

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ROGÉRIO FELITO DA SILVA

**ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DO CONSUMO DE  
CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES FENÓLICOS: ANÁLISE TÉCNICA E  
ECONÔMICA DO PROCESSO EM BATELADA DE UM  
E DOIS ESTÁGIOS**

SÃO CARLOS-SP  
2025

ROGÉRIO FELITO DA SILVA

**ESTRATÉGIAS PARA REDUÇÃO DO CONSUMO DE CARVÃO ATIVADO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES FENÓLICOS: ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DO  
PROCESSO EM BATELADA DE UM E DOIS ESTÁGIOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Luís Augusto Martins Ruotolo

SÃO CARLOS-SP  
2025

## FICHA CATALOGRÁFICA

Felito-Silva, Rogério

Estratégias para redução do consumo de carvão ativado no tratamento de efluentes fenólicos: análise técnica e econômica do processo em batelada de um e dois estágios / Rogério Felito da Silva -- 2025.  
68f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Luís Augusto Martins Ruotolo

Banca Examinadora: Luís Augusto Martins Ruotolo, Fernanda Perpétua Casciotori, Maika Zocoller Borba

Bibliografia

1. Adsorção. 2. Múltiplos estágios. 3. Carvão ativado. I. Felito-Silva, Rogério. II. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Folha de aprovação**

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a apresentação do Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Rogério Felito da Silva, realizada em 18/02/2025:

---

Prof. Dr. Luís Augusto Martins Ruotolo  
Universidade Federal de São Carlos

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Perpétua Casciotori  
Universidade Federal de São Carlos

---

Maika Zocoller Borba  
RHODIA S.A.

## **AGRADECIMENTO**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus por todo o amparo, pelas oportunidades e por tudo o que sou. Agradeço à minha mãe e à minha avó pela educação e pelo privilégio de poder estudar.

Aos meus tios e primos, por me incentivarem a continuar estudando e me apoiarem nos momentos em que mais precisei. Aos meus amigos Mariana, Bruno, Luan, Richard, Lucas S. S. e Lucas S., por contribuírem imensamente para minha formação profissional e pessoal ao longo do curso.

À equipe do NIT MATERIAIS, EnzLAb, LATEA e Grupo Terma, especialmente ao Bráulio, Vera, Douglas, Prof. Daniel Leiva, Prof. Paulo Waldir, Francisco, Prof. Mirasol, Roberta, Patrícia, Kaíque, Prof. Luís Ruotolo e aos engenheiros e químicos da equipe PPI/RHODIA, pelas oportunidades de aprendizado nos projetos dos quais participei. Também agradeço a todos os docentes que me acompanharam ao longo do curso, cujas aulas e orientações foram essenciais para minha formação.

Todos vocês foram meus mentores, professores e amigos, que me ensinaram o que é ser um profissional dedicado, capaz de enfrentar desafios e que busca sempre se superar. Sou extremamente grato pelo conhecimento compartilhado e pela contribuição que tiveram em minha vida acadêmica, profissional e, principalmente, pessoal.

À empresa parceira deste trabalho, pela oportunidade de aprofundar meus conhecimentos sobre adsorção e otimização de processos. À Usina Califórnia, pela disponibilização da fuligem do bagaço de cana-de-açúcar. Ao DEQ/UFSCar, pela disponibilização da infraestrutura necessária para a realização dos experimentos.

## RESUMO

O tratamento de efluentes industriais contendo compostos tóxicos tem estimulado a busca por alternativas e estratégias que reduzam os custos do processo. Dentre esses poluentes, os compostos fenólicos apresentam alto risco à saúde humana e ao meio ambiente, mesmo em concentrações próximas a 1 ppm. A adsorção com carvão ativado é uma solução amplamente utilizada na indústria, devido ao seu baixo custo e à facilidade de operação, permitindo também o uso de fontes renováveis como matéria-prima. Dessa forma, este trabalho objetivou buscar estratégias para reduzir o consumo de carvão ativado no processo de adsorção em batelada. Utilizou-se fenol como molécula modelo, bem como efluentes industriais contendo compostos fenólicos. O estudo avaliou a otimização de parâmetros operacionais (tempo de contato e pH) e estratégias de múltiplos estágios, com a utilização de diferentes adsorventes. Verificou-se que o tempo ideal variou conforme o adsorvente, enquanto o pH entre 3 e 4 maximizou a eficiência. A viabilidade do processo em dois estágios, sem filtração intermediária, mostrou dependência da capacidade de dessorção do adsorvente. A abordagem de dois estágios, com filtração intermediária, apresentou potencial para reduzir em 33% o custo do processo de um estágio. Espera-se que os resultados contribuam para as empresas que atuam no setor, oferecendo estratégias para a redução do consumo de adsorventes e minimização do impacto ambiental.

