



REMOÇÃO DE FENOL EM MEIO AQUOSO POR CARVÕES ATIVADOS OBTIDOS A PARTIR DE CASCA DE CASTANHA-DO-PARÁ USANDO KOH COMO AGENTE ATIVANTE

SABRINA F. LÜTKE^{1*}, MARIA C. F. DA SILVA¹, VICTORIA X. NASCIMENTO¹, ÉDER C. LIMA², GUILHERME L. DOTTO¹

¹Universidade Federal de Santa Maria, Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química
*e-mail: sabrina_lutke@yahoo.com.br

RESUMO - No presente trabalho, carvões ativados, denominados CA105 e CA11, foram preparados a partir de casca de castanha-do-Pará e ativados com KOH nas proporções de material precursor:agente ativante de 1:0,5 e 1:1, respectivamente. Os materiais foram caracterizados e aplicados na remoção de fenol em solução aquosa. Os dados de caracterização mostraram que ambos os materiais apresentaram propriedades semelhantes, com o CA11 exibindo área superficial específica ligeiramente superior ($332 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ao CA105 ($314 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O estudo cinético mostrou que o CA11 atingiu o equilíbrio mais rapidamente do que o CA105, e o modelo de Elovich foi o mais adequado para descrever os dados cinéticos de ambos os adsorventes. Os dados de equilíbrio foram melhor representados pelo modelo Sips, e as capacidades máximas previstas por esse modelo foram de 55,16 e 68,52 mg g^{-1} para o CA105 e para o CA11, respectivamente. Além disso, nos estudos de regeneração e reuso, o CA11 apresentou maior capacidade de adsorção do que o CA105 em cada ciclo. Através dos resultados encontrados, o CA11 mostrou-se mais eficiente na remoção de fenol, sendo uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo esse contaminante.

INTRODUÇÃO

O fenol está presente como um contaminante em efluentes oriundos de diversas indústrias, sendo que os efluentes gerados pela indústria petroquímica e de conversão de carvão apresentam as maiores concentrações (200 a 7000 mg L^{-1}) (Franco *et al.*, 2021). O lançamento de efluentes contendo fenol pode causar sérios problemas ambientais e de saúde humana (Mohammadi *et al.*, 2015). Portanto, alguns limites quanto à presença de fenol em efluentes foram estabelecidos. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu que a concentração de fenol em efluentes deve ser de no máximo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005). Dessa forma, é necessário que os

efluentes que contenham fenol sejam tratados antes de serem lançados no meio ambiente.

Dentre os métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo fenol, a adsorção é um dos que mais se destaca por sua alta eficiência e simplicidade (Franco *et al.*, 2021). Nesse cenário, o carvão ativado (CA) é um dos materiais adsorventes mais utilizados (Kumar *et al.*, 2019). A produção desse adsorvente, especialmente a etapa de ativação, tem forte influência em suas propriedades texturais e, conseqüentemente, em sua eficiência na adsorção (Wei *et al.*, 2018). Essa etapa de ativação pode ser realizada por métodos químicos (Yahya *et al.*, 2015), físicos (Alvarez *et al.*, 2015) ou físico-químicos (Prauchner *et al.*, 2016). A ativação química, quando comparada com os demais métodos, apresenta um menor consumo energético, uma

vez que tanto a etapa de pirólise como a etapa de ativação são realizadas simultaneamente (Ioannidou e Zabaniotou, 2007). Nesse contexto, a literatura tem demonstrado resultados favoráveis com o uso de KOH como agente ativante (Fu *et al.*, 2019).

Outro aspecto importante na produção de CA é a utilização de resíduos agroindustriais como materiais precursores. O uso de resíduos agroindustriais é uma alternativa promissora devido ao baixo custo e alta disponibilidade que apresentam (Rodrigues *et al.*, 2011). Nesse contexto, a castanha-do-Pará (*Bertholletia excelsa*) é uma espécie arbórea de grande porte, que ocorre em toda a região amazônica (Baldoni *et al.*, 2020). A castanha-do-Pará é comercializada em grandes volumes, sendo um dos produtos florestais não-madeireiros mais importantes da América do Sul (Ferreira *et al.*, 2021). Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a castanha-do-Pará foi a terceira *commodity* vegetal mais extraída em 2020 (foram produzidas 33,1 mil toneladas) (IBGE, 2021). Consequentemente, são geradas grandes quantidades de cascas de castanha-do-Pará, sendo potencial o seu uso como material precursor para produção de CA.

Portanto, este trabalho teve como objetivo preparar CAs a partir de casca de castanha-do-Pará usando diferentes proporções de KOH, caracterizá-los e aplicá-los na adsorção de fenol em solução aquosa.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Cascas de castanha-do-Pará foram utilizadas como material precursor para produção dos CAs. O fenol (94,11 g mol⁻¹, pureza de 99,5%) foi adquirido da marca Neon (Brasil). Uma solução estoque de fenol de concentração de 1 g L⁻¹ foi preparada e estocada sem qualquer alteração do pH. As soluções de trabalho nas concentrações desejadas foram preparadas através da diluição dessa solução estoque com água destilada.

Preparação dos carvões ativados

Dois CAs foram preparados nas proporções de casca de castanha-do-Pará:KOH de 1:0,5 e 1:1, sendo denominados CA105 e

CA11, respectivamente. Para preparar o CA105, 100 g de casca de castanha-do-Pará foram misturados com 50 g de KOH e 50 mL de água destilada. A mistura foi agitada por 2 h na temperatura de 90 °C, levando a formação de uma pasta, a qual foi seca a 105 °C por 8 h. Subsequentemente, foi realizada a pirólise em reator de quartzo em forno convencional (Sanchis, Brasil). A amostra foi aquecida até 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de N₂ de 150 mL min⁻¹. Após a temperatura final ser atingida, esta foi mantida por 30 min e, então, o sistema foi resfriado. Em seguida, o material formado foi lavado com HCl 0,1 mol L⁻¹ e lavado diversas vezes com água destilada até atingir pH neutro. Por fim, o material foi seco a 105 °C por 8 h. Para a produção do CA11, o procedimento descrito acima foi repetido, mas foi utilizado 100 g de KOH.

