos adsorventes torna-se importante, uma vez que sua aplicação industrial se baseia tanto em suas características texturais, quanto em sua estrutura química.

3.2.2.1 Caracterização física

Existem várias técnicas para caracterizar a estrutura porosa dos adsorventes. As mais utilizadas são a adsorção física de gases e vapores. Geralmente, utiliza-se a adsorção de nitrogênio (N_2), porém, dióxido de enxofre (SO_2) também pode ser utilizado (SCHNEIDER, 2006).

O método de adsorção de N_2 baseia-se na teoria das multicamadas, na qual se considera que a adsorção sobre camadas com um número de moléculas, que podem variar entre zero e infinito, seja equivalente à condensação do adsorbato líquido sobre a superfície. As quantidades de gás adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio (GREGG e SING, 1982).

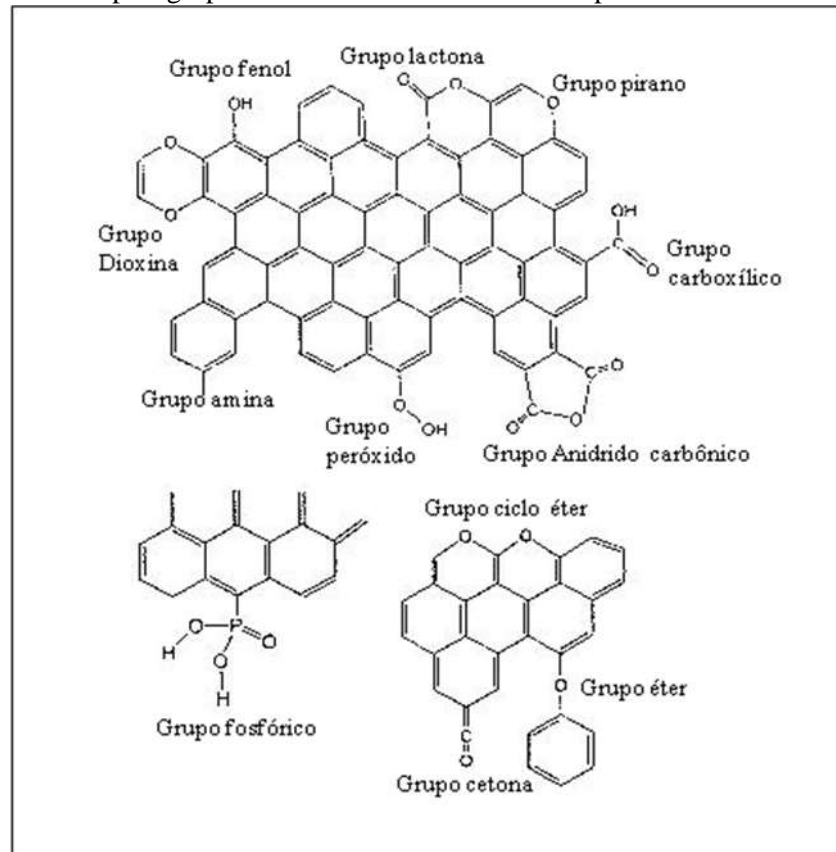
Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se N_2 e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET (*Brunauer, Emmett, Teller*) (GREGG e SING, 1982). O modelo BET não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, pois não prevê a condensação capilar e por isso não se aplica a microporos; porém, é muito conhecido, e serve como comparação entre adsorventes. Para melhor caracterizar materiais microporosos recomenda-se a determinação do volume de poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Para o cálculo do volume de poros, o modelo de *Barret, Joyner, Halenda* (BJH) é o mais popular para cálculos de distribuição de tamanho de mesoporos. O modelo de *Dubunin-Radushkevich* (DR) fornece avaliação da área superficial total e do volume dos microporos, para materiais microporosos.

3.2.2.2 Caracterização química (química de superfície)

Além da superfície física de um carvão ativado, outro fator muito importante é a química da superfície de um carvão. Em sua estrutura estão quimicamente ligados uma quantidade apreciável de heteroátomos, como oxigênio e hidrogênio além de componentes inorgânicos. Na base da estrutura se encontram os átomos de carbonos insaturados com altas concentrações de pares de elétrons que exercem forte papel na quimissorção dos átomos de oxigênio, estes que representam forte influência na superfície química (Ilustração 3.4) do carvão, sendo adsorvidos fisicamente ou quimicamente (FERNANDES, 2005).

Ilustração 3.4 - Principais grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado



Fonte: BRENNAN, 2001.

Segundo Fernandes (2005), na superfície do carvão existem radicais ácidos e básicos. Os ácidos estão associados à superfícies com grandes quantidades de oxigênio e possuem a propriedade de troca de ânions, ao passo que, superfícies com baixas quantidades de oxigênio são responsáveis por características básicas e efetuam trocas de cátions.

A caracterização química da superfície dos adsorventes visa, principalmente, à determinação da quantidade de heteroátomos, seus tipos de ligação e a natureza dos grupos de superfície. O oxigênio é o heteroátomo mais comum nos poros do carvão e existe uma série de grupos oxigênio superficiais de importância para suas propriedades de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Como a maioria dos carvões ativados é preparada por processos térmicos, o produto resultante geralmente tem baixa quantidade de grupos oxigênios superficiais (a maior parte originada pela quimissorção do oxigênio do ar). Uma prática usual para aumentar os grupos superficiais no carvão é a sua oxidação com ar ou com soluções de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio etc., porém sem que estes modifiquem essencialmente a textura dos poros (RODRÍGUEZ-REINOSO e MOLINA-SABIO, 1998).

Os métodos para a determinação dos grupos funcionais de superfície de carvão ativado incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas. A identificação dos grupos funcionais por técnicas titulométricas foi desenvolvida por *Boehm* em 1994 (BOEHM, 2002).

Os grupos funcionais superficiais de adsorventes também podem ser caracterizados por Métodos Titulométricos (Método de *Boehm*), o qual se baseia na neutralização seletiva de grupos ácidos da superfície utilizando bases de ácidos conjugados com uma vasta gama de constantes de dissociação ácida (BOEHM, 2002).

Na titulação de sítios de superfície ácida – as propriedades ácidas da superfície de carvão ativado são causadas pela presença de grupos carboxílicos (também sob a forma de seus anidridos cíclicos), lactonas e grupos hidroxila de caráter fenólico. Esses grupos diferem em sua acidez e podem ser diferenciados pela neutralização com soluções de bicarbonato de sódio (NaHCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH) (BOEHM, 2002).

Na titulação de sítios de superfície básica – a natureza dos sítios ácidos da superfície de carvões ativados embora seja muito bem compreendida, a origem da basicidade da superfície ainda está em discussão. Uma razão para o comportamento básico de superfície de carbono pode ser a basicidade das camadas de grafeno expostas. No entanto, esta basicidade é relativamente fraca (BOEHM, 2002).

3.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (*volatile organic compounds* – VOCs)

A evolução das sociedades industriais complexas levou à criação e proliferação de um grande número e variedade de produtos químicos orgânicos sintéticos (SOCs) e compostos orgânicos voláteis (*volatile organic compounds* – VOCs), entre esta categoria de compostos, benzeno e tolueno são de especial relevância uma vez que ambos são tóxicos e comumente encontrados em emissões provenientes de processos industriais (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - U.S.EPA. 2009).

Uma das principais fontes de contaminação por compostos orgânicos voláteis é o vazamento de gasolina de oleodutos e a partir de tanques de armazenamento subterrâneos mal conservados ou mal manejados (TAVARES, 2007). Uma vez liberada, a gasolina contamina o solo, ar e principalmente as águas superficiais e subterrâneas, e tem o potencial para migrar através do solo e contaminar o lençol freático. A gasolina é uma mistura de vários

hidrocarbonetos voláteis e semivoláteis incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros do xileno (*-orto*, *-meta* e *-para*) (BTEX). Outras fontes de contaminação por VOCs são fontes antropogênicas, tais como resíduos domésticos, emissões de gases de automóveis, resíduos petroquímicos, efluentes industriais e agrícolas, indústrias de plásticos e extração com solventes. Uma fonte específica de compostos orgânicos voláteis são os laboratórios de energia nuclear, onde o combustível é amplamente queimado em processos de extração com solventes envolvendo inúmeros solventes orgânicos (LILLO-RÓDENAS et al., 2006).

A remoção de compostos orgânicos é de grande interesse para a manutenção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, no entanto a aplicação de métodos tradicionais de tratamento de água (por exemplo, floculação, filtração e sedimentação) parece impraticável para as contaminações de baixo nível de compostos orgânicos. A aplicação de sistemas de adsorção tem sido identificada como uma das tecnologias mais eficazes na solução desse tipo de contaminação (YUN et al., 1999; BENKHEDDA et al., 2000; CHEN et al., 1997).

Com relação à remoção de compostos orgânicos, tais como benzeno e tolueno, de efluentes industriais existem estratégias que podem controlar a emissão destes nos efluentes aquosos, o ideal é controlar essas emissões na fonte, através de modificações do processo ou de tecnologias de melhor aproveitamento da água. Entretanto, quando no processo já se minimizou o máximo possível à emissão desses poluentes, é necessário aplicar tecnologias para remover esses compostos orgânicos da água, antes de despejá-los na natureza. Dentre as tecnologias de remoção de compostos orgânicos de efluentes podem ser citados a adsorção, incineração, oxidação, processos biológicos, entre outros (HASNAT et al., 2005).

Dentre estas tecnologias, a adsorção é uma boa alternativa para remover compostos orgânicos, tais como benzeno e tolueno de soluções aquosas, pois além de remover esses compostos da água, se torna possível recuperá-los (SU, LU e HU, 2010).

A adsorção de compostos orgânicos pode ser realizada empregando diferentes adsorventes. Entre eles, carvão ativado, devido às suas propriedades hidrofóbicas e sua elevada área superficial, e também por serem úteis na adsorção de moléculas com pesos moleculares entre 45 e 130 g/gmol (IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007; DOLIDOVICH et al., 1999).

Em trabalhos científicos publicados na literatura são citados os resultados dos estudos sobre a adsorção de benzeno e tolueno, em baixas concentrações, na ordem de 1,0 - 200,0 mg/L (BENKHEDDA et al., 2000; LOZANO-CASTELLO, CAZORLA-AMORO

e LINARES-SOLANO, 2002). Estes estudos visaram encontrar adsorventes com elevada capacidade de adsorção e elevada taxa de remoção.

Poucos trabalhos sobre a análise cinética de adsorção de benzeno ou tolueno de soluções aquosas por carvão ativado são citados na literatura consultada, entre eles (LESAGE et al., 2010; LIANG, 2010). Conforme relatado nesses trabalhos, o carvão ativado é um adsorvente excelente para uma grande variedade de compostos orgânicos voláteis, como o tolueno, formaldeído, benzeno, bem como suas misturas (ROMERO-ANAYA et al., 2010; JO e YANG, 2009; LI et al., 2009).

A desvantagem do uso de carvão ativado é que ele pode gerar resíduos sólidos, embora haja sugestões para sua posterior regeneração. Além disso, os carvões ativados sintéticos disponíveis no mercado são muito caros. Este inconveniente pode ser solucionado utilizando biomassa como matéria-prima para a produção de carvão ativado (LI et al., 2009).

Ao longo da última década, foram publicados inúmeros trabalhos sobre a aplicação da adsorção no tratamento de efluentes aquosos contaminados por compostos orgânicos.

3.3.1 Aspectos toxicológicos de compostos orgânicos (benzeno e tolueno)

Compostos orgânicos aromáticos como o benzeno e tolueno são compostos classificados como inflamáveis, tóxicos, cancerígenos e/ou mutagênicos (HINDARSO et al., 2001).

Os compostos orgânicos voláteis (benzeno e tolueno) são extremamente tóxicos à saúde humana, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central (NOGUEIRA, 2006).

O benzeno é classificado pela U.S.EPA como sendo um potencial agente cancerígeno (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue), e sua toxicidade pode aumentar na presença de etanol por efeito de cossolvência. Uma exposição aguda por inalação pode interferir no sistema neurológico causando sonolência, tontura, dores de cabeça e inconsciência. Ingerido em grandes quantidades pode causar vômitos, tonturas e convulsões. Exposição ao líquido ou vapor pode irritar olhos, pele e aparelho respiratório. Diversos estudos sugerem que o benzeno pode prejudicar a fertilidade de mulheres expostas a altas doses e causar efeitos adversos em fetos, como atraso na formação óssea e danos na medula óssea. Uma exposição crônica ao benzeno causa aberrações cromossômicas numéricas e estruturais em humanos, podendo causar até mesmo a morte de uma pessoa (U.S. EPA, 2004).

O tolueno é bem conhecido por sua neurotoxicidade, no entanto não há evidências de carcinogenicidade em humanos (U.S. EPA 2004) e uma exposição a ele pode diminuir as atividades neurais in vitro e causar depressão mental e comprometimento cognitivo nos seres humanos (TSAO, 1998). A inalação de tolueno também resulta em vários sintomas como fadiga, cefálea, vertigem e ataxia, além de ser rapidamente absorvido pelas vias respiratórias e trato gastrointestinal e, em menor grau, através da pele. Altos níveis de exposição podem causar depressão do Sistema Nervoso Central (SNC) e até mesmo a morte de um indivíduo. Uma exposição aguda também pode causar arritmia cardíaca. A inalação crônica causa irritação no aparelho respiratório e olhos, dor de garganta, tontura, dor de cabeça e insônia (U.S. EPA, 2004).

Em função destes fatores a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. A agência de proteção ambiental norte-americana (EPA), por exemplo, estabelece os limites máximos para a concentração de benzeno em 5 µg/L e para tolueno de 1,0 mg/L em água potável.

No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Portaria 2914, de 12 de Dezembro de 2011, determina que os valores máximos permissíveis (VMP) para benzeno e tolueno em água para consumo humano são de 5 e 170 µg/L, respectivamente, para que a água seja considerada adequada ao consumo humano (BRASIL, 2011).

3.3.2 Origem da contaminação de recurso hídrico por compostos orgânicos (benzeno e tolueno)

Nos últimos anos, com o aumento da população e da atividade industrial, intensificaram-se as preocupações com relação à qualidade das águas superficiais e subterrâneas. A contaminação de águas e solos por produtos orgânicos, como consequência de derramamentos, acidentes, ou resíduos industriais, tais como de indústrias de tintas, beneficiamento de minérios etc., representa hoje sérios problemas à saúde pública (ARAMBARRI et al., 2004)

Diversos compostos orgânicos perigosos são encontrados no efluente das indústrias químicas e petroquímicas, dentre estes os compostos BTEX, dos quais o benzeno e tolueno são encontrados em maior quantidade, que são produzidos em grande quantidade nas operações de refinamento de petróleo, nos processos catalíticos de síntese e na pirólise de nafta (ROLDÁN et al., 2004). Benzeno e Tolueno são de grande interesse, pois servem como materiais de partida para a obtenção de muitos compostos. No entanto, esses compostos são descartados no meio ambiente durante o processo de manufatura, vazamento de tanques de combustíveis e oleodutos, tratamento de resíduos e lixiviação dos depósitos de lixos

(CORSEUIL, 1997). Por causa de sua toxicidade para o homem e vida marinha, foram impostos estritos regulamentos para a concentração desses compostos em efluentes para garantir um descarte seguro (LIN e HUANG, 1999).

Estes compostos são ainda extensamente usados em processos como matéria prima para obtenção dos seguintes produtos: o **benzeno** é utilizado principalmente como intermediário da síntese de produtos químicos tais como, estireno, detergentes, pesticidas, aditivo de combustível, solvente para extração industrial, solvente de indústria de borracha e na preparação de tintas (ATSDR, 1997; ATSDR, 2004); o **tolueno** é usado como solvente de tintas, coberturas, colas, óleos e resinas. O benzeno é classificado por Fetter (1993) como poluente de alta mobilidade na água e solo, enquanto que o tolueno está classificado como de moderada mobilidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Processos Ambientais da Universidade Federal do Pará e no Laboratório de Toxicologia da Seção de Meio Ambiente do Instituto Evandro Chagas-Pará.

4.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

4.1.1 Equipamentos

Cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (GC-DIC): marca VARIAN/modelo: CP 3800; acoplado com espectrofotômetro de massa: marca VARIAN/modelo 320 MS. Amostrador automático: marca CTC ANALYTICS/modelo: PAL SYSTEM. Espectrofotômetro de infravermelho: marca Thermo Nicolet/modelo IS10. Banho termostático de imersão: marca Haake/modelo SWB 20. Agitador magnético: marca QUIMIS/modelo: 261.1. Balança analítica: marca SHIMADZU/modelo AY 220 (Max \approx 220g; $d=0,1g$). Aparelho de refluxo: marca QUIMIS/modelo Q.311. Manta aquecedora: marca QUIMIS/modelo D.231. Estufa de secagem: marca FANEM/modelo: 315 S.E. Aparelho de MILLIQ: marca MILLIPORE/modelo GRADIENT / ELIX 5. Capela de exaustão: marca VIDY. Freezer Vertical: marca ELETROLUX/modelo FROST FREE DF 46 – CELEBRATE. Bomba de vácuo: marca WELCH/modelo 2012B-01.

4.1.2 Materiais

Carvão ativado granular (CAG) com granulometria de 1-2 mm – marca: LABSYNTH produtos para laboratório Ltda; Benzeno 99,5% de pureza – marca VETEC; Tolueno 99,8% de pureza – marca TEDIA BRASIL; Ácido nítrico (HNO_3) 68 % de pureza – marca MERCK; Ácido clorídrico (HCl) 37% de pureza – marca MERCK; Hidróxido de sódio PA-ACS (NaOH) – marca: SYNTH; Carbonato de sódio PA-ACS (Na_2CO_3) – Marca: SYNTH; Bicarbonato de potássio PA-ACS ($KHCO_3$) – Marca: SYNTH; Cloreto de sódio PA-ACS (NaCl) – Marca: SYNTH; EXTRAN MA 02 neutro – marca: MERCK. Papel de filtro: marca MILLIPORE; modelo: pré-filtro AP-15 em microfibra de vidro. Entre outros materiais.

4.2 OBTENÇÃO DO CAG MODIFICADO

O carvão ativado granular comercial *in natura* (CAG) foi lavado com água destilada, submetido à ebulição por 3 h (manta aquecedora, QUIMIS) e lavado, por três vezes, com água destilada. O CAG foi secado em estufa por 24 h a 120 °C, resfriado em dessecador até temperatura ambiente (25 °C) e armazenado em recipientes fechados até a sua utilização nos ensaios. Esta metodologia foi executada conforme Abdsseed e Nezzal (2002) e Souza et al. (2008). Esta amostra foi denominada de CA-1.