Palavras-chave: adsorção; múltiplos estágios; carvão ativado; otimização de processos.

## **ABSTRACT**

The treatment of industrial effluents containing toxic compounds has driven the search for alternative strategies to reduce process costs. Among these pollutants, phenolic compounds pose significant risks to human health and the environment, even at concentrations close to 1 ppm. Adsorption using activated carbon is widely employed in the industry due to its cost-effectiveness and operational simplicity, also enabling the use of renewable raw materials. Thus, this work aimed to develop strategies to reduce activated carbon consumption in batch adsorption processes. Phenol was used as a model compound, along with industrial effluents containing phenolic compounds. The study evaluated the optimization of operational parameters (contact time and pH) and multi-stage strategies using different adsorbents. It was found that the optimal contact time varied depending on the adsorbent, whereas a pH range of 3–4 maximized adsorption efficiency. The feasibility of a two-stage process without intermediate filtration depended on the desorption capacity of the adsorbent, whereas the two-stage approach with intermediate filtration showed potential to reduce the cost of a single-stage process by 33%. It is expected that these results will benefit companies operating in the sector by providing strategies to reduce adsorbent consumption and mitigate environmental impact.

Keyword: adsorption; multi-stage; activated carbon; optimization process.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Representação dos diferentes estágios do processo de adsorção.....	4
Figura 2.2 - Influência da afinidade e capacidade de adsorção na isoterma .....	6
Figura 2.3 - Sistema de adsorção em leito fixo.....	12
Figura 2.4 - Adsorção em leito fixo ao longo do tempo.....	12
Figura 2.5 - Representação de uma isoterma e da linha de operação no processo de adsorção em 1 estágio .....	15
Figura 2.6 - Representação de uma isoterma e da linha de operação no processo de adsorção em 2 estágios .....	16
Figura 3.1 - Procedimento experimental para obtenção das isotermas de equilíbrio.....	18
Figura 3.2 - Procedimentos experimentais de adsorção em (a) 1 estágio, 2 estágios (b) com filtração e (c) sem filtração intermediária.....	19
Figura 3.3 - Procedimento experimental para a obtenção das cinéticas de adsorção e dessorção. ....	20
Figura 3.4 - Procedimento experimental para a obtenção do adsorvente saturado. ....	21
Figura 4.1 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol para os diferentes adsorventes .	24
Figura 4.2 - Isotermas de equilíbrio e para diferentes tempos de processo para os adsorventes WPC, CAX e FBC .....	25
Figura 4.3 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poro e área superficial para o CAX, WPC e FBC .....	27
Figura 4.4 - Representação do CASO 1 da Hipótese 1 .....	30
Figura 4.5 - Representação do CASO 2 da Hipótese 1 .....	30
Figura 4.6 - Representação do CASO 3 da Hipótese 1 .....	31
Figura 4.7 - Cinéticas de adsorção e dessorção de fenol usando WPC, CAX e FBC.....	32
Figura 4.8 - Influência do pH na adsorção de compostos fenólicos totais .....	35
Figura 4.9 - (a) Isotermas de processo para a adsorção de fenol e CFT, e (b) isoterma de processo ampliada para a adsorção de CFT, utilizando os adsorventes CAX e WPC.....	36
Figura 4.10 - Percentual de redução de custo em função da concentração inicial de CFT na solução, considerando os processos em 1 e 2 estágios.....	39
Figura 4.11 - Distribuição percentual média dos custos com adsorvente, aterro e eletricidade, considerando os processos de 1 e 2 estágios.....	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Parâmetros de ajuste para as isotermas de equilíbrio.....	24
Tabela 4.2 - Parâmetros de ajuste das isotermas considerando os tempos de processo utilizando os adsorventes WPC, CAX e FBC .....	25
Tabela 4.3 - Dosagens utilizadas nos processos de adsorção em 1 e 2 estágios para reduzir a concentração de fenol de 100 mg L <sup>-1</sup> para 20 mg L <sup>-1</sup> .....	27
Tabela 4.4 - Concentração final de fenol obtida nos processos de adsorção em 1 e 2 estágios, com e sem filtração intermediária, para cada adsorvente .....	28
Tabela 4.5 - Parâmetros de ajuste para as cinéticas de adsorção e dessorção .....	33
Tabela 4.6 - Razões de supersaturação e reversibilidade do processo de dessorção de acordo com o tempo de processo para cada adsorvente.....	34
Tabela 4.7 - Parâmetros de ajuste das isotermas considerando os tempos de processo, utilizando o efluente real e os adsorventes CAX e WPC.....	36
Tabela 4.8 - Concentração final de CFT obtida nos processos de adsorção em 1 e 2 estágios, com e sem filtração intermediária, para cada adsorvente .....	37
Tabela A.1 - Características dos principais métodos de tratamento de efluentes.....	52