Caracterização

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com uma voltagem de trabalho de 12 kV e magnificação de 10000× (Tescan, MIRA 3, República Checa). As propriedades texturais dos materiais produzidos foram obtidas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, usando um analisador volumétrico (Micromeritics, ASAP 2020, EUA). O método de BET foi utilizado para o cálculo da área superficial específica e o método de BJH para obter o volume total de poros e o tamanho médio de poros. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, usando a técnica de refletância difusa (Shimadzu, Prestige 21210045, Japão). Os difratogramas de raios-X (DRX) foram obtidos nas seguintes condições: radiação Cu-K α a 30 kV e 10 mA, modo Step com velocidade de varredura de 0,5 s e passo de varredura de 0,03°, em ângulos de 5 a 100° (Rigaku, Miniflex 300, Japão).

Experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção

Para a realização dos experimentos de adsorção, 20 mL de solução de fenol foram colocados em frascos de Erlenmeyer com 0,02 g de adsorvente (dosagem de 1 g L⁻¹) e

mantidos sob em temperatura de 25 °C e agitação de 150 rpm em agitador termostático (Solab, SL222, Brazil). O pH foi de 6,9, sendo este valor característico da solução de fenol. Os experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos com concentração inicial de fenol de 50 mg L⁻¹ por diferentes tempos de contato (0–480 min). Os experimento de equilíbrio de adsorção foram conduzidos com concentrações iniciais de fenol na faixa de 25–200 mg L⁻¹ até o equilíbrio do sistema. Após a realização dos experimentos, o adsorvente foi separado da fase líquida por centrifugação (LGI Scientific, LGI-DLC-802B, Brazil) e a concentração de fenol remanescente na fase líquida foi determinada por UV-vis (Shimadzu, UVmini-1240, Japan) no comprimento de onda de máxima absorção do fenol ($\lambda_{max} = 270$ nm). Todos os experimentos foram realizados em triplicata ($n = 3$) e testes em branco foram também realizados.

A capacidade de adsorção no tempo t (q_t) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram calculadas pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

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

onde C_0 é a concentração inicial de fenol (mg L⁻¹), C_t é a concentração de fenol na fase líquida no tempo t (mg L⁻¹), C_e é a concentração de fenol na fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

Modelos cinéticos e de equilíbrio

O comportamento cinético de adsorção foi avaliado pelos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 3), pseudossegunda ordem (Equação 4) e Elovich (Equação 5) (Ho e McKay, 1998):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (5)$$

onde q_1 é a capacidade de adsorção predita pelo modelo de pseudoprimeira ordem (mg g⁻¹), q_2 é a capacidade de adsorção predita pelo modelo de pseudossegunda ordem (mg g⁻¹), k_1 é a constante do modelo de pseudoprimeira ordem (min⁻¹), k_2 é a constante do modelo de pseudossegunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹), α é a taxa inicial do modelo de Elovich (mg g⁻¹ min⁻¹) e β é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg⁻¹).

Para avaliar os dados de equilíbrio de adsorção foram utilizados os modelos de Langmuir (Langmuir, 1918), Freundlich (Freundlich, 1907) e Sips (Sips, 1948), os quais são apresentados pelas Equações 6, 7 e 8, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/nF} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_s (K_s C_e)^{m_s}}{1 + (K_s C_e)^{m_s}} \quad (8)$$

onde q_m é a capacidade máxima do modelo de Langmuir (mg g⁻¹), K_L é a constante de equilíbrio do modelo de Langmuir (L mg⁻¹), K_F é a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich ((mg g⁻¹) (mg L⁻¹)^{-1/nF}), $1/nF$ é o fator de heterogeneidade, q_s é a capacidade máxima do modelo de Sips (mg g⁻¹), K_s é a constante de equilíbrio do modelo de Sips (L mg⁻¹) e m_s é o expoente do modelo de Sips.

Os parâmetros dos modelos foram estimados por meio de regressão não linear utilizando o método de estimação Quasi-Newton e o *software* Estatística 7.0 (Statsoft, EUA) foi utilizado nos cálculos. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e erro médio relativo (EMR).

Estudo de regeneração e reuso

Para avaliar a possibilidade de reaproveitamento dos CAs produzidos, foram

realizados testes de regeneração e reuso. Primeiramente, os CAs foram carregados com fenol utilizando uma solução de fenol de concentração inicial de 50 mg L^{-1} , pH 6,9, dosagem de 1 g L^{-1} , temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de agitação de 150 rpm (Solab, SL222, Brasil). Após, o adsorvente foi separado do meio e seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h . Na etapa de regeneração, foram testadas as regenerações térmica e química. A regeneração térmica foi realizada em forno mufla (Quimis, Q.318.24, Brasil) a uma temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h . Para os testes de regeneração química, foram testados dois agentes de regeneração, sendo estes o hidróxido de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e etanol (pureza de $99,8\%$). Um determinado volume dos agentes de regeneração foi adicionado em frascos Erlenmeyer com o carvão ativado previamente carregado com fenol e os frascos foram agitados por 4 h a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de agitação de 150 rpm . Em seguida, o adsorvente regenerado foi separado do meio e seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h . O carvão ativado regenerado foi usado novamente para adsorção de fenol, sendo este ciclo realizado diversas vezes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos carvões ativados

A Figura 1 mostra as imagens de MEV de ambos os CAs com magnificação de $10000\times$. Pode ser observado que os materiais apresentaram superfície irregular e rugosa. A presença de cavidades arredondadas também pode ser observada. Além disso, o CA11 (Figura 1 (a)) apresentou uma superfície mais rugosa e uma maior quantidade de poros do que o CA105 (Figura 1 (b)).