A amostra CA-1 foi submetida ao tratamento químico com a finalidade de se obter modificações dos grupos de superfície do CAG, porém mantendo-se as propriedades texturais inalteradas, tanto quanto possível.

O CAG (CA-1) foi tratado empregando-se ácido nítrico (HNO₃) 6 M; proporção de massa de CA (g) e volume de HNO₃ 6 M (mL): 1/10; em um sistema por refluxo aberto (Bloco digestor), à temperatura de 100 °C por 2 horas. Posteriormente, o CA foi lavado com água destilada até que a água de lavagem atingisse pH=7,0; então foi submetido à secagem a 110 °C, em estufa por 24 horas. Esta metodologia foi adaptada de El-Hendawy (2003). O material adsorvente foi denominado (CA-2).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.3.1 Classificação granulométrica por peneiramento

As análises granulométricas foram realizadas segundo a normas da ASTM D 2862 – 97 empregando-se peneiras da série *Tyler* e agitação por 30 minutos. O peneiramento foi realizado com o objetivo de determinar o diâmetro médio das partículas do adsorvente. Peneiras de 5, 8, 9, 12 e 14 *mesh* da marca BEFTTEL foram utilizadas.

4.3.2 Área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_p)

Os valores de área superficial específica e volume total de poros determinados a partir de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K usando um porosímetro MICROMERITICS TRISTAR II (*Surface Area and Porosity*), sendo estes ensaios conduzidos no Laboratório de Catálise e oleoquímica do instituto de Ciências Exatas e Naturais (UFPA/ICEN/PPGQ). Os valores de área e tamanho médio dos poros foram obtidos a partir da aplicação dos modelos de BET e BJH. Preliminar às determinações, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento

secagem a 250 °C, sob vácuo por 2 h, empregando-se o equipamento VACPREP 061 (MICROMERITICS).

4.3.3 Determinação de potencial hidrogeniônico (pH)

A determinação de pH do carvão ativado foi realizada, segundo a metodologia ASTM D3838 – 05 , que consiste em determinar o pH potenciometricamente de uma suspensão de carvão ativado em água por refluxo a uma temperatura de 50 °C. Este procedimento foi realizado para os adsorventes CA-1 e CA-2.

4.3.4 Determinação de grupos funcionais da superfície dos adsorventes por titulação potenciométrica

A caracterização dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado granular (CAG) foi realizada segundo a metodologia de *Boehm* (BOEHM, 1994; BUENO e CARVALHO, 2007), que consiste em uma técnica experimental na qual se coloca uma massa conhecida do adsorvente em contato com um volume da base correspondente e sua posterior titulação com ácido clorídrico. A titulação de *Boehm* identifica os grupos funcionais ácidos presentes na superfície de carvões ativados, como grupos carboxílicos (-COOH), fenólicos (-OH) e lactonas (-COOR). Sabe-se que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenólicos, por sua vez o carbonato de sódio (Na₂CO₃) neutraliza grupos carboxílicos e lactonas e o bicarbonato de potássio (KHCO₃) neutraliza somente grupos carboxílicos (SCHNEIDER et al., 2005; ZHAO et al., 2005). Na aplicação da metodologia 5,0 g de CAG foram colocados em contato com 50 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, bicarbonato de potássio (KHCO₃) 0,1 M e carbonato de sódio (Na₂CO₃) 0,1 M, em frascos de vidro de 250 mL. Os frascos com as suspensões foram fechados e submetidos à agitação (140 rpm) por 24 horas, em um banho termostático a temperatura de 27 °C. Após o equilíbrio, as suspensões foram filtradas, em sistema a vácuo (membrana 0,45 µm - millipore) e as soluções tituladas com solução de ácido clorídrico (HCl 0,1 M). Os grupos funcionais identificados no CAG foram calculados, em mmol/g (MAS), pela Equação 4.1 (BUENO e CARVALHO, 2007).

$$mEq_{(dos\ grupos)} = \frac{V_t N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (4.1)$$

Onde: V_{am} e V_b , volumes de solução de NaOH gastos nas titulações das amostras e do teste em branco, respectivamente (mL); V_i , volume de solução padrão de HCl (mL); V_{al} , volume da alíquota do filtrado usada para a titulação (mL); N_b , concentração da solução de NaOH.

4.3.4.1 Determinação de grupos ácidos

Para a determinação dos grupos ácidos da superfície das amostras analisadas (CA-1 e CA-2) foram utilizados 5,0 g do adsorvente, 50 mL de solução padrão de: carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,1 N, bicarbonato de potássio (KHCO_3) 0,1 N e hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N. As soluções padrões juntamente com o adsorvente foram colocados em frascos de vidro com tampas rosqueadas (250 mL) e submetidos à agitação (140 rpm) durante 24 horas em banho termostático a temperatura de 27 °C. Em seguida as suspensões foram filtradas em sistema de filtração a vácuo utilizando membrana (0,45 μm - millipore) e uma alíquota de 10 mL de cada filtrado foi titulada com solução de HCl 0,1 N utilizando como indicador fenolftaleína. Em seguida adicionou-se a alíquota titulada um excesso de HCl (0,1N), que foi então aquecida, resfriada e titulada por retorno com solução de NaOH 0,1 N. Para cada solução padrão utilizou-se uma amostra em branco titulada da mesma maneira que as amostras com CAG.

4.3.4.2 Determinação de grupos básicos

Para a determinação dos grupos básicos do adsorvente utilizaram-se 2,0 g de adsorvente e 20 mL de solução padrão de HCl (0,1 N). A solução padrão juntamente com o adsorvente foram colocados em frascos de vidro com tampas rosqueadas (250 mL) e submetidos à agitação (140 rpm) por 24 horas em banho termostático a temperatura de 27 °C. Após o equilíbrio a suspensão foi filtrada em sistema de filtração a vácuo (membrana 0,45 μm - millipore), e uma alíquota de 10 mL do filtrado foi titulada com uma solução padrão de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N empregando-se fenolftaleína e sob agitação contínua em agitador magnético. Em seguida à alíquota titulada adicionou-se solução de NaOH 0,1 N em excesso, e então esta foi aquecida, resfriada e titulada por retorno com solução de HCl 0,1 N. Foi preparada uma amostra em branco, que foi titulada da mesma maneira que as amostras com CAG.

4.3.5 Determinação de grupos funcionais da superfície dos adsorventes por espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos de ligações químicas presentes na superfície dos carvões estudados. As análises foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do Inglês “*Fourier Transform Infrared*”) da Thermo Scientific Nicolet (modelo IS 10) na região de 400 a 4000 cm^{-1} de transmitância. As amostras (CA-1 e CA-2) inicialmente foram pulverizadas para facilitar a leitura da absorbância no aparelho. Os espectros foram medidos com acumulação de 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (YOUSSEF et al. 2004).

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO

4.4.1 Soluções de benzeno e tolueno

Soluções aquosas de benzeno (99,5 % de pureza - VETEC) e tolueno (99,8 % de pureza – TEDIA) foram preparadas por sucessivas diluições com água destilada na concentração de 60 mg/L a partir de solventes analíticos puros. Esta concentração foi escolhida a fim de simular um ambiente mais real possível, quando se trata da concentração de resíduos de compostos orgânicos voláteis (resíduos de gasolina) em água. Tal como foi estudado por Lu, Su e Hu (2008) em trabalho sobre adsorção de BTEX em nanotubo de carbono.

4.4.2 Determinação analítica de benzeno e tolueno

4.4.2.1 Extração de benzeno e tolueno

As Metodologias de extração utilizadas para a análise de Benzeno e Tolueno em amostras de água foram a de *headspace* automatizado, a qual se baseia no método 6040 D da SUPELCO/Sigma-Aldrich (2008).

A determinação de Benzeno e Tolueno em amostras de água foi realizada conforme o método EPA 0010 (EPA, 2007). Sendo os analitos de compostos orgânicos voláteis (VOCs), quantificados por um cromatógrafo a gás (marca VARIAN; modelo CP 3800) acoplado a um espectrômetro de massa (320-MS CTC ANALYTICS) com sistema de amostrador automático e *headspace*. Com o procedimento adotado foi possível a detecção de concentrações na ordem $\mu\text{g/L}$ de benzeno e tolueno nas amostras de água.

4.4.2.2 Análises cromatográficas

As análises por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC) foram realizadas em um cromatógrafo a gás, VARIAN, modelo CP-3800, utilizando-se uma coluna CP SIL 24 CB (VARIAN) composta por 50% de fenil e 50% dimetilsiloxano, com 30 m x 0,32 mm x 0,25 m de filme. O injetor foi mantido a 250 °C, sem divisão de fluxo (modo *splitless*) na razão de 20:1. Durante as análises o forno da coluna foi mantido a 150°C (3 min), 150°-250° C (6°C/min-12 min). O detector foi mantido a 300 °C. O volume injetado de amostra foi de 1000 µL. Foi empregado hidrogênio como gás de arraste a uma vazão de 1,8 mL min⁻¹ e nitrogênio como gás *make-up*, com a chegada de ambos ao detector a uma vazão de 30 mL min⁻¹. A chama do detector foi mantida com ar sintético a 300 mL min⁻¹ e hidrogênio a 30 mL min⁻¹. Os cromatogramas foram obtidos e tratados pelo *software Varian Star Workstation*®.

4.4.2.3 Curva de calibração

As soluções de ensaio foram preparadas instantes antes do início de cada análise, por meio de diluições sucessivas, a partir das soluções estoque de Benzeno e Tolueno em metanol (20 mg/L), nas faixas de concentração de 10, 20, 40, 80 100 e 200 µg/L. As soluções estoque foram armazenadas a -5°C.

4.4.2.4 Quantificação de benzeno e tolueno

Alíquotas de 15 mL das amostras foram colocadas em frascos de 20 mL e vedadas com selo de alumínio e septo de teflon. Em seguida as amostras foram colocadas no auto-amostrador - *Headspace Autosampler 320-MS CTC ANALYTICS* - onde foram condicionadas para a análise por cromatografia gasosa com Espectrômetro de massa (VARIAN – CP3800). Sendo o *headspace* uma técnica excelente e sensível, utilizada para analisar compostos em baixas concentrações.

Cada amostra permaneceu em equilíbrio por 10 minutos a 85 °C, para que ocorresse o equilíbrio entre as fases líquido-vapor (*headspace*). Após esse intervalo, a amostra foi submetida à agitação por 2 minutos, para a homogeneização da fase vapor. Então, aplicou-se uma pressão de 5 psi, com gás nitrogênio, que força a passagem da porção aquecida no *headspace* pela linha de transferência, previamente aquecida a 120 °C, diretamente para um loop com volume de 1mL. A injeção ocorre com uma razão de *split* de 4:1 diretamente para a coluna capilar OV1(dimetilsiloxano), 30 metros; 0,53 mm de diâmetro e 3 µm de fase. A

programação do forno possui uma isoterma inicial em 45°C por 1 minuto, uma rampa com taxa de aquecimento de 12°C/minutos até 200°C e uma isoterma final por 3 minutos.

4.4.3 Cinética de adsorção de benzeno e tolueno

4.4.3.1 Teste preliminar de cinética de adsorção de Benzeno e Tolueno em CA

Foram realizados ensaios de cinética de adsorção dos compostos benzeno e tolueno em carvão ativado em diferentes tempos de contato para se definir o tempo de equilíbrio de adsorção e avaliar o percentual de remoção destes compostos a partir do meio aquoso, bem como a perda por volatilização. Utilizaram-se soluções padrões de benzeno e tolueno nas concentrações de 60,0 mg/L e 1500 µg/L. Estas foram colocados em frascos de vidro fechado (boca esmerilhada) com 100 mL de solução padrão, juntamente com $1,0 \pm 0,002$ g de carvão ativado granular (CAG), os frascos foram então levados a agitação a 140 rpm em banho termostático, em diferentes tempos de contato: 5, 7, 15, 25, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos, em temperatura ambiente (25°C). As amostras após serem retiradas do banho termostático permanecerem em repouso por cerca de 5 minutos. A partir de cada suspensão retirou-se alíquotas de 15 mL que foram diluídas à concentração de 5,0 mg/L e transferidas para frascos de vidro de 20 mL sendo vedados com selo de alumínio e, então, quantificadas por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de massa a fim de se avaliar a porcentagem de remoção do benzeno e tolueno. Para cada tempo de contato foi realizado uma prova em branco a fim de se avaliar as perdas dos analitos por volatilização. Estes ensaios foram realizados individualmente para cada componente utilizado.

4.4.3.2 Ensaios de cinética de adsorção de benzeno e tolueno por CA

Com os testes preliminares foi possível verificar que o tempo de equilíbrio para o sistema foi de 25 minutos, bem como se optou por utilizar a maior concentração do adsorbato, de 60 mg/L, uma vez que nesta concentração obteve os melhores resultados em termos de quantidade adsorvida, percentuais de remoção e menores perdas por volatilização.

Utilizou-se uma solução padrão de benzeno e tolueno na concentração de 60 mg/L, que foram colocados em frascos de vidro fechados 100 mL de solução padrão com massa de $1,0 \pm 0,002$ g dos adsorventes CA-1 e CA-2; os frascos foram então levados a agitação a 140 rpm em banho termostático por 3, 5, 7, 10, 13, 15, 17, 20, 22 e 25 minutos em temperatura ambiente (24°C). Após o tempo de contato, as amostras ficaram em repouso por cerca de 5 minutos, sendo então diluídas a 5 mg/L. Retiram-se alíquota de 15mL que foram colocadas em frascos de vidro de 20 mL e vedadas com selo de alumínio e septo de teflon. Logo após as

amostras foram colocadas no auto-amostrador - *Headspace* Autosampler 320-MS CTC ANALYTICS - onde foram condicionadas para a análise por cromatografia gasosa com Espectrômetro de massa (VARIAN – CP 3800). Estes ensaios foram realizados individualmente para cada um dos componentes analisados. A quantidade de benzeno e tolueno adsorvida (q_e) nos adsorventes CA-1 e CA-2 foram determinadas a partir da concentração inicial na fase líquida e a concentração no equilíbrio, utilizando a Equação 4.1. A remoção percentual de benzeno e tolueno foi calculada, conforme Equação 4.2. Os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem na forma linearizada (Equação 3.7) e de difusão intrapartícula (Equação 3.8), foram empregados para correlacionar os dados experimentais.

$$q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{M} \quad (4.1)$$

$$R(\%) = 100 \left(\frac{c_i - c_e}{c_i} \right) \quad (4.2)$$

Onde: q_e , quantidade de adsorvida no equilíbrio (mg/g); C_i e C_e , concentrações de benzeno e tolueno inicial e no equilíbrio (mg/L), respectivamente; V , volume da solução (L); M , massa do adsorvente (g); R , remoção percentual dos compostos orgânicos (%).

4.4.4 Equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno

4.4.4.1 Teste preliminar de tempo de contato

Foi realizado teste preliminar para determinar o melhor tempo de contato do adsorbato com o adsorvente, foram utilizadas massas de carvão de 0,3; 1,0; 1,5; 2,0 e $3,0 \pm 0,002$ g em 100 mL de solução de benzeno e/ou tolueno a 60,0 mg/L e 1500 µg/L. A solução foi colocada em frascos de vidro fechados (boca esmerilhada), e em seguida levados a agitação por diferentes intervalos de tempo (10 minutos a 24 h) para cada massa. Após o equilíbrio a solução foi filtrada em sistema de filtração a vácuo empregando-se membrana Millipore de 45 µm. Em seguida uma alíquota de 15 mL foi transferida para frascos de vidro de 20 mL e vedadas com selo de alumínio e septo de teflon e quantificadas por cromatografia gasosa com Espectrômetro de massa (VARIAN – CP 3800) a fim de se avaliar a porcentagem de remoção de cada analito. Para cada valor de massa foi necessário a realização de um teste em branco

para os respectivos tempos de contato, a fim de se avaliar as perdas dos analitos por volatilização. O pH inicial das soluções utilizadas para a construção das isotermas de benzeno foi de 9,28 e para tolueno foi de 8,92. Para isso, utilizou-se um pHmetro da marca SCHOTT (modelo - Handylab 1).

4.4.4.2 Ensaio de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CA

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados empregando-se massa de adsorvente de $1,0 \pm 0,002$ g, individualmente para benzeno e tolueno, concentração inicial do adsorbato de 60 mg/L, adsorventes: CA-1 e CA-2. Os parâmetros (massa e concentração inicial do adsorbato) foram definidos baseados nos testes preliminares realizados neste estudo; o tempo de equilíbrio foi definido a partir dos estudos de cinética de adsorção (item 4.4.3).

As isotermas de adsorção foram realizadas em duplicata com $1,0 \pm 0,002$ g das amostras CA-1 e CA-2 e 100 mL das soluções de benzeno e tolueno, separadamente nas concentrações: 1,0, 1,5, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 mg/L, que foram colocados em frascos de vidro fechados (boca esmerilhada) e levados a agitação (140 rpm/24° C por 25 minutos). Após o equilíbrio a solução foi diluída a 5 mg/L, passando por concentrações intermediárias de 15 e 10 mg/L; foram colocadas no auto-amostrador - *Headspace Autosampler 320-MS CTC ANALYTICS* - onde foram condicionadas para a análise por cromatografia gasosa com Espectrômetro de massa (VARIAN – CP 3800) a fim de se avaliar a porcentagem de remoção de Benzeno e Tolueno. Para cada valor de massa foi necessário a realização de um branco, com a finalidade de avaliar as perdas dos analitos por volatilização. Os dados experimentais de adsorção foram correlacionados empregando-se os modelos matemáticos linearizados de *Langmuir* (3.2) e *Freundlich* (3.5).

4.4.5 Ensaio de adsorção de benzeno e tolueno em leito fixo

Inicialmente, foi instalada uma coluna de vidro de 40 cm de altura com alturas mínima e máxima de leito de 24,2 e 35 cm, respectivamente, e diâmetro interno de 2,5 cm (Esquema 4.1). A base cônica e o topo da coluna foram preenchidos com esferas de vidro (0,5 mm de diâmetro) com o objetivo de melhorar a distribuição do fluxo da solução. Foi utilizada a altura de leito mínimo de 24,2 cm, uma vez que apresentou melhores resultados em testes preliminares, com relação à minimização da volatilização dos compostos, pela diminuição do tempo de percolação.

Foram executadas oito (8) corridas, empregando-se os adsorventes (CA-1 e CA-2); os compostos orgânicos (benzeno e tolueno); vazões volumétricas de alimentação de ($Q_I=70,0$

mL/min e $Q_2=100,0$ mL/min); fluxo descendente da corrente de alimentação e temperatura ambiente de 24 °C.