## LISTA DE ABREVIATURAS

- BET - Brunauer-Emmett-Teller
- BJH - Barrett-Joyner-Halenda
- CA - Carvão ativado
- CAC - Carvão ativado comercial
- CAX - Carvão ativado utilizado pela Empresa X
- CFT - Compostos fenólicos totais
- FBC - Fuligem do bagaço de cana-de-açúcar
- Vol. - Volume

## LISTA DE SIGLAS

- FEQ - Faculdade de Engenharia Química
- LRAC - Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- OMS - Organização Mundial da Saúde
- UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

## LISTA DE SÍMBOLOS

$1/n$	Intensidade da adsorção
$A_{BET}$	Área superficial pelo método BET
$B$	Constante relacionada à energia livre de adsorção
$C$	Concentração de soluto na fase líquida
$C_0$	Concentração inicial de soluto na fase líquida
$C_1$	Concentração de soluto na fase líquida ao final do primeiro estágio
$C_e$	Concentração de equilíbrio de soluto na fase líquida
$C_f$	Concentração final de soluto na fase líquida
$CFT_0$	Concentração inicial de CFT na fase líquida
$CFT_f$	Concentração final de CFT na fase líquida
$CT_{ads}$	Custo do adsorvente
$CT_{atr}$	Custo do aterro de classe especial
$CT_{energia}$	Custo da energia elétrica
$CT_{total}$	Custo total por batelada
$D$	Dosagem de adsorvente
$H_{RTM}$	Altura da região de transferência de massa
$k_F$	Capacidade de adsorção relativa do adsorvente
$k_n$	Constante da taxa de adsorção/dessorção
$P_a$	Potência do agitador
$q$	Concentração de soluto na fase sólida
$q_0$	Concentração inicial de soluto na fase sólida
$q_e$	Concentração de equilíbrio de soluto na fase sólida
$q_f$	Concentração final de soluto na fase sólida
$q_{iso,C1}$	Equação da isoterma para a concentração $C_1$
$q_{iso,Cf}$	Equação da isoterma para a concentração $C_f$
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção
$q_P$	Concentração de soluto na fase sólida, dada pela isoterma do processo
$q_t$	Concentração de soluto no adsorvente no tempo $t$
$T$	Temperatura do experimento
$t_b$	Tempo de ruptura
$t_e$	Tempo de exaustão
$t_e$	Tempo de cada estágio
$t_i$	Tempo, índice $i$ representa diferentes tempos
$t_p$	Tempo total do processo
$U_{RTM}$	Velocidade de deslocamento da região de transferência de massa
$V$	Volume de solução
$V_e$	Volume de exaustão
$V_{mes}$	Volume de mesoporos
$V_{mic}$	Volume de microporos
$V_r$	Volume de ruptura
$V_w$	Volume de água
$W$	Massa de adsorvente
$W_1$	Massa de adsorvente adicionada no primeiro estágio
$W_{1estágio}$	Massa de adsorvente utilizada no processo de 1 estágio.