A Figura 2 mostra os difratogramas obtidos para os materiais produzidos. Para ambos os CAs, dois picos largos podem ser observados em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 45^\circ$. Estes picos são típicos de uma estrutura de anéis aromáticos desordenados e indicam a natureza amorfa dos materiais (Yubin *et al.*, 2012).

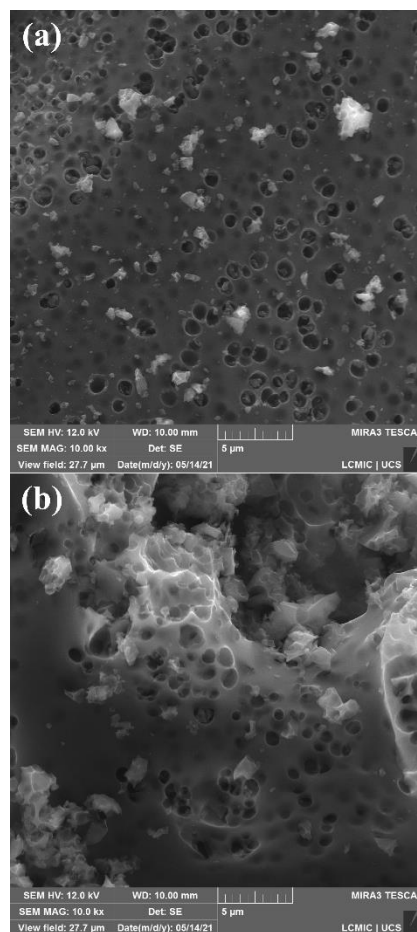


Figura 1: Imagens de MEV do CA105 (a) e do CA11 (b)

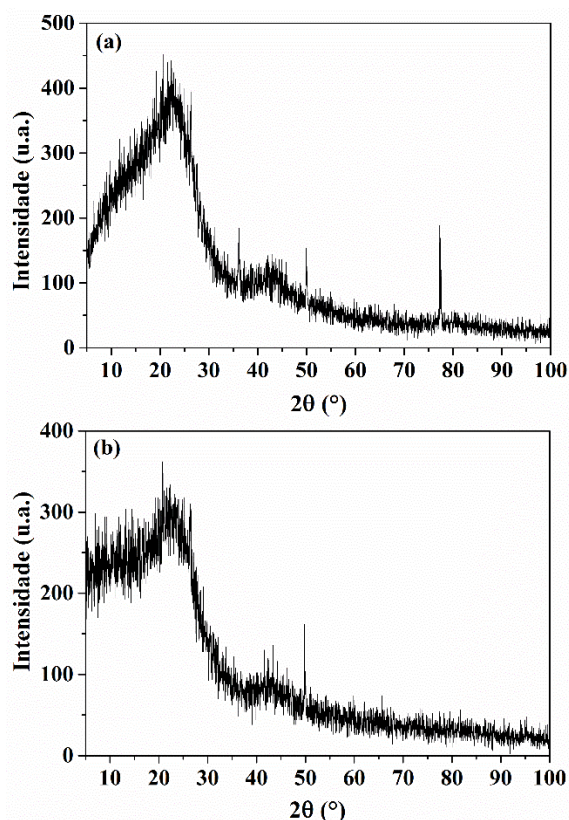


Figura 2: Difratogramas de raios-X do CA105 (a) e do CA11 (b)

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 de ambos os materiais. De acordo com a IUPAC, as isotermas obtidas podem ser classificadas como Tipo IV acompanhadas de histerese Tipo H4 (Thomes *et al.*, 2015). A isoterma do Tipo IV é característica de materiais mesoporosos e a histerese do tipo H4 é frequentemente associada a poros estreitos em forma de fenda (Thomes *et al.*, 2015).

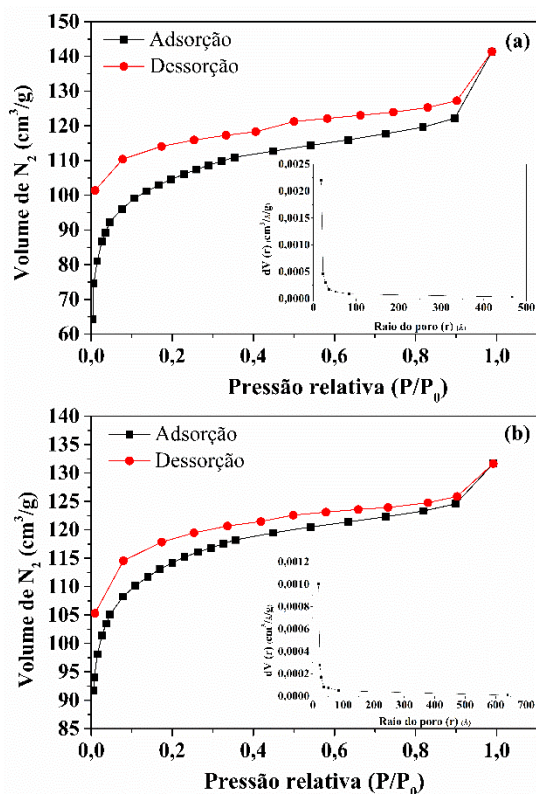


Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de tamanho de poros do CA105 (a) e do CA11 (b)

Na Tabela 1 podem ser observadas as propriedades texturais dos CAs produzidos. O CA11 apresentou um valor de área superficial ligeiramente superior ao CA105. De acordo com a literatura, o KOH impregnado no material precursor é convertido em outros compostos (como K_2O e K_2CO_3 , por exemplo), os quais reagem com o material carbonáceo gerando a estrutura porosa. Após a pirólise e lavagem ácida, esses compostos residuais são removidos obtendo-se poros abundantes (Chiang and Juang, 2017; Wang *et al.*, 2020). Portanto, esperava-se que o aumento na proporção de KOH levasse a um aumento mais evidente na área superficial específica. Da mesma forma, o tamanho médio

de poros foi praticamente o mesmo para ambos os materiais obtidos. De acordo com a literatura, o aumento da proporção de KOH leva a uma diminuição do tamanho dos poros devido ao colapso de poros maiores e consequente formação de poros menores (Muniandy *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2020). Apesar de que o CA11 foi preparado com o dobro de KOH do que o CA105, as propriedades texturais foram praticamente as mesmas, o que pode estar relacionado com as proporções de KOH utilizadas neste estudo.