Para cada corrida foram utilizados: massa de adsorvente (m) de $63,0 \pm 0,002$ g; 12 L de solução (concentração de 60 mg/L); tempo de contato de 172,5 minutos e 120,0 minutos, respectivamente para os valores de vazão volumétrica Q_1 e Q_2 .

Durante o processo 19 amostras da solução, após a adsorção, foram coletadas nos intervalos de tempo, mostrados na Tabela 4.1. As amostras coletadas foram diluídas para a concentração de trabalho de 5 mg/L, devido o limite de quantificação do método analítico aplicado, e foram determinadas as concentrações residuais de benzeno e tolueno por cromatografia gasosa.

Esquema 4.1 - Sistema experimental da adsorção em coluna de leito fixo.

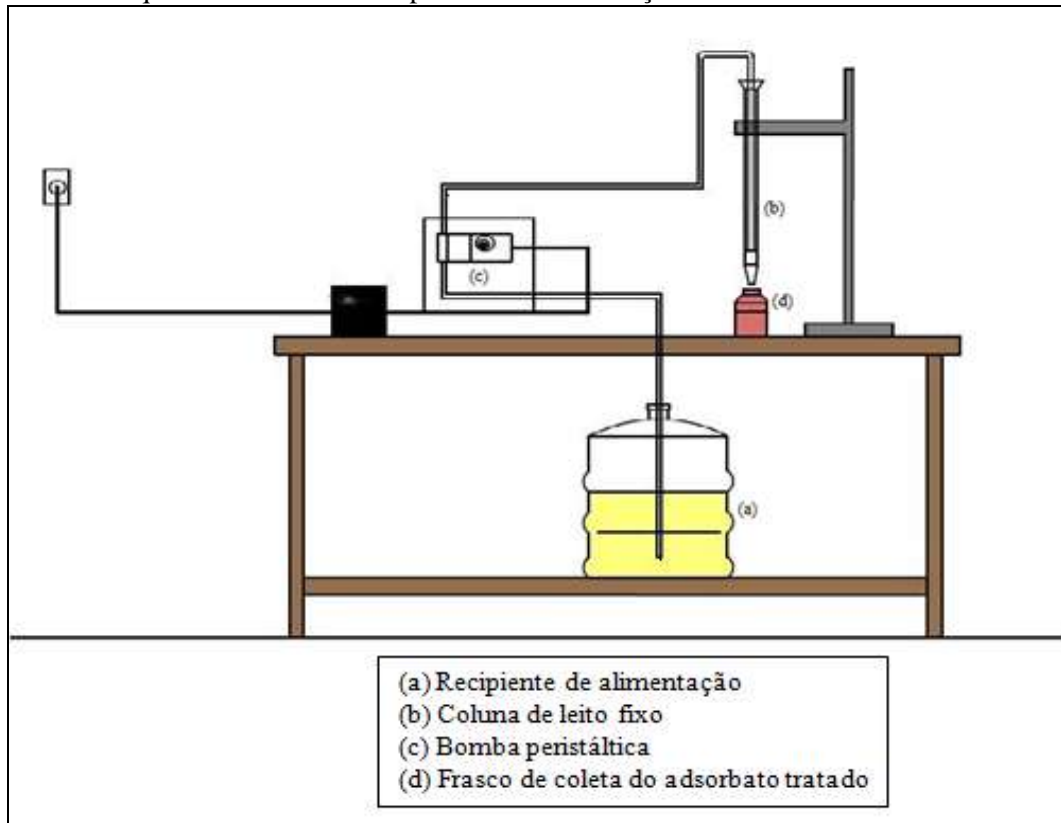


Tabela 4.1. Intervalos de tempo de coleta de cada amostra de acordo com as vazões e tempo total de percolação

Nº de amostras	Q_1	Q_2
	t (min)	t (min)
1	0,5	0,5
2	3	3
3	5,5	5,5
4	8	8
5	10,5	10,5
6	13	13
7	16,5	16,5
8	20	20
9	23,5	23,5
10	27	27
11	32,5	32,5
12	37	37
13	40,5	40,5
14	51	46,5
15	56,5	52
16	62	62,5
17	92,5	83
18	111	103,5
19	172,5	120

4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A estatística inferencial foi utilizada para prever a distribuição dos dados amostrais da população (dados experimentais) por aplicação do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, a partir do qual se define se as amostras são paramétricas ou não paramétricas.

O teste de Kolmogorov-Smirnov foi utilizado para avaliar, em nível de significância de 5%, se há diferenças significativas entre os adsorventes CA-1 e CA-2 e as quantidades removidas de benzeno e tolueno, eficiência de remoção (ER, %) e quantidade adsorvida (q_e), respectivamente a partir dos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção.

Para tomar a decisão de rejeição ou aceitação das hipóteses avaliadas foram aplicados o *Teste t (Student)* pareado (amostras paramétricas) e o teste de *Wilcoxon pareado* (amostras não-paramétricas).

Foi utilizado o programa *Biostat 5.0* para os testes de normalidade (Teste D'Agostino) e o programa *Microsoft Office Excel 2007* com extensão *Action* (versão R: 2.5.1) para os testes de hipóteses (*Teste t* e *Wilcoxon-pareado*).

4.5.1 Avaliação estatística dos dados de eficiência de remoção (*ER*, %) de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2 a partir do estudo de cinética de adsorção

Aos dados de cinética de adsorção foram aplicados dois diferentes testes de hipóteses:

No primeiro teste de hipóteses foi considerado como hipótese nula ($H_{0,1}$), que todos os valores de eficiência de remoção (*ER*, %) de CA-1 e CA-2 para benzeno e tolueno foram iguais. A hipótese alternativa ($H_{1,1}$) considerou que houve diferenças entre os valores de (*ER*, %) para os adsorventes (CA-1) e (CA-2) na adsorção de benzeno ou tolueno.

O segundo teste de hipóteses foi considerado como hipótese nula ($H_{0,2}$), que todos os valores (*ER*, %) entre CA-1 e CA-2 para benzeno e tolueno foram iguais. Duas hipóteses alternativas foram consideradas: 1) $H_{2,1}$, diferentes (*ER*, %) para benzeno e tolueno, somente para o adsorvente CA-1, considerando os dados de tolueno melhores que os de benzeno; 2) $H_{2,2}$, diferentes (*ER*, %) para benzeno e tolueno, somente para o adsorvente CA-2, considerando os dados de tolueno melhores que os de benzeno.

4.5.2 Avaliação estatística dos dados experimentais de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2 a partir do estudo de equilíbrio de adsorção

A partir dos dados de equilíbrio de adsorção foram utilizados os valores de q_e^{exp} (mg/g) (quantidade adsorvida) para a análise estatística dos dados experimentais aos quais foram aplicados dois diferentes testes de hipóteses:

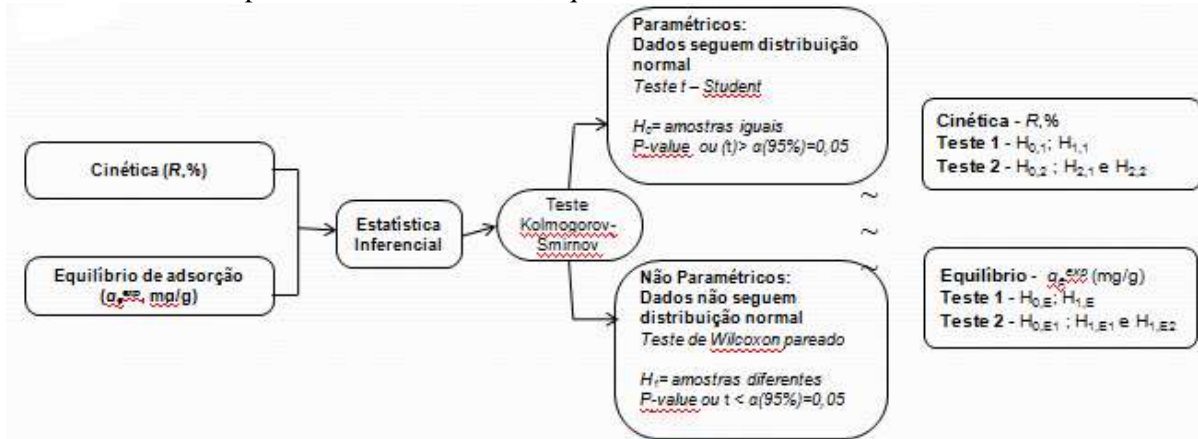
No primeiro teste de hipóteses foi considerado como hipótese nula ($H_{0,E}$), que os valores de q_e^{exp} (mg/g) foram iguais, em nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$), para a adsorção de benzeno e tolueno, considerando os adsorventes CA-1 e CA-2. Na hipótese alternativa ($H_{1,E}$), os valores de q_e^{exp} (mg/g) foram diferentes, ou seja, houve diferença significativa entre os adsorventes CA-2 e CA-1 na adsorção de benzeno ou tolueno, considerando CA-2 com o melhor desempenho.

No segundo teste de hipóteses foi considerado como hipótese nula ($H_{0,E1}$), que os valores de q_e^{exp} (mg/g) foram iguais para a adsorção de benzeno e tolueno, empregando os adsorventes CA-1 e CA-2. Duas hipóteses alternativas foram consideradas neste teste: 1) $H_{1,E1}$, diferentes quantidades adsorvidas (q_e^{exp} , mg/g) de benzeno e tolueno pelo adsorvente CA-1, considerando os dados de tolueno melhores que os de benzeno; 2) $H_{1,E2}$, diferentes

quantidades adsorvidas (q_e^{exp} , mg/g) de benzeno e tolueno pelo adsorvente CA-2, considerando os dados de tolueno melhores que os de benzeno.

No esquema 4.2 pode ser visto o resumo esquemático da estatística descritiva e inferencial aplicadas sobre os valores das variáveis determinadas nos testes cinéticos e equilíbrio e leito fixo para os adsorventes estudados.

Esquema 4.2 - Fluxograma do resumo esquemático dos testes estatísticos aplicados sobre os dados das variáveis analisadas para os testes de cinética, equilíbrio e leito fixo



4.5.3 Avaliação de adequação dos modelos teóricos de cinética e equilíbrio de adsorção aos dados experimentais

Os valores das estatísticas e dos coeficientes de determinação (R^2) dos modelos empíricos de cinética e equilíbrio de adsorção (isotermas de adsorção) foram obtidos por regressão linear simples, intervalo de confiança de 95 % (SOUZA, 1998). Para a estimativa dos cálculos utilizou-se o programa *Microsoft Office Excel 2007* e planilhas eletrônicas.

A validade dos modelos em reproduzir os dados experimentais também foi verificada empregando-se estatística descritiva para a medida da tendência central, média e, medidas de dispersão, tais como: Soma de Quadrado de Erros (SQE) (Equação 4.3), desvio padrão amostral (s) (Equação 4.4) e variância amostral (s^2) (Equação 4.5).

$$SQE = \sum_i^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad (4.3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{n - 1}} \quad (4.4)$$

$$s^2 = \frac{\sum_i^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{n - 1} \quad (4.5)$$

Onde $q_{e,exp}$, quantidade adsorvida experimental, no equilíbrio (mg/g); $q_{e,cal}$, quantidade adsorvida calculada, no equilíbrio (mg/g); n , número de pontos experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

5.1.1 Classificação granulométrica por peneiramento

O carvão ativado granular comercial utilizado neste trabalho apresentou distribuição granulométrica no intervalo de 8 a 12 *mesh* e diâmetro médio de *Sauter* (d_{DMS}) de 1,92 mm.

5.1.2 Área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poros (V_P)

Na Tabela 5.1 são mostrados os resultados obtidos das determinações de área superficial específica (S_{BET}) e volume total de poro (V_P) dos adsorventes CA-1 e CA-2.

Tabela 5.1 - Propriedades físicas dos carvões ativados

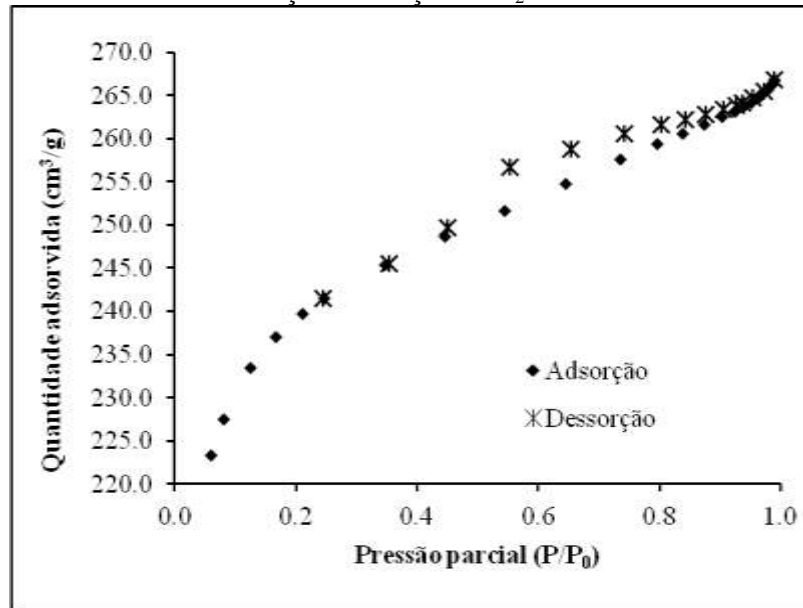
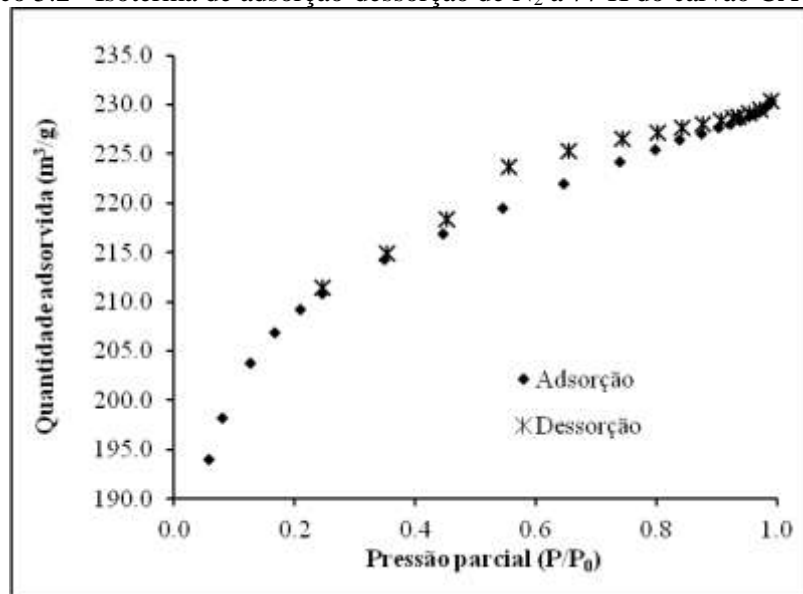
Carvão	S_{BET} (m ² /g)	V_P (cm ³ /g)
CA-1	803,43	0,412
CA-2	703,66	0,356

S_{BET} = área superficial BET; V_P = volume total do poro.

O carvão ativado *in natura* (CA-1) obteve uma S_{BET} de 803,43 (m²/g), enquanto que o valor S_{BET} do adsorvente CA-2 foi igual a 703,66 (m²/g). Os valores determinados são típicos de carvões ativados comerciais, que possuem S_{BET} variando entre 300 ~ 4000 m²/g (YANG, 2003). No carvão ativado tratado por HNO₃ (CA-2) ocorreu uma diminuição de 12,4% na S_{BET} . Esta mesma tendência foi observada no volume médio dos poros (V_P) que apresentou redução de 13,6 %. Resultados similares foram encontrados por Rios et al. (2003) e Aburube Wurster (2006), que observaram uma redução de S_{BET} de 33,7 % e 6,5%, respectivamente, nos carvões ativados tratados por ácido nítrico (6 M)

A redução da S_{BET} após oxidação com HNO₃ está relacionada a fatores tais como bloqueio da entrada do poro pelos grupos funcionais contendo oxigênio (CHIN, PARK e RYU, 2001) ou destruição das paredes dos poros pelo ácido nítrico (STRELKO, MALIK e DANISH, 2002; MORENO-CASTILLA, 1998; ANIA e PARRA, 2002).

Os Gráficos 5.1 e 5.2 mostram as isotermas de adsorção-dessorção de N₂(g) dos carvões CA-1 e CA-2, respectivamente.

Gráfico 5.1- Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do carvão CA-1Gráfico 5.2 - Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K do carvão CA-2

Pode-se observar, que os dois adsorventes (CA-1 e CA-2) apresentarem isotermas do tipo II, característica de adsorção física e formação de múltiplas camadas de adsorção, de acordo com a classificação de *Brunauer* (YOUSSEF et al., 2004).

Os *loops* de histerese ocorrem na região de multicamada das isotermas de fissorção. Os *loops* de histerese encontrados nas duas isotermas dos carvões ativados analisados são do tipo H4, classificação padrão, segundo Girgis e El-Hendawy (2002), que caracteriza a distribuição de meso e microporos do adsorvente. Além disso, esse tipo de histerese indica que o material possui poros em forma de fendas ou que a estrutura do material é organizada

como placas. Nos materiais carbonáceos, pode ser atribuído à presença das camadas grafênicas, entre as quais estão situados os poros.

5.1.3 Potencial hidrogeniônico (*pH*)

De acordo com os valores de *pH* determinados a partir de amostras dos adsorventes CA-1 e CA-2, estes apresentaram caráter básico (*pH* = 8,9) e ácido (*pH* = 3,8), respectivamente. O caráter ácido da amostra CA-2 evidencia que o tratamento empregando o ácido (HNO₃) concentrado introduziu grupos com oxigênio à superfície do CAG *in natura* (STRELKO, MALIK e DANISH, 2002).

Segundo Villacañas et al. (2006), os carvões ativados que apresentam superfícies ácidas são caracterizados pela presença de grupos funcionais contendo elevado teor de oxigênio, como: carboxílicos, anidrido carboxílico, fenólico e lactonas. Enquanto que, o comportamento básico de carvões ativados resulta da contribuição de dois fatores. Um está relacionado aos grupos de superfície, como pirona e cromeno e o outro está associado à existência de regiões ricas em elétrons π , das camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004).

5.1.4 Caracterização de grupos funcionais da superfície do adsorvente por metodologia de *Boehm*

Na Tabela 5.2 são mostrados os resultados obtidos para a determinação de grupos de superfície a partir do método de *Boehm*.