$W_2$  Massa de adsorvente adicionada no segundo estágio  
 $W_{2estágios}$  Massa de adsorvente utilizada no processo de 2 estágios.  
 $W_{total}$  Massa total de adsorvente

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 ADSORÇÃO .....	3
2.1.1 Princípios da Adsorção .....	3
2.1.2 Tipos de Adsorção.....	4
2.1.3 Parâmetros Importantes para a Adsorção .....	5
2.1.4 Isotermas de Adsorção .....	6
2.2 ADSORVENTES.....	8
2.2.1 Características Gerais .....	8
2.2.2 Carvão Ativado .....	9
2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	11
2.3.1 Leito Fixo.....	11
2.3.2 Batelada.....	14
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>17</b>
3.1 MATERIAIS .....	17
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	17
3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO .....	18
3.4 ADSORÇÃO UTILIZANDO EFLUENTE REAL.....	22
3.5 ANÁLISE ECONÔMICA .....	22
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>23</b>
4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	23
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PROMISSORES .....	26
4.3 ADSORÇÃO EM UM E DOIS ESTÁGIOS .....	27
4.4 ADSORÇÃO UTILIZANDO EFLUENTE REAL.....	35
4.5 ANÁLISE ECONÔMICA .....	38
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>43</b>
<b>APÊNDICE A – Comparação dos métodos de tratamento de efluentes.....</b>	<b>52</b>
<b>APÊNDICE B – Redução de adsorvente com o processo de dois estágios.....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento populacional e do nível de industrialização contribuem para o aumento significativo da geração de efluentes industriais (Wan Ngah, Kamari, Koay, 2004). Esses efluentes podem conter compostos orgânicos, metais pesados, corantes, compostos fenólicos, pesticidas, entre outros. Quando descartados de forma inadequada, esses poluentes podem causar danos severos a diversos ecossistemas, muitas vezes de forma irreversível (Isiuku, Okonkwo, Emeagwara, 2021). Devido à toxicidade e ao potencial mutagênico da maioria desses compostos, existem regulamentações rigorosas que estabelecem limites máximos de concentração para o descarte no meio ambiente (Isiuku, Okonkwo, Emeagwara, 2021; Rajandran *et al.*, 2024; Shahbeig *et al.*, 2013). Nesse contexto, a busca por novas estratégias de descontaminação de efluentes tem se intensificado, visando métodos que sejam eficientes, ambientalmente sustentáveis e economicamente viáveis (Godiya, Ruotolo, Cai, 2020).

Entre os poluentes orgânicos que têm recebido atenção, encontram-se o fenol e seus derivados, frequentemente encontrados em efluentes de setores industriais como o siderúrgico, petroquímico, farmacêutico, de plásticos, tintas e resinas, entre outros (Bazrafshan *et al.*, 2016; Lazo-Cannata *et al.*, 2011; Lin, Juang, 2009; Luz-Asunción *et al.*, 2015). Esses compostos representam um risco significativo à saúde humana e ao meio ambiente devido à sua baixa biodegradabilidade, alta toxicidade e potencial de acúmulo no meio ambiente (Dąbrowski *et al.*, 2005; Luz-Asunción *et al.*, 2015). Mesmo em concentrações reduzidas, os compostos fenólicos podem causar sérios danos (Bazrafshan *et al.*, 2016). No Brasil, a concentração máxima permitida de compostos fenólicos totais (CFT) em efluentes industriais é de 0,5 mg L<sup>-1</sup> (CONAMA, 2011), enquanto nos Estados Unidos, o limite é de 0,1 mg L<sup>-1</sup> (Balasubramanian, Venkatesan, 2012). A Organização Mundial da Saúde (OMS), por sua vez, estabelece um limite máximo de 0,001 mg L<sup>-1</sup> de fenol em água potável (Balasubramanian, Venkatesan, 2012).

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para o tratamento de efluentes fenólicos, incluindo a adsorção, biodegradação, oxidação química e eletroquímica (Bajaj, Gallert, Winter, 2008; Bazrafshan *et al.*, 2016; Dąbrowski *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2011; Moussavi, Barikbin, Mahmoudi, 2010; Souza, Ruotolo, 2013; Xie *et al.*, 2020), coagulação e eletrocoagulação (Bazrafshan *et al.*, 2012; Bazrafshan, Biglari, Mahvi,

2012), degradação ultrassônica e fotocatalítica (Mahvi *et al.*, 2007; Mahvi, 2009; Maleki *et al.*, 2007; Pandit, Gogate, Mujumdar, 2001), filtração por membranas (Bódalo *et al.*, 2009) e extração por solvente (Juang, Kao, Tseng, 2010). A Tabela A.1 apresentada no Apêndice A, apresenta as principais vantagens e desvantagens, custo de processo e impacto ambiental, respectivo a cada tratamento.