Tabela 1: Características texturais dos carvões ativados.

CA	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)	Tamanho médio de poros (nm)
105	314,335	0,044	3,655
11	332,228	0,020	3,692

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos para identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície dos CAs. A Figura 4 mostra os espectros obtidos. As bandas observadas em 3438 cm⁻¹ (CA105) e 3433 cm⁻¹ (CA11) podem ser atribuídas às vibrações de alongamento das ligações O-H de álcoois, fenóis ou carboxilas, ou à presença de água adsorvida (Xu *et al.*, 2014). Em 1615 cm⁻¹ (CA105) e 1634 cm⁻¹ (CA11), podem ser observadas as bandas relacionadas às ligações C=O de carboxilas (Ferreira *et al.*, 2015). As bandas em 1564 cm⁻¹ (CA105) e 1559 cm⁻¹ (CA11) são devido às vibrações de estiramento C=C dos anéis aromáticos da estrutura dos carvões ativados (Duan *et al.*, 2017). Esses anéis aromáticos resultam da desidratação dos carboidratos durante a pirólise (Machado *et al.*, 2020). Por fim, as bandas em 1058 cm⁻¹ (CA105) e 1064 cm⁻¹ (CA11) são devido às vibrações de estiramento das ligações C-O de hidroxila em álcoois, fenóis ou carboxilas (Xu *et al.*, 2014). De acordo com Du *et al.* (2017), os grupos funcionais O-H, C=O e C-O são resultado do efeito que o KOH exerce sobre a rede de carbono porosa durante o processo de ativação.

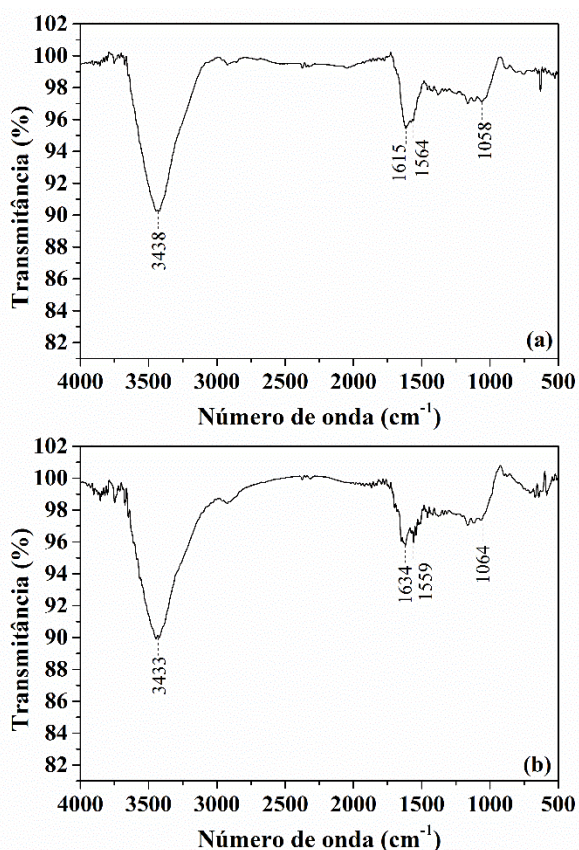


Figura 4: Espectros de FTIR do CA105 (a) e do CA11 (b)

Resultados de adsorção

A Figura 5 mostra as curvas cinéticas obtidos para ambos os CAs. Como pode ser observado, nos primeiros minutos, a capacidade de adsorção aumentou gradativamente e então tendeu ao equilíbrio. Esse comportamento ocorre devido à ocupação progressiva dos sítios ativos pelas moléculas de fenol (Diel *et al.*, 2021). Além disso, é possível observar que o CA11 exibiu uma cinética de adsorção mais rápida, atingindo o equilíbrio em cerca de 240 min (Figura 5 (b)), enquanto que o CA105 atingiu o equilíbrio em cerca de 360 minutos (Figura 5 (a)).

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich foram utilizados para interpretar a cinética de adsorção de fenol usando os CAs produzidos. Os parâmetros dos modelos cinéticos e os critérios para avaliação da qualidade do ajuste são apresentados na Tabela 2. Os valores de R^2 , R^2_{adj} e EMR demonstraram que o modelo pseudoprimeira ordem teve o pior desempenho entre os modelos testados para a predição dos parâmetros cinéticos para ambos os CAs. Com base nos maiores valores de R^2 e R^2_{adj} e nos

menores valores de EMR , pode-se concluir que o modelo de Elovich foi o mais adequado para descrever a cinética de adsorção de fenol para o CA11. Já para o CA105, o modelo pseudossegunda ordem apresentou os maiores valores de R^2 e R^2_{adj} , mas o modelo de Elovich apresentou o menor valor de EMR . Além disso, para o CA105, o valor predito de q_2 ($23,32 \text{ mg g}^{-1}$) foi consideravelmente diferente do valor experimental de q_e ($18,37 \text{ mg g}^{-1}$). Isso indica que o modelo de pseudossegunda ordem não foi adequado para prever os parâmetros cinéticos do CA105. Portanto, o modelo de Elovich foi estabelecido como o mais adequado para descrever os dados cinéticos de ambos os adsorventes. O modelo de Elovich assume que a adsorção ocorre por quimissorção e que a superfície do adsorvente é heterogênea (Lima *et al.*, 2015). Mohammadi *et al.* (2020) também verificaram que o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar os dados cinéticos de adsorção de fenol em nanopartículas magnéticas de cobalto revestidas em carvão ativado.