Tabela 5.2 – Grupos Funcionais ácidos e básicos da superfície dos carvões ativados

Grupos funcionais	mmol/g de CA-1	mmol/g de CA-2
Grupos ácidos		
Carboxílicos (-COOH)	0,15 (4,00 %)	1,07 (20,54 %)
Fenólicos (-AR-OH)	0,95 (25,30 %)	1,24 (23,80 %)
Lactonas (-COOR)	0,05 (1,33 %)	1,50 (28,80 %)
Total de grupos ácidos	1,15 (30,60 %)	3,81 (73,14 %)
Grupos básicos		
Total de grupos básicos	2,6 (59,40 %)	1,40 (26,86 %)

Conforme os resultados obtidos para as amostras analisadas (Tabela 5.2), grupos de superfície, de caráter básico foram encontrados em concentrações significativas no adsorvente CA-1 (2,6 mmol/g). Com relação à presença de grupos ácidos, a amostra CA-1 não

apresentou concentrações significativas, como os grupos lactonas, cuja concentração é a mais baixa (0,05 mmol/g de CA-1), ácidos carboxílicos (0,15 mmol/g de CA-1) e fenólicos (0,95 mmol/g de CA-1). A basicidade da superfície de carvão ativado não é ainda bem entendida. Uma teoria atribui a basicidade à presença de estruturas tipo cromoeno e pirona, enquanto que outros pesquisadores creditam a basicidade a sítios da estrutura do carvão que atuam como base de Lewis (LOPEZ-RAMON et al., 1999; LÁSZLÓ, 2005).

No adsorvente CA-2, cuja superfície foi tratada por ácido nítrico, observou-se que a oxidação da superfície resultou em uma maior concentração de grupos ácidos, como os grupos carboxílicos (1,05 mmol/g), fenólicos (1,24 mmol/g) e lactonas (1,5 mmol/g). Ao mesmo tempo observou-se a diminuição dos grupos básicos. Segundo Julien, Baudu e Mazet (1998), o ácido nítrico reage com os grupos básicos cromoenos ou pironas, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos.

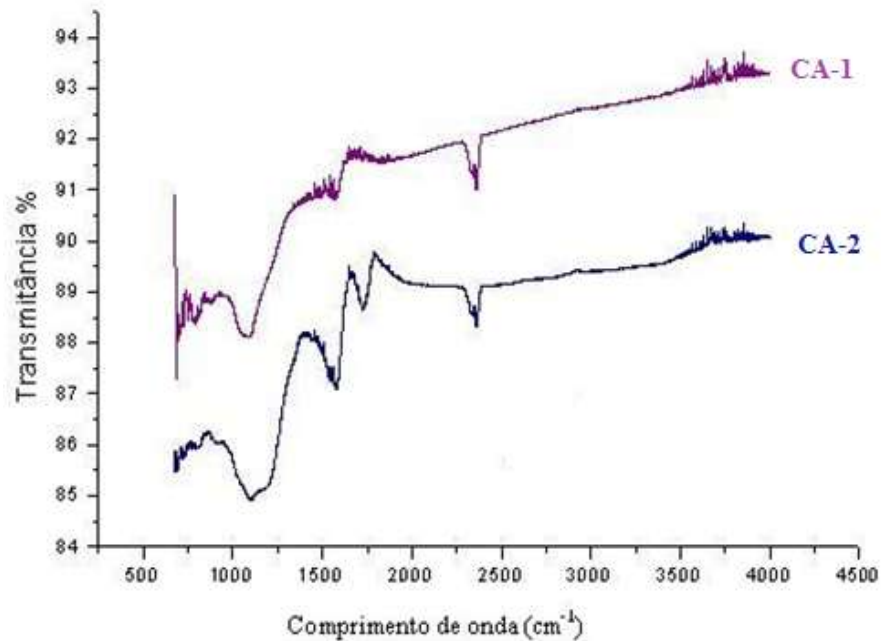
A química de superfície do carvão ativado desempenha um papel fundamental na remoção de compostos aromáticos, pois afeta tanto as interações eletrostática como as dispersivas entre adsorventes e adsorbatos, que são, basicamente, na forma de interações de Van der Waals (VILLACANA et al., 2006). Segundo Daifullah e Girgis (2003), a presença de grupos carboxílicos promove o aumento da capacidade de adsorção de BTEX por carvões ativados. O mecanismo responsável envolve um aceptor e um doador de elétrons, o átomo de oxigênio do grupo carbonila é o doador de elétrons e o anel aromático do benzeno e tolueno o aceptor de elétrons. No entanto, as características do adsorvente (CA) como a porosidade e suas propriedades ácido-base também interferem na capacidade de adsorção desses compostos.

A caracterização de grupos de superfície de adsorvente é de grande importância, uma vez que estas propriedades determinam a qualidade dos adsorventes para a adsorção.

5.1.5 Caracterização da superfície do adsorvente por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

O Gráfico 5.3 mostra os espectros de FTIR obtidos a partir dos carvões ativados CA-1 e CA-2.

Gráfico 5.3 - Espectro de FTIR dos carvões ativados CA-1 e CA-2



O espectro de FTIR do adsorvente (CA-1) apresentou bandas mais evidentes em torno de $1100-1180\text{ cm}^{-1}$, $1550 - 1600\text{ cm}^{-1}$ e em 2300 cm^{-1} , estas representam estiramento e vibração de grupo C-O, estiramento de C=O e presença de grupamentos carboxílicos e, estiramento de CH_2 e CH_3 , respectivamente.

O espectro do adsorvente (CA-2) além das bandas já existentes em CA-1 apresentou um pico mais significativo em 1590 cm^{-1} , que evidencia a presença de estruturas aromáticas e carbonilas conjugadas.

Na região de $500\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$, em carvão ativado são encontrados os picos referentes aos grupos carboxílicos. A banda intensa em 1750 cm^{-1} é característica do estiramento de C=O de grupos carboxílicos (FIGUEIREDO et al., 1999; AHMEDNA et al., 2000; TOMASZEWSKI et al., 2003). No espectro de CA-2, a intensidade das bandas, na região que caracteriza os grupos carboxílicos é maior do que no carvão CA-1, que mostra uma maior concentração desses compostos, após o tratamento ácido. Resultados semelhantes foram encontrados por Anirudhan (2009) em estudos de adsorção de compostos aromáticos por carvão ativado.

5.2 RESULTADOS DE ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO

5.2.1 Cinética de Adsorção de benzeno e tolueno

Na Tabela 5.3 são mostrados os dados experimentais da eficiência de remoção de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2. A partir da qual foram construídos os Gráficos 5.4 e 5.5, que mostram os resultados de eficiência de remoção de benzeno e tolueno, respectivamente, obtidos nos ensaios de cinética de adsorção.

A partir dos resultados obtidos verificou-se que a eficiência de remoção de benzeno ou tolueno em função do tempo, após 25 minutos de contato foi superior a 90,0 % para todos os ensaios realizados. Considerando os adsorventes CA-1 (Gráfico 5.4) e CA-2 (Gráfico 5.5) obtiveram-se valores de eficiência de remoção de 91,2% (CA-1) e 90,4 % (CA-2) para benzeno e 92,5% (CA-2) e 91,4% (CA-1) para tolueno.

Tabela 5.3 – Dados da eficiência de remoção de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2.

Tempo (minutos)	Eficiência de remoção (ER %)			
	Benzeno		Tolueno	
	CA-1	CA-2	CA-1	CA-2
3,0	78,09	78,94	78,45	79,45
5,0	79,01	80,14	79,82	80,98
7,0	80,31	81,95	80,93	82,16
10,0	81,11	82,53	82,05	83,14
13,0	82,51	85,94	84,16	86,04
15,0	85,05	87,42	86,46	87,85
17,0	88,16	88,41	87,55	88,98
20,0	88,83	89,28	89,17	90,84
22,0	89,94	90,15	90,43	91,97
25,0	90,40	91,02	91,44	92,55

Gráfico 5.4 – Eficiência de remoção percentual de benzeno para os adsorventes CA-1 e CA-2

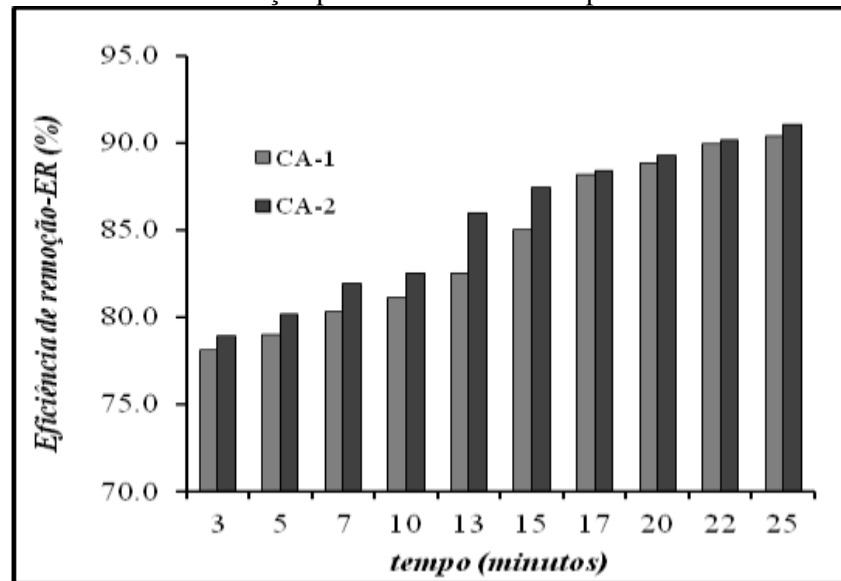
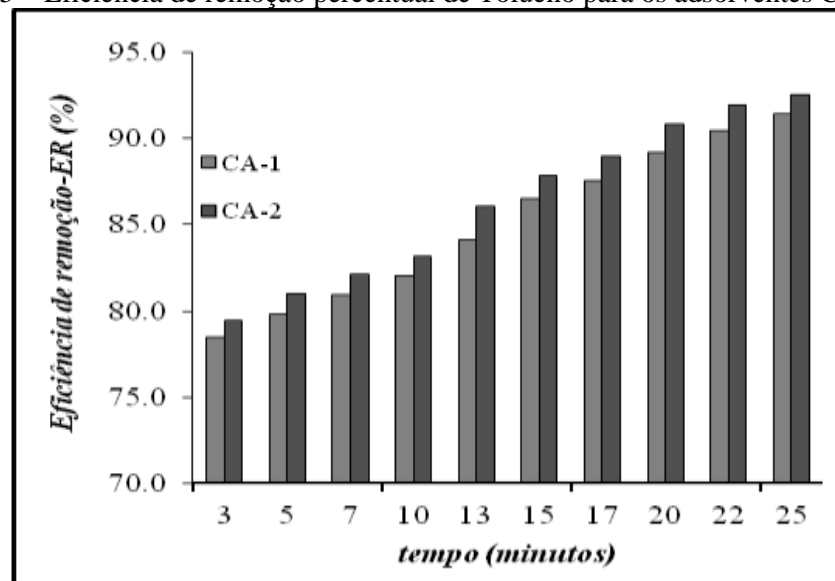


Gráfico 5.5 – Eficiência de remoção percentual de Tolueno para os adsorventes CA-1 e CA-2



5.2.1.1 Resultados da avaliação estatística dos dados de eficiência de remoção (ER , %) de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2

I - Resultados do primeiro teste de hipóteses: adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2

A partir da aplicação do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov obteve-se os seguintes resultados: a) adsorção benzeno por CA-1 e CA-2, normalidade dos valores da variável estudada (ER , %), amostras paramétricas (Gráfico B1, em anexo), aplicação do Teste de hipóteses de *Student – teste - t*; b) adsorção tolueno por CA-1 e CA-2, o teste não mostrou

normalidade dos valores das variáveis estudadas, amostras não paramétricas (Gráfico B2, em anexo), aplicação do teste de hipóteses *Wilcoxon*.

A Tabela 5.4 mostra os valores das estatísticas obtidas pelos testes de hipóteses aplicados aos dados de cinética de adsorção.

Tabela 5.4 - Resultados do primeiro teste de hipóteses para adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (*ER*, %)

Hipóteses		1º Teste	
		<i>t(p)</i> ou <i>p-valor</i>	α
H _{0,1}		0,05	0,05
H _{1,1}	Benzeno	0,004 (<i>teste t</i>)	0,05
	Tolueno	0,002 (<i>Wilcoxon</i>)	0,05

Considerando a adsorção de benzeno por CA-1 e CA-2, a partir do teste de hipóteses (*teste t*) foi verificado que o valor de *t* ($p=0,004$); comparado com o valor de α de 0,05, é menor, logo a hipótese nula (H_{0,1}= igualdade das amostras) é rejeitada. Desta forma, os adsorventes CA-2 e CA-1 diferem estatisticamente entre si, em nível de significância de 5%.

A partir da adsorção de tolueno por CA-1 e CA-2 os resultados do teste de *Wilcoxon* (Tabela 5.4) mostraram que o valor de *p-valor* igual a (0,002) foi menor do que $\alpha = 0,05$; logo a hipótese nula (amostras iguais) foi rejeitada. Portanto, os adsorventes CA-1 e CA-2 foram considerados estatisticamente diferentes, em nível de 5% de significância.

De acordo com os testes estatísticos aplicados e considerando a adsorção dos adsorbatos (benzeno e tolueno) por CA-1 e CA-2, os adsorventes são estatisticamente diferentes, em nível de 5%. De fato, o tratamento ácido aplicado ao carvão ativado *in natura* (CA-1) para a obtenção de CA-2 foi efetivo na mudança da química da superfície do CA-2, conforme foi mostrado pelas análises de grupos funcionais (Método de Boehn) e caracterização por FTIR, entre outras, discutidas em itens anteriores.

II – Resultados do segundo teste de hipóteses: adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e adsorção de benzeno e tolueno por CA-2

A partir da aplicação do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov obteve-se os seguintes resultados: não normalidade dos valores da variável estudada (*ER*, %), amostras não paramétricas (Gráficos B3 e B4, em anexo), aplicação do teste de hipóteses de *Wilcoxon*.

Considerando a adsorção dos compostos orgânicos (benzeno e tolueno) por CA-1, não houve diferenças estatísticas significativas da variável eficiência de remoção (*ER*, %) para

benzeno e tolueno, visto que o valor do *p*-valor (*Wilcoxon*) foi de 0,3085 maior do que α (0,05) (Tabela 5.5). Logo, a hipótese nula $H_{0,2}$ foi aceita.

Na avaliação estatística dos resultados experimentais da adsorção de benzeno e tolueno por CA-2 obteve-se *p*-valor de 0,1935 maior que α igual a 0,05 (Tabela 5.5), dentro da região na qual as amostras foram iguais, ($H_{0,2}$ - hipótese nula) foi aceita.

Pela avaliação estatística dos dados experimentais obtidos, não há diferenças estatísticas significativas da eficiência de remoção (*ER*, %) considerando a adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2.

O tratamento ácido da superfície do carvão *in natura* (CA-1) para produzir CA-2 foi efetivo. Contudo, a partir do processo de adsorção o adsorvente CA-2 não apresentou um desempenho superior ao *in natura* (CA-1). Portanto, apesar do aumento de grupamentos ácidos, em especial grupos carboxílicos, que segundo a literatura consultada aumentariam a remoção de compostos aromáticos (DAIFULLAH e GIRGIS, 2003), neste trabalho não houve aumento significativo na adsorção de compostos orgânicos pelo adsorvente tratado, o que pode ser devido a hidratação dos grupos carboxílicos, resultando no bloqueio na entrada dos poros para compostos orgânicos do tipo BTEX (LU, SU e HU, 2008).

Tabela 5.5 - Resultados do segundo teste de hipóteses para a adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (*ER*, %)

Hipóteses		2° Teste	
		<i>p</i> -valor (<i>wilcoxon</i>)	α
$H_{0,2}$		0,05	0,05
Hipótese alternativa 1 ($H_{2,1}$)	CA-1 ^{a,b}	0,3085	0,05
Hipótese alternativa 2 ($H_{2,2}$)	CA-2 ^{a,b}	0,1935	0,05

(a)-benzeno; (b)-tolueno

5.2.1.2 Resultados da avaliação de adequação do modelo empírico de cinética de adsorção aos dados experimentais

A avaliação do ajuste do modelo cinético de adsorção aos dados experimentais foi realizada empregando-se as estatísticas: coeficiente de determinação (R^2), soma do quadrado dos erros (*SQE*), desvio padrão amostral (*s*) e variância amostral (s^2), a fim de verificar se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem explica satisfatoriamente o processo de adsorção estudado, bem como, a partir deste definir qual o melhor adsorvente empregado. O modelo cinético de difusão intrapartícula também foi utilizado para descrever os dados experimentais

de adsorção de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2, no entanto este modelo apresentou inconsistência matemática para descrever os dados experimentais.

Nos Gráficos 5.6 e 5.7 são mostrados os dados experimentais ajustados pelo modelo matemático de pseudo-segunda ordem para os adsorventes CA-1 e CA-2, respectivamente para benzeno e tolueno. Enquanto que, na Tabela 5.6 mostram-se os parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para correlacionar os dados experimentais.