Entre esses métodos, a adsorção se destaca por ser amplamente utilizada nas indústrias, devido à facilidade de operação e manutenção, dimensionamento simples, baixo consumo energético e custo reduzido em comparação a outros processos de tratamento. Além disso, os adsorventes comumente empregados são de baixo custo, reutilizáveis e provenientes de fontes renováveis (Bazrafshan *et al.*, 2016; Dąbrowski, 2001; Godiya, Ruotolo, Cai, 2020; Isiuku, Okonkwo, Emeagwara, 2021; Luz-Asunción *et al.*, 2015; Selim *et al.*, 2014; Xu, Wang, 2017; Zhang *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2021). Além de sua aplicação no tratamento de efluentes, a adsorção é amplamente utilizada em processos de descoloração, catálise heterogênea, tratamento de gases, controle de umidade, desodorização e cromatografia (Dąbrowski, 2001; Patel, 2022).

A adsorção é um processo físico-químico que se baseia na transferência de massa de substâncias, como íons e moléculas, inicialmente presentes em um líquido ou gás, para a superfície de um sólido (Rajandran *et al.*, 2024). O líquido ou o gás é denominado solvente, a substância a ser adsorvida é chamada de adsorbato ou soluto, e o sólido é o adsorvente (Foo, Hameed, 2010). No tratamento de efluentes por adsorção, o soluto presente na fase líquida interage com a superfície do adsorvente, ficando retido em sua superfície, o que resulta em um efluente com menor concentração de soluto.

Um dos grandes desafios da adsorção para o tratamento de efluentes consiste em encontrar adsorventes comerciais que apresentem alta afinidade pelo soluto, além de elevada capacidade de adsorção, sem comprometer a viabilidade econômica do processo (Luz-Asunción *et al.*, 2015). O carvão ativado (CA) é amplamente utilizado como adsorvente em diversos setores industriais (Kennedy *et al.*, 2007; Lin, Huang, 1999; Moreno-Castilla, 2004). Entretanto, uma limitação crítica desse método reside no fato de que o processo de adsorção não promove a degradação das moléculas adsorvidas. Além disso, após a saturação, o CA transforma-se em um resíduo secundário, que geralmente requer descarte em aterros específicos, gerando impactos ambientais negativos. Diante desse cenário, torna-se recomendado a

implementação de tecnologias menos impactantes ao meio ambiente. Paralelamente, a otimização do processo de adsorção para minimizar o resíduo sólido resultante é de fundamental importância ao considerar, não somente aspectos econômicos, mas também ambientais (Godiya, Ruotolo, Cai, 2020).

Uma vez destacada a importância da adsorção para o setor industrial e contextualizada a problemática, este trabalho objetivou buscar estratégias para reduzir o consumo de carvão ativado no processo de adsorção em batelada, para o tratamento de efluentes que contêm compostos fenólicos. Essas estratégias incluem: 1) otimização do tempo de contato, 2) identificação do pH de máxima adsorção, 3) adsorção em 2 estágios, com e sem a etapa de filtração intermediária, e 4) utilização de adsorventes com boa relação entre custo, capacidade e afinidade por compostos fenólicos.

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com uma empresa especializada no tratamento de efluentes industriais, provenientes de diversas indústrias. A empresa, aqui denominada Empresa X por motivos de confidencialidade, possuía interesse em reduzir a quantidade de carvão ativado utilizada na etapa de adsorção de compostos fenólicos, com foco na minimização de custos e na redução de impactos ambientais.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 ADSORÇÃO**