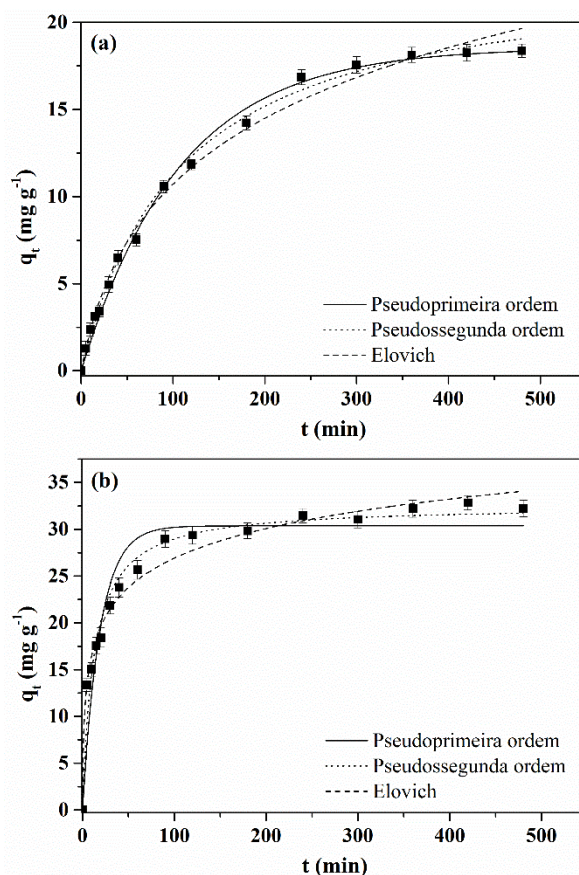


Figura 5: Curvas cinéticas de adsorção de fenol usando o CA105 (a) e o CA11 (b)

Tabela 2: Parâmetros cinéticos da adsorção de fenol.

Modelo	CA	
	105	11
Pseudoprimeira ordem		
q_1 (mg g ⁻¹)	18,55	30,37
k_1 (min ⁻¹)	0,0093	0,0524
R^2	0,9950	0,9268
R^2_{adj}	0,9946	0,9216
EMR (%)	8,56	9,19
Pseudossegunda ordem		
q_2 (mg g ⁻¹)	23,32	32,54
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0004	0,0025
R^2	0,9962	0,9788
R^2_{adj}	0,9959	0,9773
EMR (%)	5,49	4,52
Elovich		
α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0,280	16,552
β (g mg ⁻¹)	0,158	0,219
R^2	0,9920	0,9834
R^2_{adj}	0,9914	0,9822
EMR (%)	4,49	3,80

Com base nos resultados cinéticos, as curvas de equilíbrio de adsorção de ambos os CAs foram obtidas considerando um tempo de contato de 360 min, para garantir o equilíbrio dos sistemas. A Figura 6 mostra as curvas de equilíbrio de adsorção obtidas. Como pode ser observado, ambas as curvas apresentaram uma forma côncava em relação à concentração, inclinada em concentrações mais baixas e tendendo ao platô em concentrações mais altas. No entanto, a saturação não foi alcançada na faixa de concentração estudada, o

que mostra que alguns sítios de adsorção permaneceram vazios. De acordo com a classificação de Giles (Giles *et al.*, 1974), as isotermas obtidas para ambos os CAs podem ser classificadas como isotermas do tipo L1. As isotermas do tipo L indicam alta afinidade entre os sítios de adsorção do adsorvente e as moléculas de adsorbato, sendo associadas a uma adsorção favorável (Giles *et al.*, 1974).

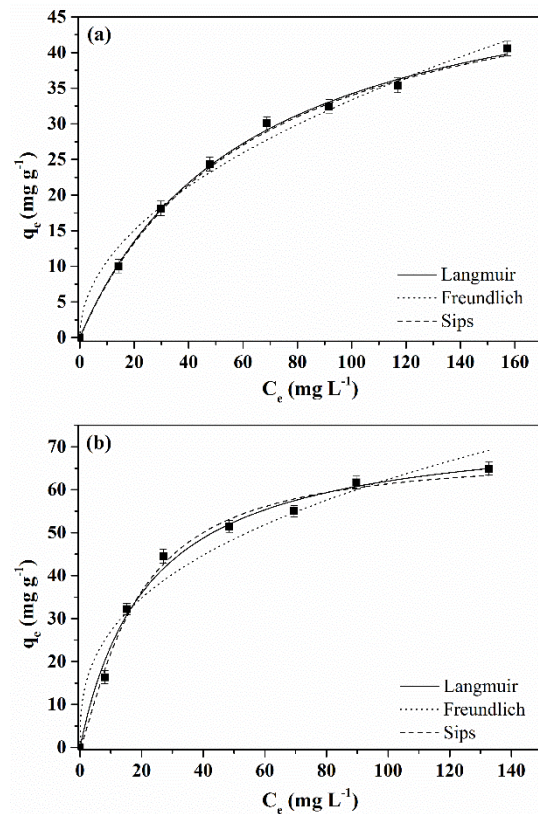


Figura 6: Isotermas de adsorção de fenol usando o CA105 (a) e o CA11 (b)

Para obter mais informações sobre o estudo de equilíbrio, foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. A Tabela 3 mostra os parâmetros de equilíbrio e os critérios para avaliar a qualidade do ajuste. Os maiores valores de R^2 e R^2_{adj} e os menores valores de EMR foram obtidos para o modelo de Sips. Portanto, este modelo foi escolhido como o mais adequado para representar os dados de equilíbrio para ambos os CAs. O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e de Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Sips se reduz ao modelo de Freundlich e, em altas concentrações de adsorbato, ele prevê a formação de monocamada, que é característica da isoterma de Langmuir (Sips,

1948). Ta *et al.* (2021) também demonstraram que o modelo Sips foi o mais adequado para representar os dados de equilíbrio de adsorção de fenol usando carvão ativado.