Gráfico 5.6 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os adsorventes CA-1 e CA-2 para a adsorção de benzeno

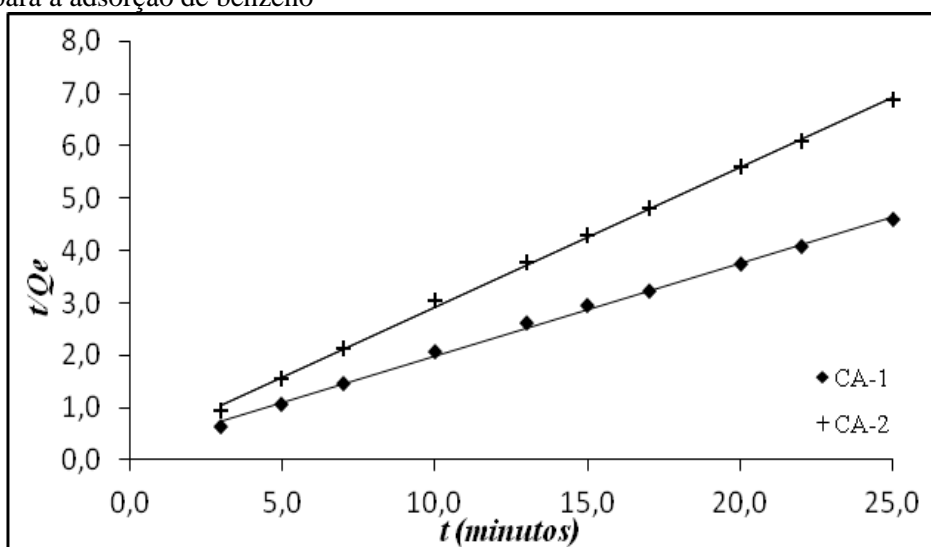


Gráfico 5.7 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para os adsorventes CA-1 e CA-2 para a adsorção de tolueno

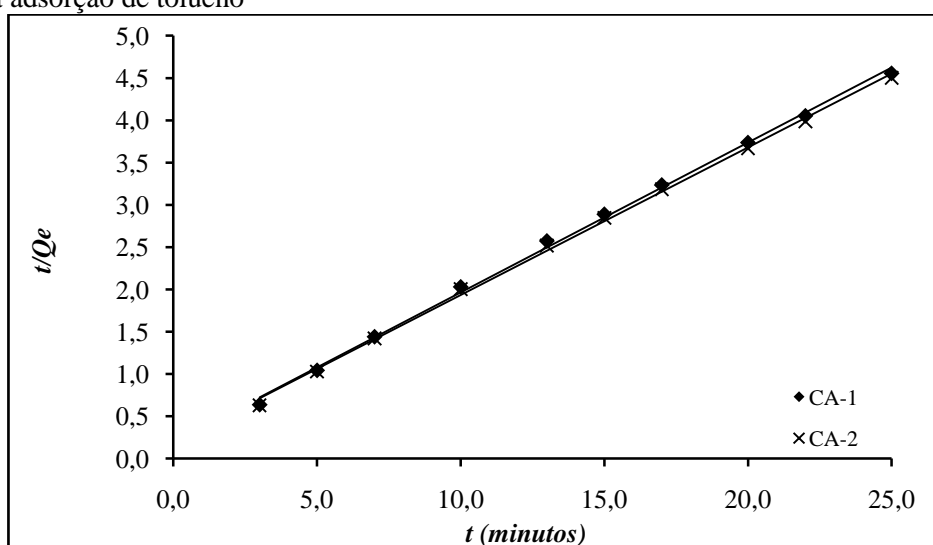


Tabela 5.6 - Parâmetros cinéticos para remoção de benzeno e tolueno para os adsorventes CA-1 e CA-2

Modelo Cinético	Parâmetros	Benzeno		Tolueno	
		CA-1	CA-2	CA-1	CA-2
	q_e^{exp} (mg/g)	5,420±0,95	5,460±0,80	5,490±0,72	5,550±0,75
	q_e^{cal} (mg/g)	4,804±1,30	4,856±1,19	5,181±1,00	5,319±1,00
	k_2 (g/mg.min)	0,237±0,03	0,273±0,02	0,210±0,01	0,203±0,01
Pseudo- segunda ordem	R_2	0,997	0,998	0,998	0,999
	SQE	0,864	0,836	0,756	0,729
	s	0,310	0,308	0,295	0,290
	s^2	0,081	0,094	0,087	0,084

Para o modelo de pseudo-segunda ordem utilizou-se a comparação dos valores da quantidade adsorvida experimental (q_e^{exp}) e a quantidade adsorvida estimada (q_e^{cal}).

Para as condições experimentais estudadas o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou satisfatoriamente os dados experimentais de cinética de adsorção de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2.

Conforme os resultados mostrados na Tabela (5.6) obtiveram-se valores dos coeficientes de determinação (R^2) a partir do modelo de pseudo-segunda ordem de 99% para os adsorventes CA-1 e CA-2 e adsorção de benzeno e tolueno. No entanto, os valores das estatísticas SQE , s e s^2 foram menores na adsorção de tolueno do que na adsorção de benzeno, sendo ligeiramente menores para o adsorvente CA-2.

Mangun e Yue (2001) obtiveram valores de captação de BTEX, em torno de 7,9 mg/g e 9,2 mg/g para benzeno e tolueno de meio aquoso, respectivamente, quando realizaram ensaios de adsorção por carvão ativado. Os valores da taxa constante de adsorção (k_2) calculados para benzeno estão na mesma ordem de grandeza para os dois adsorventes empregados de 0,237 e 0,283 (g/mg.min), respectivamente para CA-1 e CA-2. Resultados similares foram obtidos na adsorção de tolueno, obtendo-se valores (k_2) de 0,210 (CA-1) e 0,203 (g/mg.min) (CA-2).

5.2.2 Equilíbrio de Adsorção de benzeno e tolueno

5.2.2.1 Resultados da avaliação estatística aplicada aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2.

Na Tabela 5.7 são mostrados os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2.

Tabela 5.7 - Dados da quantidade adsorvida de benzeno e tolueno pelos adsorventes CA-1 e CA-2

Tempo (min)	C ₀ (mg/L)	BENZENO				TOLUENO			
		CA-1		CA-2		CA-1		CA-2	
		ce (mg/L)	qe (mg/g)	ce (mg/L)	qe (mg/g)	ce (mg/L)	qe (mg/L)	ce (mg/L)	qe (mg/g)
3	60	13,15	4,69	12,64	4,74	12,96	4,70	12,33	4,77
5	60	12,59	4,74	11,91	4,81	12,11	4,79	11,41	4,86
7	60	11,81	4,82	10,83	4,92	11,44	4,86	10,71	4,93
10	60	11,34	4,87	10,48	4,95	10,77	4,92	10,10	4,99
13	60	10,49	4,95	8,43	5,16	9,50	5,05	8,37	5,16
15	60	8,97	5,10	7,55	5,25	8,11	5,19	7,29	5,27
17	60	7,11	5,29	6,95	5,30	7,47	5,25	6,61	5,34
20	60	6,70	5,33	6,43	5,36	6,50	5,35	5,50	5,45
22	60	6,03	5,40	5,91	5,41	5,74	5,43	4,82	5,52
25	60	5,76	5,42	5,39	5,46	5,14	5,49	4,47	5,55

I - Resultados do primeiro teste de hipóteses para a adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2

A Tabela 5.8 mostra os valores dos parâmetros estatísticos obtidos para os dados de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2.

Tabela 5.8 - Resultados do primeiro teste de hipóteses (*teste t, Student*) para adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (q_e , mg/g)

Hipóteses		1° Teste	
		$t(p)$ -Student	α
H _{0,E}		0,05	0,05
H _{1,E}	Benzeno	0,002	0,05
	Tolueno	0,0003	0,05

Na Adsorção de benzeno por CA-1 e CA-2 foi observado normalidade entre os dados, em anexo (Gráfico B5). A partir do teste de hipóteses (*teste t*) foi verificado que o valor de t ($p=0,002$), comparado com o valor de alfa ($\alpha = 0,05$) foi menor, logo a hipótese nula (H_{0,E} = igualdade das amostras) foi rejeitada. Desta forma, os adsorventes CA-2 e CA-1 diferem estatisticamente entre si (hipótese alternativa, H_{1,E}), em nível de significância de 5%.

Para a quantidade adsorvida (q_e^{exp} , mg/g) de tolueno, a estatística inferencial (Teste de Kolmogorov-Smirnov) revelou normalidade entre os dados, em anexo (Gráfico B6). A partir do teste de hipóteses foi verificado que o valor de t (0,0003) foi menor que α igual a 0,05, rejeitando-se desta forma a hipótese nula, H_{0,E} (amostras iguais). Portanto, os adsorventes

CA-1 e CA-2 podem ser considerados estatisticamente diferentes, em nível de significância de 5%.

II-Resultados do segundo teste de hipóteses para a adsorção de benzeno e tolueno por (CA-1 e CA-2).

A Tabela 5.9 mostra os parâmetros estatísticos obtidos para os dados de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, estes indicam se há diferenças na a adsorção de benzeno e tolueno para os dois adsorventes utilizados (CA-1 e CA-2).

Tabela 5.9 - Resultados do segundo teste de hipóteses (*teste t* e *Wilcoxon*) para adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2, variável de resposta (q_e , mg/g)

Hipóteses		2º Teste	
		$t(p)$ (<i>teste t-Student</i>)	α
$H_{0,E1}$		0,05	0,05
Hipótese alternativa 1 ($H_{1,E1}$)	CA-1 ^{a,b}	0,2613	0,05
Hipótese alternativa 2 ($H_{1,E2}$)	CA-2 ^{a,b}	0,1228	0,05

(a)-benzeno; (b)tolueno

Considerando apenas o adsorvente CA-1, os valores de q_e^{exp} (mg/g) de benzeno ou tolueno apresentaram normalidade (Teste de Kolmogorov-Smirnov), em anexo (Gráfico B7), bem como, não diferiram significativamente em nível de significância de 5%, pois o valor de (t) obtido pelo teste de hipóteses de 0,2613 foi maior que α de 5%, o que indica que a quantidade adsorvida de benzeno e tolueno por CA-1 foram iguais.

Com relação ao adsorvente CA-2, este apresentou comportamento semelhante ao do CA-1, normalidade entre os dados, em anexo (Gráfico B8), sendo obtido um valor de (t) de 0,1228, maior que α igual a 0,05, aceitando-se assim a hipótese nula ($H_{0,E1}$) e considerando que a quantidade adsorvida de benzeno ou tolueno por CA-2 foram estatisticamente iguais.

Estes resultados são similares àqueles obtidos a partir da avaliação estatística dos dados experimentais da cinética de adsorção. Os adsorventes estudados (CA-1 e CA-2) são diferentes. Contudo, os adsorventes (CA-1 e CA-2) apresentaram desempenho similar na adsorção dos compostos orgânicos (benzeno e tolueno).

5.2.2.2 Resultados da avaliação de adequação do modelo teórico de equilíbrio de adsorção, *Langmuir*, aos dados experimentais.

A avaliação do ajuste do modelo de equilíbrio de adsorção aos dados experimentais foi realizada empregando-se as estatísticas: coeficiente de determinação (R^2), soma do quadrado dos erros (SQE), desvio padrão amostral (s), variância amostral (s^2) para o modelo *Langmuir*, com a finalidade de verificar se este modelo explicaria satisfatoriamente o processo de adsorção estudado.

No Gráfico 5.8 são mostrados os dados experimentais ajustados pelo modelo matemático de *Langmuir* para os adsorventes CA-1 e CA-2. Enquanto que, na Tabela 5.10 mostram-se os parâmetros calculados dos modelos.

Gráfico 5.8 - Dados de adsorção de benzeno (a) e tolueno (b) ajustados pelo modelo de matemático de *Langmuir*

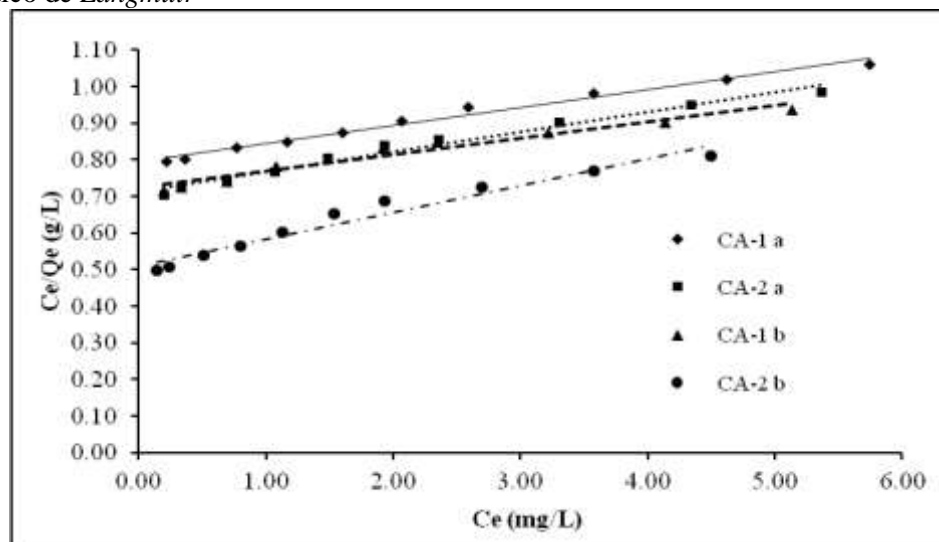


Tabela 5.10 - Parâmetros dos modelos das isotermas de *Langmuir* e *Freundlich* para Benzeno e Tolueno e adsorventes CA-1 e CA-2

Modelo	Langmuir			
Adsorventes				
Parâmetros	CA-1(a)	CA-2(a)	CA-1(b)	CA-2(b)
k_L (L/mg)	20,36±2,51	22,47±2,21	16,31±1,83	18,42±1,20
Q_0 (mg/g)	5,72±0,061	5,73±0,04	5,89±0,01	5,99±0,02
R_L	0,443	0,416	0,420	0,338
k_F (g/mg.min)	-	-	-	-
n	-	-	-	-
R^2	0,986	0,987	0,987	0,989
SQE	0,898	0,912	0,937	0,955
s	0,316	0,318	0,326	0,328
s^2	0,099	0,101	0,104	0,106

(a)-Benzeno; (b)-Tolueno

A comparação entre os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e SQE^2 , mostrados na Tabela 5.10 foram usados na avaliação do modelo matemático de *Langmuir* para a adsorção do benzeno e de tolueno por carvão ativado.

Desta forma, para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção, nas condições estudadas, o modelo matemático de *Langmuir*, com base nas estatísticas aplicadas e demais avaliações foi considerado satisfatório.

A quantidade máxima adsorvida de benzeno e de tolueno, segundo o modelo de *Langmuir* (Q_0) foi, em torno de 6,0 mg/g para os dois adsorventes empregados. Para prever se a adsorção dos componentes em solução aquosa foi favorável levaram-se em consideração os valores do fator de separação (R_L), mostrados na Tabela 5.10. Os valores obtidos estão dentro do intervalo ($0 < R_L < 1$), que segundo Hall et al. (1966), indicam adsorção do tipo favorável de benzeno e tolueno pelos adsorventes (CA-1 e CA-2). Resultados similares foram encontrados por Daifullah e Girgis (2003) em trabalho sobre adsorção de BTEX em carvão ativado.

A mesma tendência de resultados da adsorção de benzeno e tolueno de solução aquosa em CA, com relação aos valores de k_L foi obtida por Basso e Cukierman (2005). Os valores de k_L obtidos neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza daqueles obtidos a partir da adsorção de compostos orgânicos em meio aquoso citado na literatura pesquisada (SRIVASTAVA et al., 2005).

5.2.3 Adsorção em leito fixo

Nas Tabelas 5.11 e 5.12 são mostrados os resultados obtidos de concentrações residuais, relação c_e/c_0 e valores de remoção percentual referentes às corridas (3-benzeno e 7-tolueno). Estes ensaios foram empregados como resultados representativos do processo de adsorção em leito fixo, neste trabalho. As referidas corridas mostram as condições experimentais de menor vazão volumétrica (Q_l) utilizando o adsorvente CA-2. Os Gráficos 5.9 e 5.10 mostram as curvas de ruptura referentes às corridas 3 (benzeno) e 7 (tolueno). As demais Tabelas de dados e Gráficos estão em anexo.

Tabela 5.11 – Corrida 3: resultados experimentais para o adsorvente CA-2 utilizando **benzeno** a 60 mg/L (Q_l , 70,0 mL/min)

t (min)	c_e (mg/L)	c_e / c_0	%R
0,5	2,81	0,05	95,32
3	2,92	0,05	95,14
5,5	3,05	0,05	94,91
8	3,19	0,05	94,68
10,5	4,71	0,08	92,16
13	9,99	0,17	83,36
16,5	18,95	0,32	68,42
20	21,89	0,36	63,51
23,5	27,52	0,46	54,13
27	33,97	0,57	43,39
32,5	39,1	0,65	34,84
37	46,93	0,78	21,79
40,5	48,18	0,8	19,71
51	49,01	0,82	18,32
56,5	49,75	0,83	17,08
62	50,13	0,84	16,46
92,5	51,28	0,85	14,54
111	52,18	0,87	13,03
172,5	53,07	0,88	11,55

Tabela 5.12 – Corrida 7: resultados experimentais para o adsorvente CA-2 utilizando tolueno a 60 mg/L (Q_1 , 70,0 mL/min)

t (min)	c_e (mg/L)	c_e / c_0	%R
0,5	2,61	0,04	95,65
3	2,72	0,05	95,46
5,5	2,81	0,05	95,31
8	3,07	0,05	94,89
10,5	4,58	0,08	92,37
13	9,62	0,16	83,97
16,5	19,09	0,32	68,18
20	22	0,37	63,34
23,5	27,69	0,46	53,85
27	34,08	0,57	43,21
32,5	39,34	0,66	34,43
37	47,05	0,78	21,59
40,5	48,39	0,81	19,36
51	49,38	0,82	17,7
56,5	50	0,83	16,66
62	50,6	0,84	15,66
92,5	51,78	0,86	13,71
111	52,56	0,88	12,4
172,5	53,4	0,89	11

Gráfico 5.9 – Corrida 3 - Curva de ruptura para amostra CA-2 utilizando benzeno a 60 mg/L ($Q_1=70,0$ mL/min)

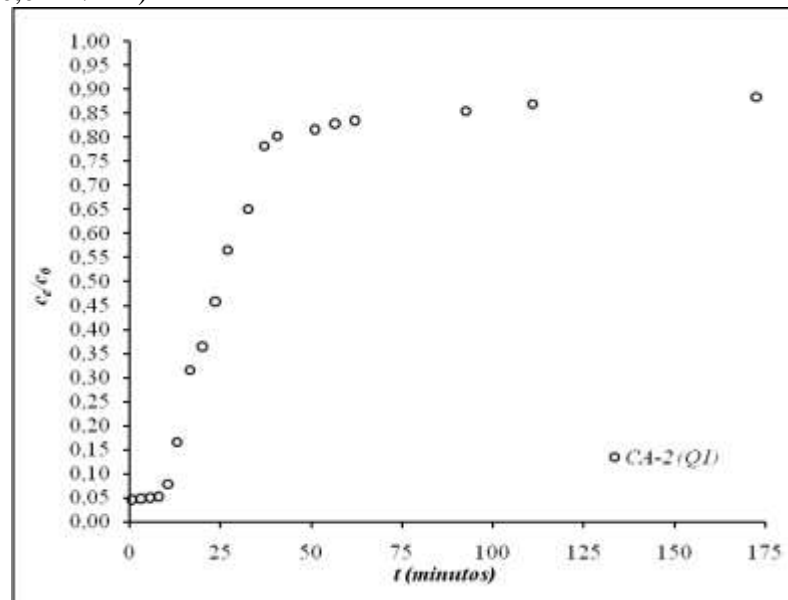
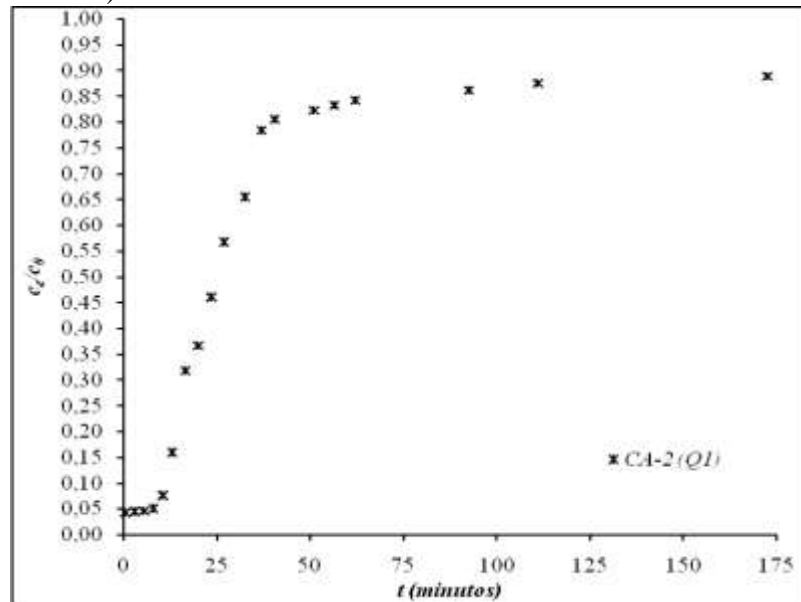


Gráfico 5.10 – Corrida 7 - Curva de ruptura para amostra CA-2 utilizando tolueno a 60 mg/L ($Q_f=70,0$ mL/min)



Nessas condições experimentais (corrida 3-Benzeno e corrida 7-Tolueno) os pontos de ruptura foram em torno de $(c_e/c_0=0,076)$ para benzeno e $(c_e/c_0=0,079)$ para tolueno, em um tempo de 10 minutos de processo. Os valores de remoção foram em torno de 92% para os dois adsorbatos. As concentrações residuais de benzeno e tolueno foram iguais a 4,71 e 4,58 (mg/L), respectivamente, valores superiores aos valores permitidos na Legislação brasileira para esses compostos orgânicos (0,05 e 0,17 mg/L), respectivamente, especificados na Portaria 2914 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011). Resultados de adsorção de compostos orgânicos em leito fixo de carvão ativado, similares foram obtidos por Chern e Chien (2001).