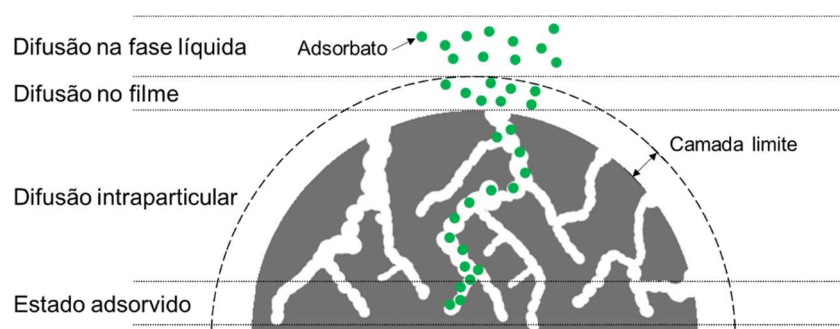
#### **2.1.1 Princípios da Adsorção**

A adsorção é uma técnica de separação empregada em diversos processos químicos, com o objetivo de remoção de impurezas, tratamento de efluentes ou de separação de produtos de interesse (Patel, 2022). Esse processo se baseia na transferência de massa de um componente (adsorbato ou soluto), inicialmente presente em uma fase líquida ou gasosa (solvente), para a superfície de um sólido (adsorvente). Para que essa transferência ocorra, a força motriz é a diferença de concentração (Barquilha, Braga, 2021; Patel, 2019, 2022; Rajandran *et al.*, 2024).

Durante o processo, o adsorbato presente na fase fluida gradualmente se deposita nos poros do adsorvente. A transferência de massa ocorre até que a fugacidade do adsorbato na fase sólida seja igual à fugacidade na fase fluida (Patel,

2022). O processo de transferência de massa ocorre em quatro estágios sequenciais, como demonstrado na Figura 2.1: **(i)** o adsorbato presente na fase líquida é difundido em direção à camada limite (difusão na fase líquida); **(ii)** o adsorbato é transferido da camada limite para a superfície externa do adsorvente (difusão no filme); **(iii)** o adsorbato presente na superfície externa é então difundido para os poros do adsorvente (difusão intraparticular); e **(iv)** o adsorbato adere-se aos sítios ativos (estado adsorvido) (Patel, 2019; Rajandran *et al.*, 2024; Samadi *et al.*, 2024).

Figura 2.1 - Representação dos diferentes estágios do processo de adsorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada etapa impõe uma resistência ao processo de adsorção, sendo a difusão no filme e a intraparticular as principais etapas limitantes (Rajandran *et al.*, 2024; Samadi *et al.*, 2024). Para minimizar essas resistências, é fundamental controlar as variáveis de processo, como a dosagem de adsorvente, a vazão ou o volume de efluente, a agitação e a seleção de um adsorvente apropriado (Liu *et al.*, 2022).

### 2.1.2 Tipos de Adsorção

A adsorção é classificada em fisissorção e quimissorção, de acordo com a interação entre o adsorvente e o adsorbato (Bushra *et al.*, 2021; Rajandran *et al.*, 2024). A fisissorção ocorre quando a interação se dá por meio de forças fracas, como forças de van der Waals ou ligação de hidrogênio, devido à polaridade entre o adsorbato e o adsorvente (Maia, Soares, Gurgel, 2021). Esse fenômeno é reversível, espontâneo, exotérmico e a deposição do adsorbato pode ocorrer em multicamadas. Além disso, o aumento da temperatura desfavorece a fisissorção (Bajpai, Rajpoot, 1999; Patel, 2019, 2022; Patel, Vashi, 2010). Por sua vez, a quimissorção envolve interações mais fortes, como ligações covalentes, metálicas ou iônicas (Rajandran *et*

*al.*, 2024; Wang *et al.*, 2020). É um processo irreversível, geralmente exotérmico, não espontâneo, que ocorre a temperaturas maiores e em monocamadas (Bajpai, Rajpoot, 1999; Patel, 2019, 2022; Patel, Vashi, 2010).

No desenvolvimento de processos de adsorção, é fundamental considerar as características específicas da fisissorção e da quimissorção para garantir a viabilidade técnica e econômica do processo. Devido à sua alta especificidade, a quimissorção é ideal para a adsorção de um adsorbato específico em misturas complexas. Já a fisissorção, por ser reversível, permite a regeneração e reutilização do adsorvente, além de envolver a utilização de adsorventes de menor custo (Rajandran *et al.*, 2024).