Tabela 3: Parâmetros de equilíbrio da adsorção de fenol.

Modelo	CA	
	CA105	CA11
Langmuir		
q_m (mg g ⁻¹)	55,61	75,81
K_L (L mg ⁻¹)	0,016	0,045
R^2	0,9980	0,9912
R^2_{adj}	0,9977	0,9897
EMR (%)	1,75	5,15
Freundlich		
K_F ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{-1/n})	3,43	11,73
$1/n_F$	0,494	0,363
R^2	0,9877	0,9612
R^2_{adj}	0,9856	0,9547
EMR (%)	5,87	10,59
Sips		
q_S (mg g ⁻¹)	55,16	68,52
K_S (L mg ⁻¹)	0,016	0,055
m_S	1,009	1,262
R^2	0,9980	0,9934
R^2_{adj}	0,9977	0,9923
EMR (%)	1,70	4,15

A capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Sips (q_S) (Tabela 3) foi maior para o CA11 (68,52 mg g⁻¹) do que para o CA105 (55,16 mg g⁻¹). Em geral, espera-se uma maior capacidade de adsorção para

adsorventes com maior área superficial específica, uma vez que, nesses casos, mais sítios ativos estão disponíveis para a adsorção. De fato, como pode ser observado na Tabela 1, o CA11 apresentou um valor de área superficial específica ligeiramente superior ao CA105. Portanto, isso pode explicar parcialmente a maior capacidade de adsorção observada para o CA11.

Para verificar a possibilidade de reutilizar os adsorventes, foram realizados os experimentos de regeneração e reuso dos CAs. A possibilidade de reutilização de um adsorvente é um aspecto importante do ponto de vista econômico, pois permite o uso prolongado do material. Neste trabalho, a regeneração térmica e a regeneração química dos CAs foram avaliadas. A Figura 7 mostra a capacidade de adsorção de fenol para quatro ciclos usando as três diferentes condições de regeneração estudadas. Pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos quando a regeneração foi realizada com etanol para ambos os CAs. Segundo Larasati *et al.* (2020), o etanol é um melhor agente de regeneração do que o NaOH, visto que o fenol tem melhores propriedades de solubilidade e hidrofobicidade em etanol. Além disso, é possível observar que para o CA11 a capacidade de adsorção diminuiu pela metade no segundo ciclo usando etanol como agente de regeneração (Figura 7 (b)), enquanto que para o CA105, a capacidade de adsorção diminuiu cerca de 24% no segundo ciclo (Figura 7 (a)). No entanto, a capacidade de adsorção observada para o CA11 no segundo ciclo é semelhante à capacidade de adsorção observada para o CA105 ainda no primeiro ciclo. Isso confirma que o CA11 é um adsorvente melhor para remoção de fenol em solução aquosa do que o CA105.

Por fim, a Tabela 4 mostra uma comparação das máximas capacidades de adsorção de fenol obtidas para os CAs produzidos nesse trabalho com outros adsorventes relatados na literatura nos últimos anos. É possível observar uma grande diferença nas máximas capacidades de adsorção entre os materiais, variando de 10,84 até 205,63 mg g⁻¹ (Tabela 4).

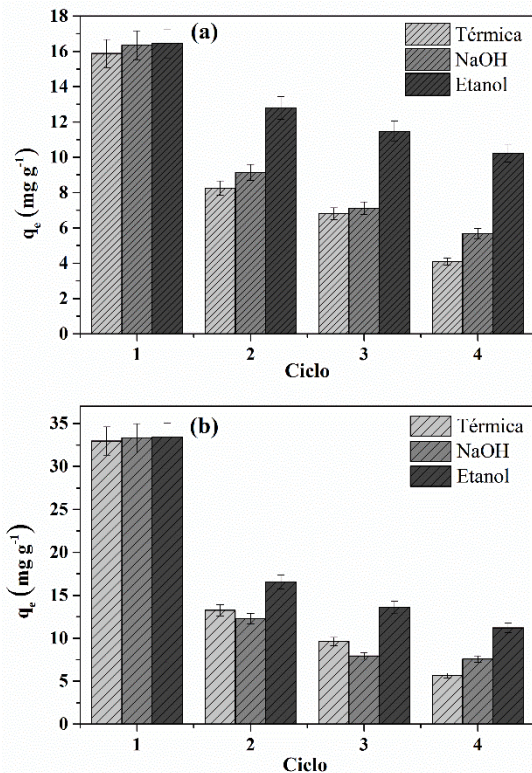


Figura 7: Ciclos de reuso do CA105 (a) e do CA11 (b).

Tabela 4: Capacidades de adsorção de diferentes adsorventes para adsorção de fenol.