O tempo, no qual a curva de ruptura aparece e a sua forma, em “S”, são influenciados pelas condições experimentais do sistema de leito fixo (KACZMARSKI et al., 1997). A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial do contaminante, o comprimento do leito e o diâmetro do adsorvente, entre outros têm influência na forma da curva de um determinado sistema de leito fixo (CHERN e CHIEN, 2002).

Considerando às condições experimentais utilizadas neste trabalho, como a altura do leito, granulometria dos adsorventes, diâmetro interno da coluna e vazões volumétricas de alimentação, estas ainda, não foram suficientemente adequadas para a remoção de benzeno e tolueno de efluentes aquosos, com relação ao atendimento da legislação brasileira, mesmo para remoções percentuais, em torno de 90%.

6 CONCLUSÕES

O tratamento do CAG comercial por ácido nítrico concentrado foi efetivo. Os resultados da determinação de pH e titulação de *Boehm* mostraram que houve um aumento na concentração de grupos funcionais de superfície ácidas no carvão ativado tratado por ácido nítrico 6 M (CA-2) com relação ao carvão ativado *in natura* (CA-1), particularmente grupos carboxílicos. Resultados confirmados pelas análises de FTIR dos dois adsorventes.

A avaliação estatística dos dados experimentais do estudo de cinética e de equilíbrio de adsorção mostrou que: os adsorventes são estatisticamente diferentes e as quantidades adsorvidas dos compostos orgânicos (benzeno e tolueno) a partir das correntes aquosas são estatisticamente iguais. Os dois adsorventes empregados (CA-1) e (CA-2), nas condições experimentais estudadas mostraram um desempenho similar na adsorção de benzeno e tolueno.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi adequado para descrever os dados experimentais de cinética de adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2.

O modelo matemático de *Langmuir* ajustou satisfatoriamente os dados experimentais de equilíbrio de adsorção de benzeno e tolueno por CA-1 e CA-2. A adsorção dos compostos orgânicos estudados foi considerada favorável e reversível de acordo com os valores de R_L (modelo matemático de *Langmuir*).

Na adsorção em coluna de leito fixo, na menor vazão volumétrica (Q_1), os adsorventes CA-1 e CA-2 apresentaram capacidade de adsorção similar para benzeno e tolueno. Considerando a maior vazão volumétrica (Q_2), e a utilização do adsorvente CA-2 foi mais favorável, tanto para a adsorção de benzeno como de tolueno.

REFERÊNCIAS

- ABDESSEMED, D. NEZZAL, G. Treatment of Primary Effluent by Coagulation-Adsorption-Ultrafiltration for reuse. **Desalination**, v. 152, p. 367 – 373, 2002.
- ABURUB, A.; WURSTER, D. E. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. **Journal Colloid Interface Science**, v. 296, p. 79 – 85, 2006.
- 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**, v.71, p.103, 2000.
- AL-ASHEH. S.; BANAT, F.; AL-OMARI, R.; DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. **Chemosphere**, v. 41, p. 659 - 665, 2000.
- ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; KHADER K.Y.H. **Environmental Pollution**, v. 56, p. 39, 1989.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for pH of Activated Carbon Method: ASTM D 3838, International, West Conshohoken, Pennsylvania, USA 2005. ASTM D-3838, 2005.
- ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal. **Fuel Processes Technology**, v. 77, p. 337-343, 2002.
- ANIRUDHAN. T. S.; SREEKUMARI S. S.; BRINGLE, C. D. Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. **Adsorption**, v. 15, p. 439 – 451, 2009.
- ARAMBARRI, I.; LASA, M.; GARCIA, R.; MILLAN, E. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using *headspace* solid-phase microextraction and gas chromatography-flameionization detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1033, n. 2, p.193-203, 2004.
- ARANOVICH, G., DONOHUE, M. Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-solid Equilibria, ad Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 200, p. 273 - 290, 1998.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Interaction profile for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX)**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Services, 2004. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/ip05.html>. Acesso em: 25/08/2011
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological profile for Benzene**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, 1997. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp3.pdf>. Acesso em 25/08/2011.

BAÇAOUI, A.; YAACOUBI, A.; DAHBI, A.; BENNOUNA, C.; TAN LUU, R. P.; MALDONADO-HODAR, F. J.; UTRILLA, J. R.; CASTILLA, C.M.; **Carbon**, v. 39, p. 425, 2001.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª Edição. RECIO, M. A. L.; CARRERA, L.C.M. (Trad.) Porto Alegre: Bookman, 622p., 2002.

BASSO, M. C.; CUKIERMAN, A. L. Arundodonax-based activated carbons for aqueous-phase adsorption of volatile organic compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 2091 - 2100, 2005.

BENKHEDDA, E, A. Experimental and modeled results describing the adsorption of toluene onto activated carbon. **Journal of Chemical Engineering**, Washington, US, v. 45, n. 4, p. 650 - 653, 2000.

BERNARDO, B. T. **Estudo de adsorção em leito fixo para o sistema heptano/tolueno/sílica gel usando líquidos iônicos como fase móvel**. Dissertação (Mestrado). Universidade Nova de Lisboa/Faculdade de Ciência e Tecnologia /Departamento de Química. Lisboa, 2011.

BLANCO, M. M. F. S. **Remocao de Fenol em Solucao Aquosa com Carvao Mineral**. Dissertacao (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

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

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

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade**. Diário Oficial da União (14 de dezembro de 2011), Portaria n° 2914 de 12 de dezembro de 2011.

BRENNAN, J. et al. Water in porous carbon – Review. **Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect**, v. 187 – 188, p. 539 - 568, 2001.

BRETSCHNEIDER; BORIS; KURFURST; JIRI. Air Pollution control technology Amsterdam. **Elseiver**, p. 296, 1987.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. The Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309 - 319, 1938.

BUENO, C. I. C; CARVALHO, W.A. Remoção de chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1911 – 1918, 2007.

CASTILLA M.C. Eliminacion de Contaminantes Orgânicos de las águas mediante adsorción em materiales de carbón, Granda – Espanha Departamento de QuimicaInorgánica, Facultad de Ciencias, 2004.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; SOBRINHO, M. A. M. Preparação e utilização de uma argila esmectíticaorganofílica como adsorvente de fenol. **Química. Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-7, 2009.

CHEN, J. P; YIACOUMI, S.; WANG, X. Y. Biosorption of metal ions and organic compounds from aqueous solutions. **Separation Science and Technology**, v. 32, p. 51 - 59, 1997.

CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H.Surface modification of a granular activated carbon by citric acid enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979 - 1986, 2003.

CHERN, J. M.; CHIEN, Y. W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. **Journal of Water Research**, v. 36, p. 647 - 655, 2002.

CHERN, J. M., CHIEN, Y. W. Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. **Water Research**, Vol. 37, p. 2347 – 2356, 2003.

CHOI, J.; KIM, K. S; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y; KIM, J. M; AHN, J. H.; KIM, P.; YOUNG, J.; HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature - International weekly journal of science**, v. 457, p. 706 – 710, 2009.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using crank diffusion model. **Chemosphere**, v. 60, p. 1141, 2005.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Editora Moderna, USP (Universidade de São Paulo), SP, 1981

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COONEY, D.O. **Adsoption desing for wastewater treatment**. Lewis, Boca raton, US, 1999.
CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derrames de gasolina: O problema é grave?. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 2, n. 2, p. 50 - 54, 1997.

CUSSLER E.L. **Mass Transfer in Fluid Systems**. New York – USA: 2ª ed. Editora. Cambridge University Press, **Difussion** 1997.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Impact of characteristics surface of activated carbon on adsorption of BTEX. **Colloids Surface A: physicochemical and Engineering Aspects**, v. 214, p. 181 - 193, 2003.

DINESH, M. E.; PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water – A review. **Journal of Hazardous Material**, v. 137, p. 762 - 811, 2006.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S.; **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 737, 2008.

DOLIDOVICH AF, AKHREMKOVA GS, EFREMTSEV VS. Novel technologies of VOC decontamination in fixed, moving and fluidized catalyst-adsorbent beds. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.77, n. 2, p. 342 – 355, 1999.

ECKENFELDER, A. **Industrial Water Pollution Control**. McGraw Hill, New York, 1999.

EL-HENDAWY, A. A. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. **Carbon**, v. 41, p. 713 - 722, 2003.

EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method for Determining Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Stack Gas**, United States Environmental Protection Agency, Report EPA 0010, 2007.

EVERETT, H. IUPAC, (*International of Union and Pure Applied Chemical*). **Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, appendix II, part I**, 2001. Disponível em: <[http://www.iupac.org/reports/2001/colloid 2001/manual of s and t.pdf](http://www.iupac.org/reports/2001/colloid%202001/manual%20of%20s%20and%20t.pdf)>. Acesso em 26/07/2011.

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

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. New York. Ed Macmillan Publishing Company, 458 p., 1993.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ÓRFÃO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbon. **Carbon**, v. 37, p. 1379 - 1389, 1999.

FOUST S.A; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, p. 670, 1982.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibrium. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 721 – 730, 1981.

GARCIA, F. S.; ALONSO, A. M.; TASCÓN, J. M. D. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. **Carbon**, v. 39, p. 1103, 2001.

GEANKOPLIS, C. J. **Processos de transporte y operaciones unitárias**. Conpañia Editorial Continental, 2ª Ed., 830 p., México, 1995.

GIRGIS, B. S.; EL-HENDAWY, A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 52, p. 105 – 117, 2002.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias 3º volume: Separações mecânicas**. São Paulo, Edição: Gomide. 199 p. 1980.

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

GÜRSES, A.; Dogar, C.; Karaca, S.; Açıkyıldız, M.; Bayrak, R. Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials**, v.131, p. 254 – 259, 2005.

HAGHSERESHT, F.; NOURI, S.; FINNERTY, J.J.; LU, G.Q. Effects of surfaces chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. **Journal of Physical and Chemical**, v. 106 p. 10935 – 10943, 2002.

HALL, K. R.; EAGLETON, C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T.; **Industrial Engineering Chemical Fundamentals**; v. 5; p. 212, 1966.

HAMEED, T. A.; BAYRAKTAR, E.; MEHMETOGLU, T.; MEHMETOGLU, U. Substrate interactions during the biodegradation of benzene, toluene and phenol mixtures. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 27-35, 2007.

HASNAT, M. A.; SIDDIQUEY, I. A.; NURUDDIN, A. Comparative photocatalytic studies of degradation of acationic and an anionic dye. **Dyes and Pigments**, v.66, n. 3, p. 185-188, 2005.

HINDARSO, H.; ISMADJI, S.; SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B. High surface área activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 734 – 739, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Journal of Chemical Engineering (Processes Biochemical)**, v. 34, p. 451 - 465, 1999.

MARTINS, D.O. **Estudo do controle de emissões de compostos orgânicos voláteis em tanques de armazenamento de produtos químicos**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica – Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2004.

IOANNIDOU, O., ZABANIOTOU, A.. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. **Renewable Sustainable Energy Rev**, v. 11, p. 1966 - 2005, 2007.

IUPAC (*Internation Union of Pure and Applied Chemistry*). **Reporting Physisoption data for gás/solid systems**, v.54, p. 2201-2218, 1982. Disponível em: <http://www.iupac.org/dhtml_home.html>. Acesso em 10/06/11.

JO, W.K., YANG, C. H. Granular-activated carbon adsorption followed by annular-type photocatalytic system for control of indoor aromatic compounds. **Separation Purification Technology**, v. 66, p. 438 – 442, 2009.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids Surface A:Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191 - 199, 2002.

JULIEN, F.; BAUDU, M.; MAZET, M. Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon. **Water Research**, v. 32, p. 3414, 1998.

KACZMARSKI, K.; MAZZOTTI, M.; SLORTI, G.; MORBIDELLI, M. Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 641 - 660, 1997.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMSIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, v. 76, p. 63 – 65, 2001.

KEITH, K. H., CHOY, J. F. POTER, G. M. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from waster onto carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 103, p. 133 - 145, 2004.

KHAN, M. N.; SARWAR, A. Determination of points of zero charge of natural and treated absorbents. **Surface Review and Letters**, v. 14, n. 3, p. 461 -4 69, 2007.

KO, D. C. K.; PORTER, J. G. F.; McKAY, G. Optimized correlations for the fixed bed adsorption of metal ions on boné char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5819 – 5829, 2000.

LA GREGA, M.; BUCKINGHAM, D.; EVANS, J.C. **Hazardous Waste Management**. McGraw-Hill Inc., Singapoure, 1994.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221 - 2295, 1916.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum. **Journal American Chemical**, v.40, p.1361, 1918.

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, 2005.

LEE, S. **Fact Sheet: Oil Shale Conversion Technology**. CRC Press books, 1994.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZZINE M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118,p. 259 – 263, 2005.

LESAGE, G.; SPERANDIO, L.; TIRUTA-BARNA, L. Analysis and modelling of non-equilibrium sorption of aromatic micro-pollutants on GAC with a multicompartiment dynamic model. **Journal Chemical Engineering**, v. 160, p. 457 – 465, 2010.

LEVENBERG, K. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. **The Quarterly of Applied Mathematics**, v. 2, p. 164–168, 1944.

LI, Z. J.; JARONIEC, M.; LEE, YJ; RADOVIC, LR. High surface area graphitized carbon with uniform mesopores synthesised by a colloidal imprinting method. **Chemical Communications**, v. 13, p. 1346 - 1347, 2002.

LI, B. Z.; LEI, Z. P.; HUANG, Z. G. Surface-treated activated carbon for removal of aromatic compounds from water. **Chemical Engineering and technology**, v. 32, n. 5, p. 763 - 770, 2009.

LIANG, C.; CHEN, Y. J. Evaluation of activated carbon for remediating benzene contamination: adsorption and oxidative regeneration, **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 544 – 551, 2010.

LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations, **Carbon**, v. 43, p. 1758 – 1767, 2005.

LILLO – RÓDENAS, M.A.; FLETCHER, A.J.; THOMAS, K.M.; CAZORLA – AMORÓS, D.; LINARES–SOLANO, A. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. **Carbon**, v. 44, n. 1, p. 455 – 463, Janeiro 2006.

LIN, H. S.; HUANG, C. Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solution by Macroreticular Resins. **Journal of Hazardous Material**, v. 70, p. 21 - 37, 1999.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215 – 1221, 1999.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. **Carbon**, v. 40, n. 7, p. 989 – 1002, 2002.

LU, C.; SU, F.; HU, S. Surface modification of carbon nanotubes for enhancing BTEX adsorption from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 7053 - 7041, 2008.

LUZ, A. D. **Aplicação de processos adsortivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2011.

MARQUARDT, D. W. Na algorithm for lest-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431 – 441, 1963.

MARRA JUNIOR, W. D. **Adsorção de xilenos sobre zeólitas Y em leito fixo: interpretação de curvas “breakthrough”**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos/ São Paulo, São Carlos, 1991.

MASEL R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York – USA : 1ª ed. Editora: John Wiley & Sons Inc., 1996.

MCCASH, E. M. **Surface Chemistry**. Oxford University Press, 2001.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, **Carbon**, v.42, n.1, p. 83-94, 2004.

NAGANO, S.; TAMON, H.; ADZUMI, T.; NAKAGAWA, K.; SUZUKI, T. Activated carbon from municipal waste. **Carbon**, v. 38, p. 915, 2000.

NARSRIN, R. K., CAMPBELL, M., SANDI, G., GOLAZ, J. Production of Micro and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge. **Carbon**, v. 38, p. 1905 - 1915, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; ALBERICI, R. M. E.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for remediation of VOC contaminated environments. **Ciência e Cultura**, v. 49, p. 14 - 22, 2006.

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

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution of Activated Carbon. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 11, n. 4, p. 445 - 451, 1992.

REED, B. E.; MATSUMOTO, M. R. Modeling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions. **Separation Science and Technology**, v.28, p.13 - 14, 1993.

RIOS, R.R.V.A.; ALVES, D. E.; DALMAZIO, I.; FERNANDO, S.; BENTO, V.; DONNICI, C. L.; LAGO, R. M. Tailoring activated carbon by surface chemical modification with O, S and N containing molecules. **Journal of Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 129 – 135, 2003.

RODELLA, C. B. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ suportados por TiO₂**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo – USP, 134 p, 2001.

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

RÓLDAN, P.S.; ALCANTARA, I.L.; CASTRO, G.R.; ROCHA, J.C.; PADILHA, C.C.F.; PADILHA, P.M. Determination heavy metals and organic compounds in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 4, p. 574 - 577, 2004.