### **2.1.3 Parâmetros Importantes para a Adsorção**

Dentre os diversos fatores que influenciam a eficiência do processo de adsorção, destacam-se o pH inicial da solução, a superfície disponível do adsorvente, o tempo de contato, a concentração inicial de adsorbato e a temperatura (Bazrafshan *et al.*, 2016). O pH inicial da solução é um dos parâmetros mais críticos, pois alterações nesse fator modificam a química da fase líquida e a carga dos sítios ativos do adsorvente e do adsorbato (Aksu, Kabasakal, 2004; Bazrafshan *et al.*, 2016; Bazrafshan, Ahmadabadi, Mahvi, 2013; Saitoh, Asano, Hiraide, 2011). Como a adsorção depende diretamente da interação do adsorbato com o adsorvente e a fase fluida, o pH pode ser ajustado para otimizar o processo. Para a adsorção de fenol em fase aquosa utilizando carvão ativado, recomenda-se um pH inicial entre 3 e 6 (Cui *et al.*, 2023; Hua *et al.*, 2012).

A eficiência da adsorção também está diretamente relacionada à superfície disponível do adsorvente (Bazrafshan *et al.*, 2014). Quanto maior a área superficial disponível para interação, mais eficiente será o processo. Fatores como a quantidade de adsorvente, o tamanho dos poros e a granulometria do material influenciam diretamente na área superficial disponível. O tempo de contato também é um parâmetro fundamental, pois deve ser suficiente para garantir a utilização máxima dos sítios ativos do adsorvente sem comprometer a produtividade do processo. Em processos de adsorção de fenol, é necessário um tempo de contato superior a 6 h para a saturação do adsorvente (Shirzad-Siboni *et al.*, 2013).

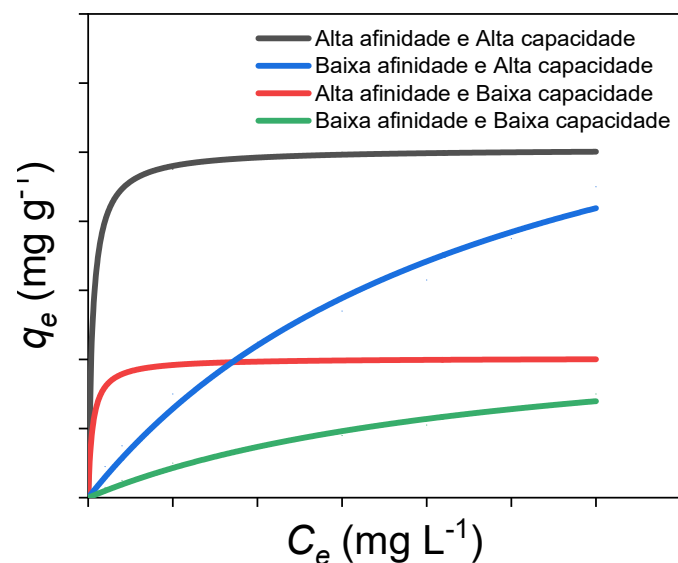
Além disso, o aumento de concentração inicial do adsorbato maximiza a força motriz para que o processo de adsorção ocorra, reduzindo as resistências na

transferência de massa para a fase sólida (Anbia, Hariri, 2010). Por outro lado, o aumento da temperatura pode reduzir as forças de interação entre o adsorbato e o adsorvente, diminuindo a capacidade de adsorção, principalmente em processos de fisissorção (Jadhav, Vanjara, 2004; Ofomaja, Ho, 2007). Portanto, a otimização desses parâmetros é essencial para garantir a eficiência e a viabilidade econômica de processos de adsorção.

#### 2.1.4 Isotermas de Adsorção

Considerando um processo em batelada, ao adicionar uma massa de adsorvente ( $W$ ), em um volume de solução ( $V$ ) com uma concentração inicial de soluto conhecida ( $C_0$ ), o soluto será transferido gradualmente da fase líquida para a fase sólida. Esse processo resulta no aumento da concentração de soluto na fase sólida ( $q$ ) e na redução da concentração de soluto na fase líquida ( $C$ ), até que as concentrações no sólido e no líquido atinjam o equilíbrio termodinâmico. Esse equilíbrio é representado pelos valores  $q_e$  e  $C_e$ , que correspondem, respectivamente, à concentração de equilíbrio de soluto na fase sólida e à concentração de equilíbrio de soluto remanescente na fase líquida. A relação entre essas concentrações em equilíbrio é representada graficamente pelas isotermas de adsorção (Anbia Hariri, 2010). A Figura 2.2 ilustra o comportamento de isotermas de adsorção com diferentes afinidades e capacidades de adsorção.