Adsorvente	q (mg g ⁻¹)	Referência
CA105	55,16	Este estudo
CA11	68,52	Este estudo
Cinza de casca de arroz	13,98	Mandal <i>et al.</i> (2019)
Microesferas de polímero poroso magnético	33,83	Özdemir <i>et al.</i> (2019)
Carvão ativado de resíduos de frutas de <i>Ceiba speciosa</i>	156,70	Franco <i>et al.</i> (2021)
Carvão ativado de bagaço da casca de acácia-negra	98,57	Lütke <i>et al.</i> (2019)
Biochar revestido com óxido de grafeno	23,47	Manna <i>et al.</i> (2019)
Biochar magnético de caroço de palma	10,84	Hairuddin <i>et al.</i> (2019)
Carvão ativado de casca de café	205,63	Ta et al. (2021)

Dentre todos os adsorventes comparados, os CAs produzidos neste trabalho apresentaram valores de capacidade de adsorção intermediária. Os valores satisfatórios obtidos para os materiais produzidos nesse trabalho, associados à facilidade de produção e ao fato que são obtidos a partir de um material precursor de baixo custo, indicam o promissor potencial para serem utilizados como adsorventes de fenol em meio aquoso.

CONCLUSÃO

A partir dos dados de caracterização, foi possível observar que os materiais produzidos apresentaram estrutura amorfa, com superfície irregular e rugosa, presença de grupos funcionais oxigenados e tamanho médio de poros em torno de 3,6 nm, sendo portanto classificados como materiais mesoporosos. O aumento da proporção de KOH levou a um pequeno aumento na área superficial específica de 314 m² g⁻¹ (CA105) para 332 m² g⁻¹ (CA11). Em relação ao comportamento de adsorção de fenol, o CA11 apresentou uma cinética mais rápida e maior capacidade de adsorção. O modelo de Elovich demonstrou maior capacidade de predição para ambos os carvões ativados e, para os dados de equilíbrio, o modelo de Sips foi o mais adequado. As capacidades de adsorção preditas pelo modelo de Sips (q_s) foram de 55,16 e 68,52 mg g⁻¹ para o CA105 e para o CA11, respectivamente. Nos estudos de regeneração e reuso, o CA105 apresentou melhor comportamento do que o CA11, com menor decréscimo na capacidade de adsorção ao longo dos ciclos. No entanto, o CA11 apresentou maior capacidade de adsorção do que o CA105 comparando cada ciclo. Esses resultados demonstraram o maior potencial do uso do CA11 em vez do CA105 na adsorção de fenol. Mais estudos sobre as condições de adsorção são necessários para aumentar a capacidade de adsorção de fenol utilizando esse carvão ativado.

NOMENCLATURA

$1/n_F$	Fator de heterogeneidade	[-]
C_0	Concentração inicial de	[mg L ⁻¹]

	fenol	
C_e	Concentração de fenol na fase líquida no equilíbrio	[mg L ⁻¹]
C_t	Concentração de fenol na fase líquida no tempo t	[mg L ⁻¹]
EMR	Erro médio relativo	[%]
k_1	Constante do modelo de pseudoprimeira ordem	[min ⁻¹]
k_2	Constante do modelo de pseudosseunda ordem	[g mg ⁻¹ min ⁻¹]
k_F	Constante de equilíbrio do modelo de Freundlich	[L mg ⁻¹) ^{-1/n_F}]
k_L	Constante de equilíbrio do modelo de Langmuir	[L mg ⁻¹]
k_S	Constante de equilíbrio do modelo de Sips	[L mg ⁻¹]
m	Massa de adsorvente	[g]
m_S	Expoente do modelo de Sips	[-]
n	Número de observações experimentais	[-]
q_1	Capacidade de adsorção predita pelo modelo de pseudoprimeira ordem	[mg g ⁻¹]
q_2	Capacidade de adsorção predita pelo modelo de pseudosseunda ordem	[mg g ⁻¹]
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio	[mg g ⁻¹]
q_m	Capacidade máxima do modelo de Langmuir	[mg g ⁻¹]
q_S	Capacidade máxima do modelo de Sips	[mg g ⁻¹]
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	[mg g ⁻¹]
R^2	Coefficiente de determinação	[-]
R^2_{adj}	Coefficiente de determinação ajustado	[-]
t	Tempo	[min]
V	Volume da solução	[L]
λ_{max}	Comprimento de onda de máxima absorção	[nm]
α	Taxa inicial do modelo de Elovich	[mg g ⁻¹ min ⁻¹]
β	Constante de dessorção do modelo de Elovich	[g mg ⁻¹]

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. (2015), Physical Activation of Rice Husk Pyrolysis Char for the Production of High Surface Area Activated Carbons, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 54, p.7241-7250.
- BALDONI, A. B.; TEODORO, L. P. R.; TEODOR, P. E.; TONINI, H.; TARDIN, F. D.; BOTIN, A. A.; HOOGERHEIDE, E. S. S.; BOTELHO, S. C. C.; LULU, J.; DE FARIAS NETO, A. L.; AZEVEDO, V. C. R. (2020), Genetic diversity of Brazil nut tree (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) in southern Brazilian Amazon, *Forest Ecology and Management*, Vol 458, p.117795.
- CHIANG, Y. C.; JUANG, R. S. (2017), Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol 71, p.214-234.
- CONAMA (2005), Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).
- DIEL, J. C.; FRANCO, D. S. P.; NUNES, I. S.; PEREIRA, H. A.; MOREIRA, K. S.; BURGO, T. A. L.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. (2021), Carbon nanotubes impregnated with metallic nanoparticles and their application as an adsorbent for the glyphosate removal in an aqueous matrix, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 9, p.105178.
- DU, W.; SUN, J.; ZAN, Y.; ZHANG, Z.; JI, J.; WANG, F. (2017), Biomass-derived nitrogen-doped hierarchically porous carbon networks as efficient absorbents for phenol removal from wastewater over a wide pH range, *RSC Advances*, Vol 7, p.46629-46635.
- DUAN, S.; MA, W.; PAN, Y.; MENG, F.; YU, S.; WU, L. (2017), Synthesis of magnetic biochar from iron sludge for the enhancement of Cr(VI) removal from solution, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol 80, p.835-841.
- FERREIRA, M. P.; LOTTE, R.G.; D'ELIA, F. V.; STAMATOPOULOS, C.; KIM, D. H.; BENJAMIN, A. R. (2021), Accurate