ROMERO-ANAYA, A.J., LILLO-RÓDENAS, M.A., LINARES-SOLANO, A. Spherical activated carbons for low concentration toluene adsorption. **Carbon**, v. 48, p. 2625 – 2633, 2010.

ROOSTEI, N.; TEZEL, F.H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v.70, p. 157 - 164, 2003.

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

RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of Separation Technology**, v. 1, p. 94 - 126, 1997.

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

SCHNEIDER, R. M. **Adsorção de cromo (III) em carvão ativado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá - Paraná, 2006.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, PR, 2008.

SHIM, J.W.; PARK S. J.; RYU S. K., Effect of modification with HNO₃ and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, **Carbon**, v. 39, p. 1635, 2001.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro. **Caderno de Saúde pública**, v. 18, n. 6, p.1599 - 1607, 2002.

SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. Active carbon: manufacture, properties and applications. New York: **Elsevier**, 1998.

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

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25. Campinas, 2001.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Química Orgânica. Rio de Janeiro – RJ: 7ª Edição, v. 2, Editora LTC, 2001.

SOUZA, G. S. **Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear**, Brasília: Embrapa-SPI/Embrapa-SEA, 1998.

SRINIVASAKANNAN, C.; BAKAR, A. M.Z. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, p. 89 – 96, 2004.

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*, v. 272, p. 89 – 104, 2005.

SU, F.; LU, C.; HU, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl - oxidized carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A**, v. 353, p. 83 – 91, 2010.

SUAREZ-GARCIA, F; MARTINEZ-ALONSO, A; TASCÓN, J. M. D.. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. **Carbon**, v. 39, p. 1111 - 1115, 2001.

STRELKO, JR. V.; MALIK, DANISH, J., Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, j. **Colloid Interface Science**, v. 250, p. 213, 2002;

SUPELCO / Sigma-Aldrich - Método 6040 D - Odors in drinking water, using SPME on the Supelco SLB-5ms Capillary Column, **SUPELCO** - Alemanha, 2008.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MOLLER, F.; PIRIZ, J.; PLADA, C.; CORDERO, T. Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 357 - 363, 2004.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 126, p. 86 - 90, 2005.

TOMASZEWSKI, W.; GUN'KO, V. M.; ZIEBA, S.; LEBODA, R. Structural characteristics of modified activated carbons and adsorption of explosives. **Journal of Colloids Interface science**, v. 266, p. 388 - 395, 2003.

TREYBAL, R. E. **Operaciones com transferencia de masa**. Edicion Revolucionaria, edição impressa sob a licença nº. 164, 1984.

TSAO, C.-W.; SONG, H.-G.; BARTHA, R. Metabolism of benzene, toluene, and xylene hydrocarbons in soil. **Applied and Environmental Microbiology**, v.64, n.12, p.4924 - 4929, 1998.

U.S.EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Risk assessment guidance for superfund – human health manual**. V.1. part A, EPA/540/1-99/002. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/rfd.htm>>. Acesso em: 27/08/2011.

U.S.EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Database For Risk Assessment Integrated Risk Information System**, 2004. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/index.htm>>. Acesso em: 27/08/2011.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica – Rio de Janeiro, 2007.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

VILLACANAS, F.; PEREIRA, M.F.R.; ORFAO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. **Journal Colloid interface science**, v. 293, p. 128 – 136, 2006.

XU, L.; ZHU, L. Structures of OTMA- and DODMA - bentonite and their sorption characteristics towards organic compounds. **Journal of colloid and interface science**, v. 331, p. 8 - 14, 2009.

YANG, R.T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. , John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

YOUSSEF, A. M., EL-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. “Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 235, p. 153. 2004.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 440 - 446, 2005.

WEBER-JUNIOR, W. J.; LIU, K. T. Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers. **Journal of Chemical Engineering Communications**, v. 6, p. 49 - 60, 1980.

WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 237 – 242, 2007.

ZHAO, N.; WEI, N.; LI, J.; QIAO, Z.; HE, F. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 115, p. 133 – 138, 2005.

ZHOU, Q.; HEA, H. P.; ZHUA, J. X.; SHEN, W.; FROST, R. L.; YUAN, P. Mechanism of p-nitrophenol adsorption from aqueous solution - Implications for water purification. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1025 - 1032, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A – ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Tabela A1 - Corrida 1: resultados experimentais para o adsorvente CA-1 utilizando **benzeno** a 60 mg/L (Q_1 , 70,0 mL/min).

<i>t (min)</i>	<i>c_e (mg/L)</i>	<i>c_e/c₀</i>	<i>%R</i>
0,5	2,83	0,047	95,29
3,0	2,93	0,049	95,12
5,5	3,09	0,052	94,86
8,0	3,23	0,054	94,61
10,5	4,82	0,080	91,97
13,0	10,09	0,168	83,19
16,5	19,65	0,328	67,25
20,0	22,07	0,464	63,23
23,5	27,86	0,579	53,57
27,0	34,75	0,651	42,08
32,5	39,06	0,780	34,90
37,0	46,81	0,800	21,99
40,5	48,02	0,814	19,96
51,0	48,81	0,819	18,66
56,5	49,16	0,832	18,07
62,0	49,90	0,837	16,83
92,5	50,24	0,866	16,27
111,0	51,98	0,869	13,37
172,5	52,13	0,869	13,13

Tabela A2 - Corrida 2: resultados experimentais para o adsorvente CA-1 utilizando **benzeno** a 60 mg/L (Q_2 , 100,0 mL/min).

<i>t (min)</i>	<i>c_e (mg/L)</i>	<i>c_e/c₀</i>	<i>%R</i>
0,5	3,13	0,052	94,78
3,0	3,22	0,054	94,63
5,5	3,49	0,058	94,12
8,0	3,53	0,059	94,61
10,5	5,12	0,085	91,47
13,0	10,49	0,175	82,52
16,5	20,05	0,334	66,58
20,0	24,47	0,408	59,22
23,5	29,16	0,486	51,40
27,0	37,15	0,619	38,08
32,5	40,98	0,683	31,70
37,0	47,11	0,785	21,48
40,5	48,22	0,804	19,63
46,5	49,01	0,817	18,32
52,0	49,46	0,824	17,57
62,5	50,09	0,835	16,52
83,0	50,43	0,841	15,95
103,5	51,88	0,865	13,53
120,0	52,27	0,871	12,88

Tabela A3 - Corrida 4: resultados experimentais para o adsorvente CA-2 utilizando **benzeno** a 60 mg/L (Q_2 , 100,0 mL/min).

<i>t (min)</i>	<i>c_e (mg/L)</i>	<i>c_e/c₀</i>	<i>%R</i>
0,5	3,11	0,052	94,82
3,0	3,20	0,053	94,67
5,5	3,46	0,058	94,23
8,0	3,52	0,059	94,13
10,5	5,09	0,085	91,52
13,0	10,39	0,173	82,68
16,5	19,92	0,332	66,80
20,0	23,87	0,398	60,22
23,5	29,38	0,490	51,03
27,0	37,65	0,628	37,25
32,5	41,20	0,687	31,33
37,0	47,83	0,797	20,28
40,5	48,86	0,814	18,57
46,5	49,54	0,826	17,43
52,0	49,91	0,832	16,82
62,5	50,62	0,844	15,63
83,0	51,21	0,854	14,65
103,5	52,31	0,872	12,82
120,0	53,22	0,887	11,30

Tabela A4 - Corrida 5: resultados experimentais para o adsorvente CA-1 utilizando **tolueno** a 60 mg/L (Q_1 , 70,0 mL/min).

<i>t (min)</i>	<i>c_e (mg/L)</i>	<i>c_e/c₀</i>	<i>%R</i>
0,5	2,76	0,046	95,40
3,0	2,86	0,048	95,23
5,5	3,00	0,050	95,00
8,0	3,20	0,053	94,67
10,5	4,69	0,078	92,18
13,0	9,90	0,165	83,50
16,5	18,90	0,315	68,50
20,0	21,71	0,362	63,82
23,5	27,09	0,452	54,85
27,0	33,99	0,567	43,35
32,5	38,68	0,645	35,53
37,0	46,11	0,769	23,15
40,5	47,33	0,789	21,12
51,0	48,19	0,803	19,68
56,5	48,90	0,815	18,50
62,0	49,80	0,830	17,00
92,5	50,12	0,835	16,47
111,0	51,78	0,863	13,70
172,5	52,80	0,880	12,00

Tabela A5 - Corrida 6: resultados experimentais para o adsorvente CA-1 utilizando tolueno a 60 mg/L (Q_2 , 100,0 mL/min).

t (min)	c_e (mg/L)	c_e/c_0	%R
0,5	3,10	0,052	94,83
3,0	3,13	0,052	94,78
5,5	3,39	0,057	94,35
8,0	3,46	0,058	94,23
10,5	5,10	0,085	91,50
13,0	10,18	0,170	83,03
16,5	19,88	0,331	66,87
20,0	24,10	0,402	59,83
23,5	28,89	0,482	51,85
27,0	37,03	0,617	38,28
32,5	40,29	0,672	32,85
37,0	46,98	0,783	21,70
40,5	48,46	0,808	19,23
46,5	49,34	0,822	17,77
52,0	49,89	0,832	16,85
62,5	50,27	0,838	16,22
83,0	51,00	0,850	15,00
103,5	52,16	0,869	13,07
120,0	52,97	0,883	11,72

Tabela A6 - Corrida 8: resultados experimentais para o adsorvente CA-2 utilizando tolueno a 60 mg/L (Q_2 , 100,0 mL/min).

t (min)	c_e (mg/L)	c_e/c_0	%R
0,5	3,19	0,053	94,68
3,0	3,22	0,054	94,63
5,5	3,49	0,058	94,18
8,0	3,57	0,060	94,05
10,5	5,15	0,086	91,42
13,0	10,80	0,180	82,00
16,5	20,09	0,335	66,52
20,0	23,99	0,400	60,02
23,5	29,59	0,493	50,68
27,0	37,94	0,632	36,77
32,5	41,59	0,693	20,68
37,0	47,96	0,799	20,07
40,5	49,20	0,820	18,00
46,5	49,78	0,830	17,03
52,0	50,01	0,834	16,65
62,5	50,95	0,849	15,08
83,0	51,50	0,858	14,17
103,5	52,45	0,874	12,58
120,0	53,03	0,884	11,62

Gráfico A1 – Corrida 1- Curva de ruptura para amostra CA-1 utilizando benzeno a 60 mg/L ($Q_1=70,0$ mL/min).

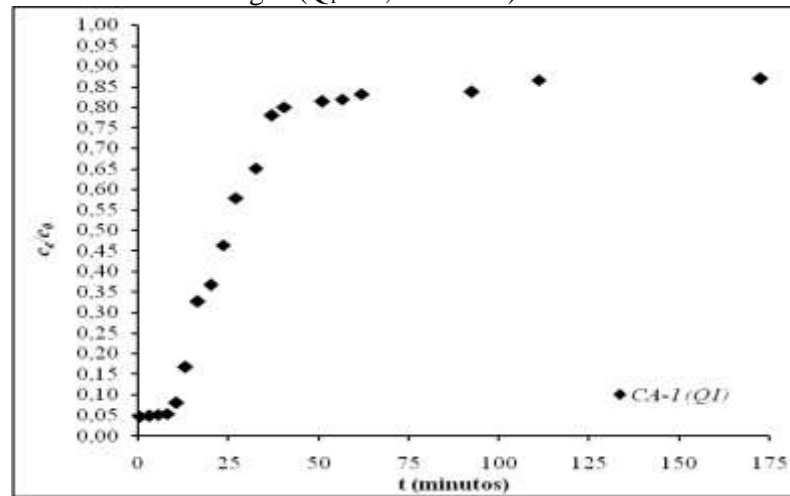


Gráfico A2 – Corrida 2 - Curva de ruptura para amostra CA-1 utilizando benzeno a 60 mg/L ($Q_2=100,0$ mL/min).

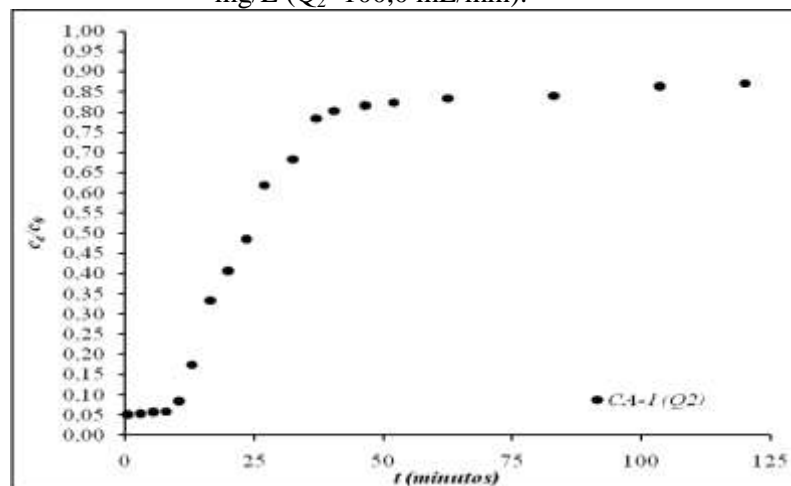


Gráfico A3 – Corrida 4 - Curva de ruptura para amostra CA-2 utilizando benzeno a 60 mg/L ($Q_2=100,0$ mL/min).

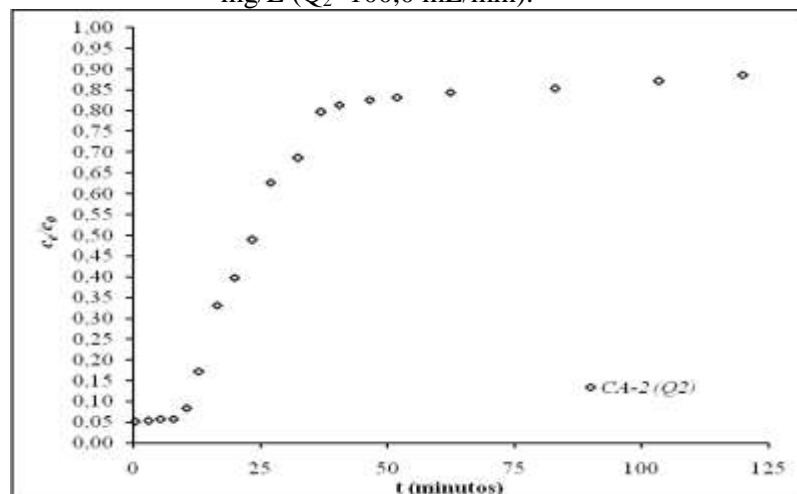


Gráfico A4 – Corrida 5 - Curva de ruptura para amostra CA-1 utilizando tolueno a 60 mg/L ($Q_1=70,0$ mL/min).

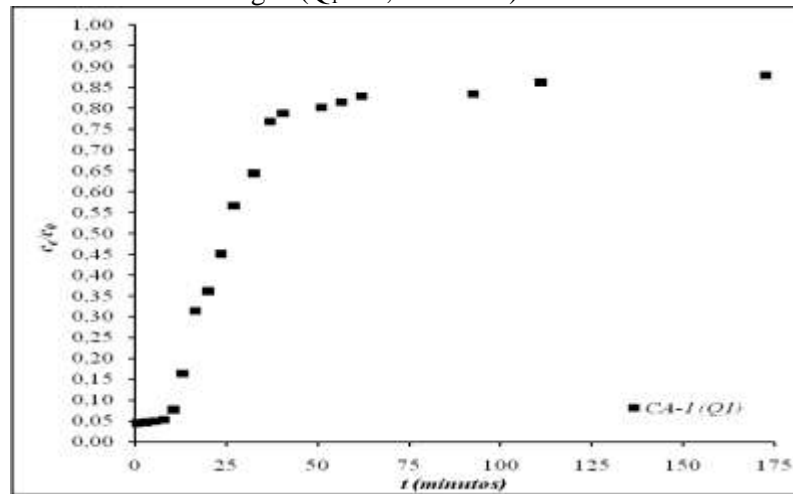


Gráfico A5 – Corrida 6 - Curva de ruptura para amostra CA-1 utilizando tolueno a 60 mg/L ($Q_2=100,0$ mL/min).

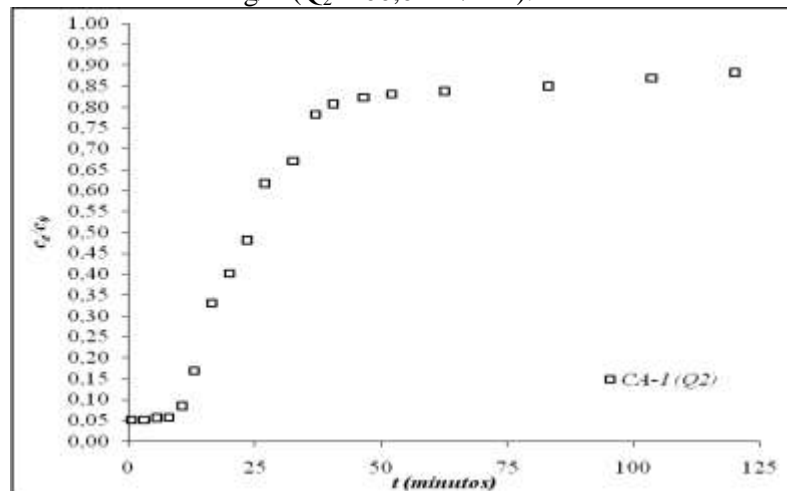
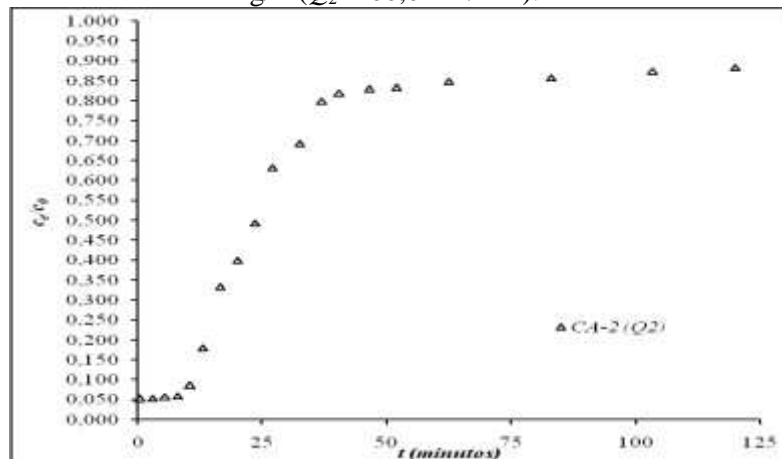


Gráfico A6 – Corrida 8 - Curva de ruptura para amostra CA-2 utilizando tolueno a 60 mg/L ($Q_2=100,0$ mL/min).