- mapping of Brazil nut trees (*Bertholletia excelsa*) in Amazonian forests using WorldView-3 satellite images and convolutional neural networks, *Ecological Informatics*, Vol 63, p.101302.
- FERREIRA, S. D.; ALTAFINI, C.R.; PERONDI, D.; GODINHO, M. (2015), Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor, *Energy Conversion and Management*, Vol 92, p.223-233.
- FRANCO, D. S. P.; GEORGIN, J.; NETTO, M. S.; ALLASIA, D.; OLIVEIRA, M. L. S.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. (2021), Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 9, p.105927.
- FREUNDLICH, H. (1907), Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol 57U, p.385-470.
- FU, Y.; SHEN, Y.; ZHANG, Z.; GE, X.; CHEN, M. (2019), Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption, *Science of The Total Environment*, Vol 646, p.1567-1577.
- GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 47, p.755-765.
- HAIRUDDIN, M. N.; MUBARAK, N. M.; KHALID, M.; ABDULLAH, E. C.; WALVEKAR, R.; KARRI, R. R. (2019), Magnetic palm kernel biochar potential route for phenol removal from wastewater, *Environmental Science and Pollution Research*, Vol 26, p.35183-35197.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. (1998), A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol 76, p.332-340.
- IBGE (2021), *Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura 2020*, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).
- IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Æ. (2007), Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 11, p.1966-2005.
- KUMAR, M.; UPADHYAY, S. N.; MISHRA, P. K. (2019), A comparative study of thermochemical characteristics of lignocellulosic biomasses, *Bioresource Technology Reports*, Vol 8, p.100186.
- LANGMUIR, I. (1918), The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, Vol 40, p.1361-1403.
- LARASATI, A.; FOWLER, G. D.; GRAHAM, N. J. D. (2020), Chemical regeneration of granular activated carbon: preliminary evaluation of alternative regenerant solutions, *Environmental Science: Water Research & Technology*, Vol 6, p.2043-2056.
- LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. (2015), Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. *In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (org.), Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Springer International Publishing, Switzerland.
- LÜTKE, S. F.; IGANSI, A. V.; PEGORARO, L.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL, T. R. S. (2019), Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 7, p.103396.
- MACHADO, L. M. M.; LÜTKE, S. F.; PERONDI, D.; GODINHO, M.; OLIVEIRA, M. L. S.; COLLAZZO, G. C.; DOTTO, G. L. (2020), Simultaneous production of mesoporous biochar and palmitic acid by pyrolysis of brewing industry wastes, *Waste Management*, Vol 113, p.96-104.
- MANDAL, A.; MUKHOPADHYAY, P.; KUMAR, S. (2019), The study of adsorption efficiency of rice husk ash for removal of phenol from wastewater with low initial phenol concentration, *SN Applied Sciences*, Vol 1, p.192.

- MANNA, S.; PRAKASH, S.; DAS, P. (2019), Synthesis of graphene oxide nano-materials coated bio-char using carbonaceous industrial waste for phenol separation from water, *Colloids and Surfaces A*, Vol 581, p.123818.
- MOHAMMADI, S.; KARGARI, A.; SANAEPUR, H.; ABBASSIAN, K.; NAJAFI, A.; MOFARRAH, E. (2015), Phenol removal from industrial wastewaters: a short review, *Desalination and Water Treatment*, Vol 53, p.2215-2234.
- MOHAMMADI, S. Z.; DARIJANI, Z.; KARIMI, M. A. (2020), Fast and efficient removal of phenol by magnetic activated carbon-cobalt nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 832, p.154942.
- MUNIANDY, L.; ADAM, F.; RAHMAN, A.; MOHAMED, A. R.; NG, E. P. (2014), The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol 197, p.316-323.
- ÖZDEMİR, İ.; TEKİN, N.; KARA, A. (2019), Magnetic porous polymer microspheres: Synthesis, characterization and adsorption performance for the removal of phenol. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, Vol 56, p.564-576.
- PRAUCHNER, M. J.; SAPAG, K.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (2016), Tailoring biomass-based activated carbon for CH₄ storage by combining chemical activation with H₃PO₄ or ZnCl₂ and physical activation with CO₂, *Carbon*, Vol 110, p.138-147.
- RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. C. P.; ALVAREZ-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. (2011), Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds, *Chemical Engineering Journal*, Vol 174, p.49-57.
- SIPS, R. (1948), On the Structure of a Catalyst Surface, *The Journal of Chemical Physics*, Vol 16, p.490-495.
- TA, H. S.; VAN, K. L.; THI, T. T. L.; NGUYEN, D. H. (2021), Thermodynamic studies on the adsorption of phenol from aqueous solution by coffee husk activated carbon, *Egyptian Journal of Chemistry*, Vol 64, p.2355-2367.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. (2015), Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*.
- WANG, J.; LEI, S.; LIANG, L. (2020), Preparation of porous activated carbon from semi-coke by high temperature activation with KOH for the high-efficiency adsorption of aqueous tetracycline, *Applied Surface Science*, Vol 530, p.147187.
- WEI, H.; CHEN, J.; FU, N.; CHEN, H.; LIN, H.; HAN, S. (2018), Biomass-derived nitrogen-doped porous carbon with superior capacitive performance and high CO₂ capture capacity, *Electrochimica Acta*, Vol 266, p.161-169.
- XU, J.; CHEN, L.; QU, H.; JIAO, Y.; XIE, J.; XING, G. (2014), Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄, *Applied Surface Science*, Vol 320, p.674-680.
- YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. (2015), Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 46, p.218-235.
- YU-BIN, T.; QIANG, L.; FANG-YAN, C. (2012), Preparation and characterization of activated carbon from waste *ramulus mori*, *Chemical Engineering Journal*, Vol 203, p.19-24.