APÊNDICE B – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Gráfico B1 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de remoção (R , %) de CA-1 e CA-2 na adsorção de Benzeno.

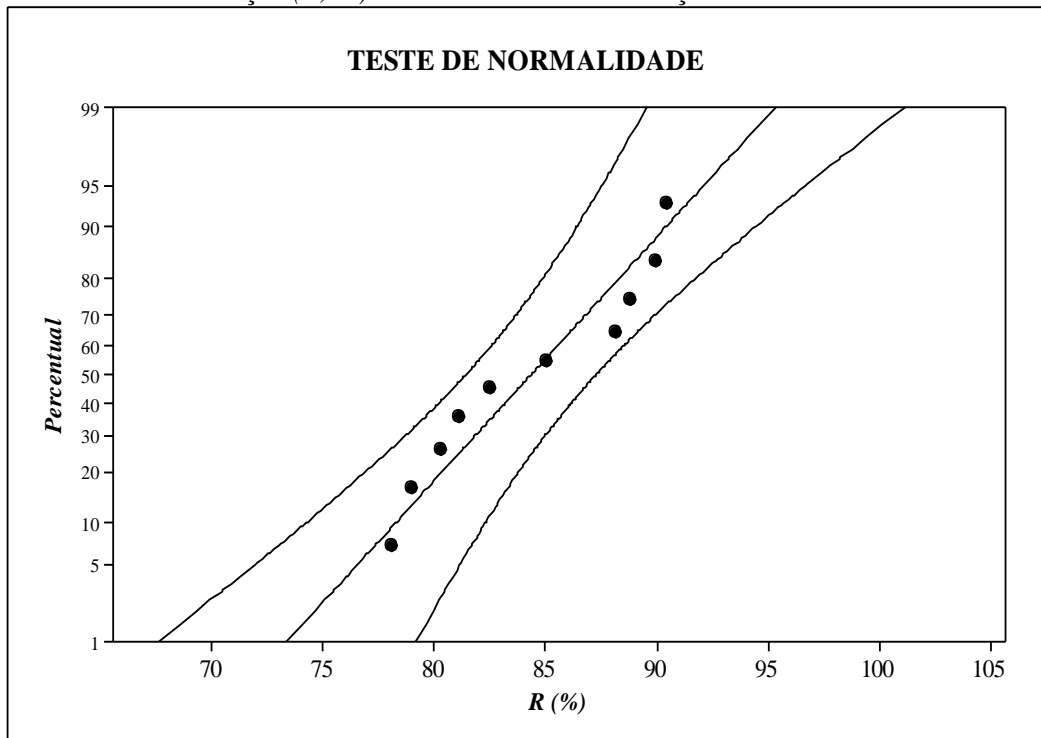


Gráfico B2 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de remoção (R , %) de CA-1 e CA-2 na adsorção de Tolueno.

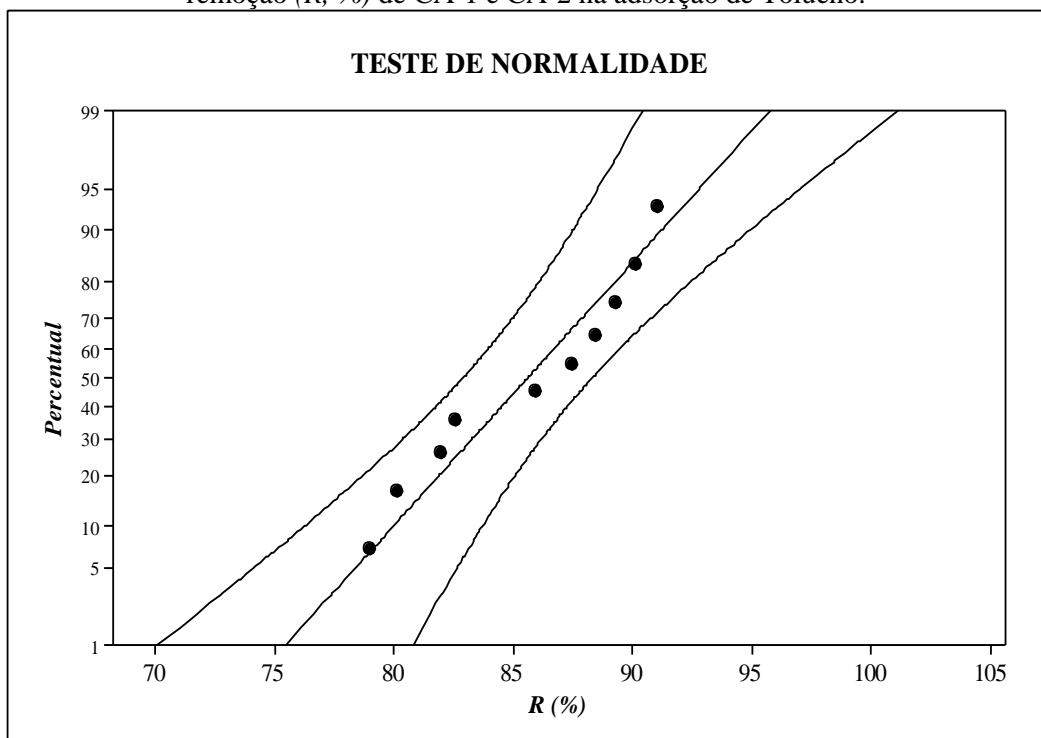


Gráfico B3 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de remoção (R , %) de CA-1 na adsorção de Benzeno ou Tolueno.

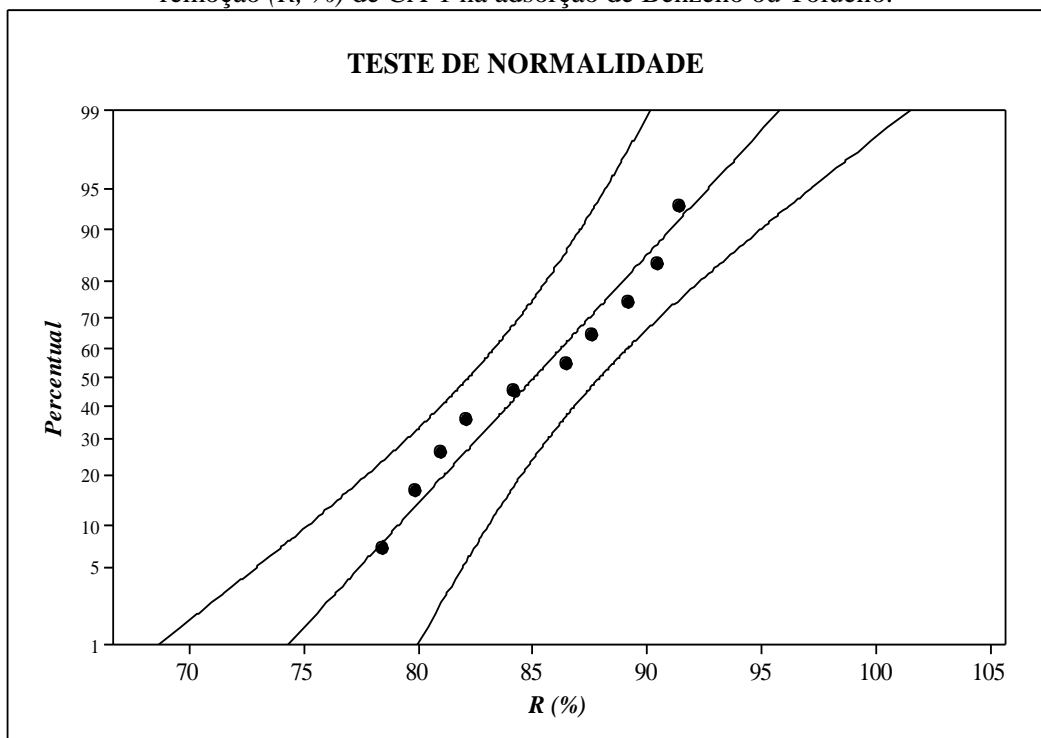


Gráfico B4 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de remoção (R , %) de CA-2 na adsorção de Benzeno ou Tolueno.

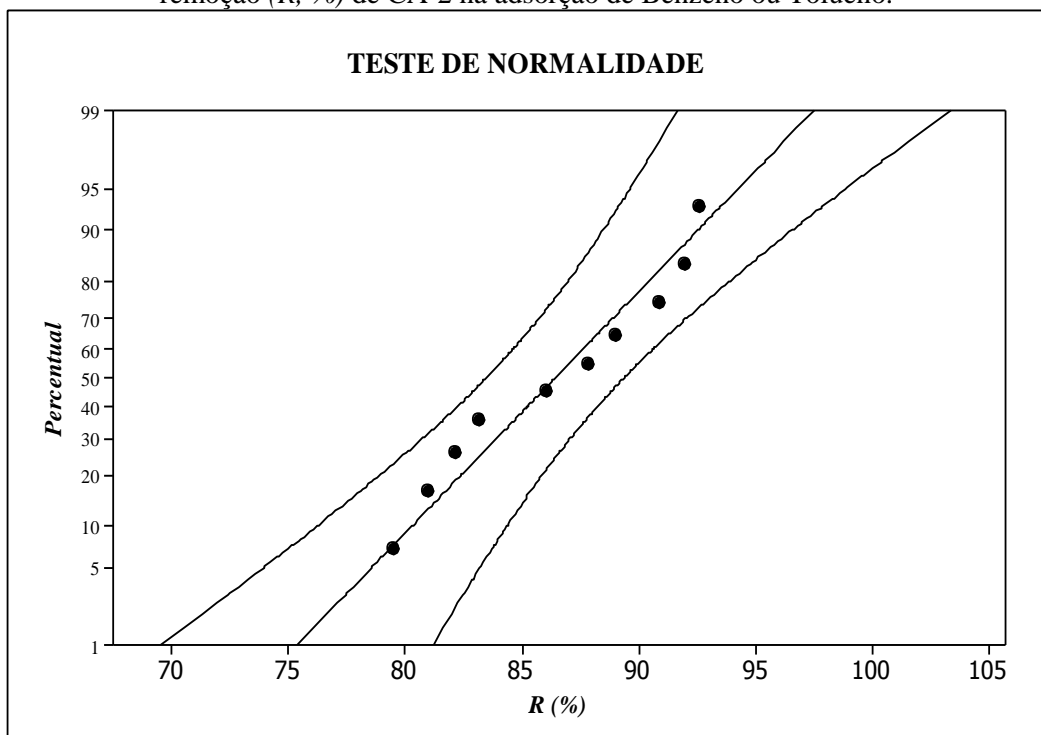


Gráfico B5 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de equilíbrio de adsorção (q_e^{exp}) de CA-1 e CA-2 na adsorção de Benzeno, para o modelo de *Freundlich*.

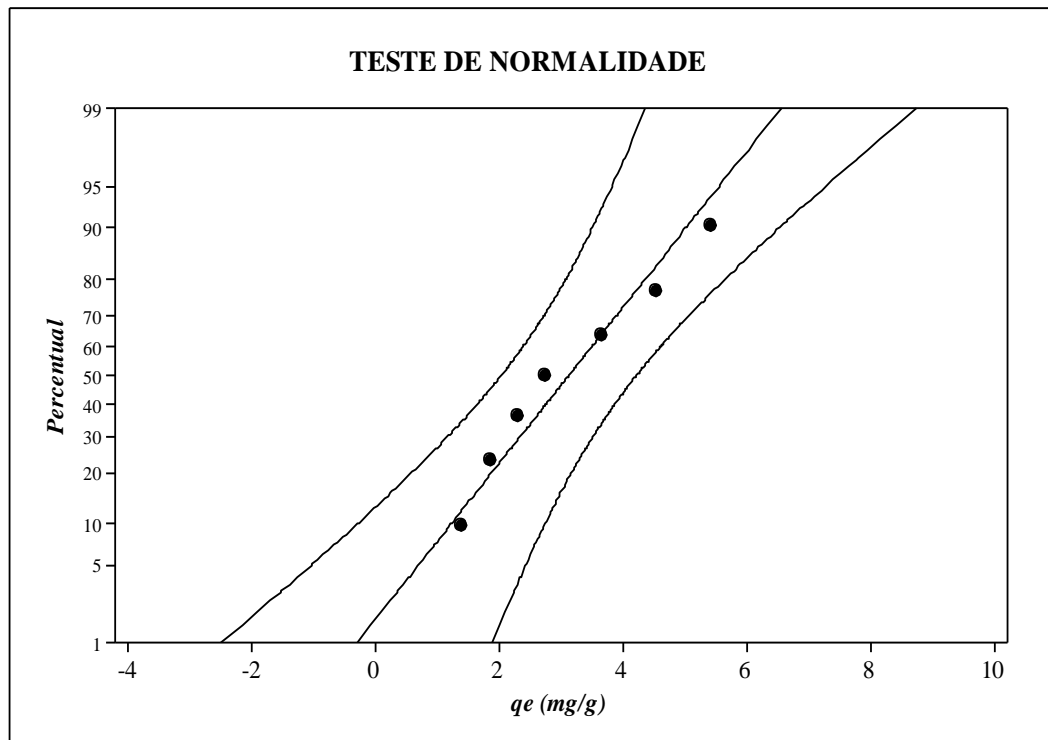


Gráfico B6 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de equilíbrio de adsorção (q_e^{exp}) de CA-1 e CA na adsorção de Tolueno, para o modelo de *Freundlich*.

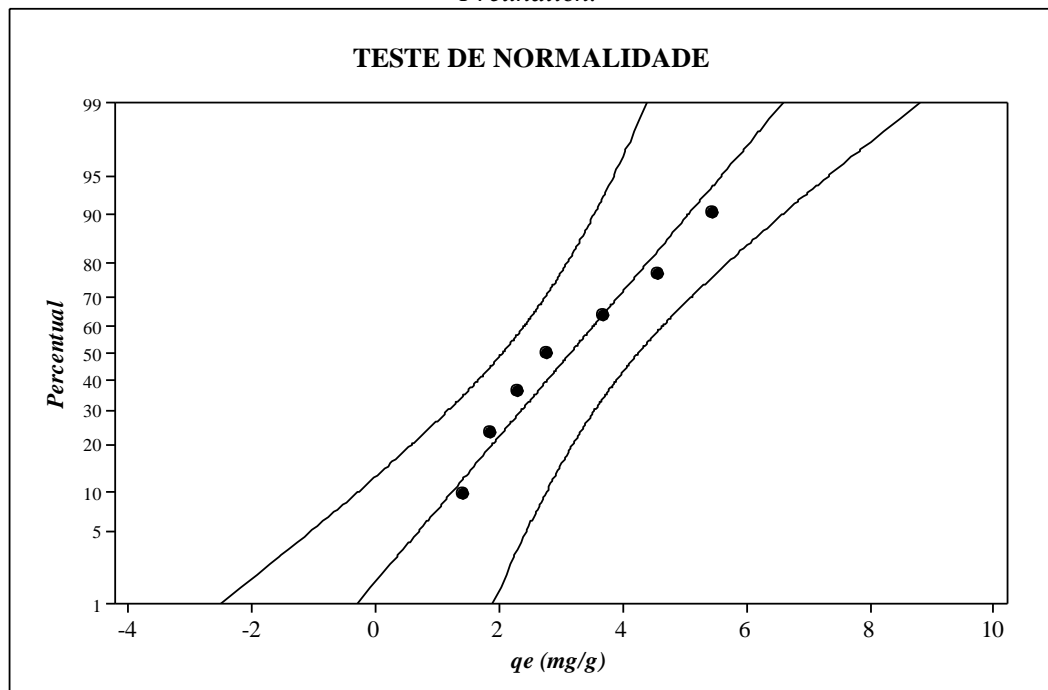


Gráfico B7 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de equilíbrio de adsorção (q_e^{exp}) de CA-1 para Benzeno ou Tolueno, para o modelo de *Freundlich*.

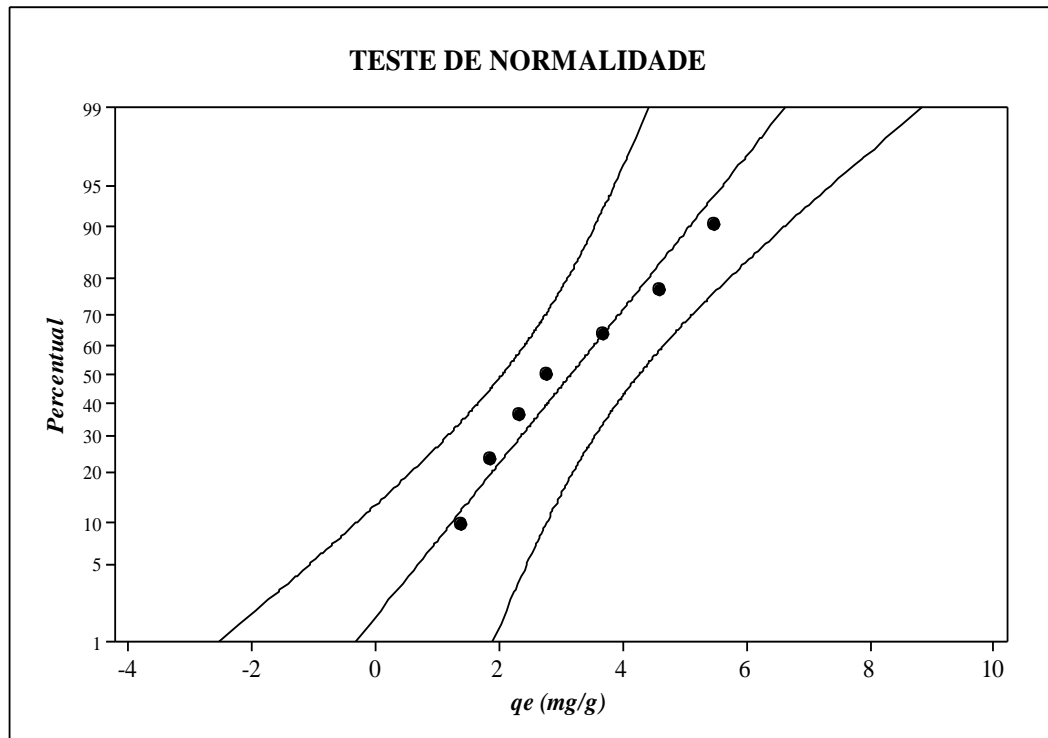


Gráfico B8 – Teste de Normalidade de Kolmogorov-Smirnov aplicado aos dados de equilíbrio de adsorção (q_e^{exp}) de CA-2 para Benzeno ou Tolueno, para o modelo de *Freundlich*.