Figura 2.2 - Influência da afinidade e capacidade de adsorção na isoterma.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base nas isotermas de adsorção, é possível determinar qual adsorvente apresenta maior afinidade pelo soluto e maior capacidade de adsorção. As isotermas são fundamentais para o desenvolvimento e otimização do processo, para compreender o mecanismo de adsorção, avaliar a viabilidade do adsorvente e realizar simulações do processo (Patel, 2022).

As isotermas de adsorção podem ser obtidas variando-se o volume da solução, concentração inicial do soluto, ou a massa de adsorvente, mantendo constante a temperatura da solução ( $T$ ). O objetivo de variar os parâmetros é obter diferentes relações de equilíbrio para a elaboração completa da isoterma. Para isso, o adsorvente é deixado em contato com a solução por um tempo suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Assim, conhecendo-se  $V$ ,  $C_0$  e  $W$ , e medindo-se a concentração de soluto na fase líquida, determina-se  $q_e$  a partir do balanço da massa representado na Equação 1 (Lin, Huang, Cheng, 2002).

$$q_e = \frac{V}{W}(C_0 - C_e) \quad (1)$$

Os modelos mais utilizados para ajustar os dados de  $q_e$  em função de  $C_e$  incluem as isotermas de Langmuir e Freundlich, representadas pelas Equações 2 e 3, respectivamente. Na isoterma de Langmuir, o parâmetro  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção e  $b$  é a constante relacionada à energia livre de adsorção. Esse modelo pressupõe que a superfície é homogênea, que cada sítio de adsorção possui a mesma energia e que não há interação entre as moléculas adsorvidas. Assim, o modelo de Langmuir é particularmente aplicável em sistemas onde ocorre a formação de uma monocamada, como em processos de remoção de contaminantes em águas residuais ou na separação de gases. Por sua vez, na isoterma de Freundlich, o parâmetro  $k_F$  representa a capacidade de adsorção relativa do adsorvente e  $1/n$  indica a intensidade da adsorção. Diferentemente do modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich não pressupõe saturação da superfície e é mais adequado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, onde a energia dos sítios varia e a formação de múltiplas camadas de adsorvato é possível. Dessa forma, o modelo de Freundlich é frequentemente utilizado em sistemas onde a adsorção se estende além da formação de uma única camada, como em materiais porosos ou em adsorventes com superfícies irregulares ( Hamdaoui, Naffrechoux, 2007a; 2007b; Mohan, Pittman Jr., 2006).

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

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

## 2.2 ADSORVENTES

### 2.2.1 Características Gerais

Para obter um processo de adsorção economicamente viável, é necessário utilizar um adsorvente com uma boa relação entre custo, afinidade pelo soluto e capacidade de adsorção. Na literatura, encontram-se diversos estudos sobre a utilização de diferentes adsorventes, como carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, peneiras moleculares de carbono, zeólitas, serragem, bagaço de cana, cinza de casca de arroz, madeira, entre outros (Sunil, Jayant, 2013).

Os adsorventes podem ser caracterizados pelo tamanho da partícula, tamanho dos poros, área superficial e química da superfície. A redução do tamanho da partícula diminui a resistência do soluto para acessar o sítio ativo do adsorvente, aumentando a capacidade de adsorção (Du *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2009). O tamanho dos poros limita fisicamente quais partículas serão adsorvidas, dependendo do seu tamanho (Ahmedna *et al.*, 2004; Du *et al.*, 2014). Por exemplo, peneiras moleculares 3A são produzidas para apresentar microporos de 3 Å, com o intuito de adsorver apenas moléculas de água, as quais apresentam diâmetro de 2,7 Å. Os poros dos adsorventes podem ser classificados em microporos (0–20 Å), mesoporos (20–500 Å) e macroporos (>500 Å) (Sing, 1991). A área superficial indica indiretamente a capacidade de adsorção do adsorvente, pois quanto maior a área, maior será a quantidade de soluto que pode ser adsorvido. Essa característica está diretamente associada ao tamanho dos poros, pois adsorventes com maior volume de microporos apresentam maior área superficial (Du *et al.*, 2014). A química da superfície do adsorvente pode apresentar características de ácido-base de Lewis ou características polares/apolares, de acordo com os grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes (Deng *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2012; Punyapalakul *et al.*, 2013; Yu *et al.*, 2009). De acordo com o pH da solução e a química do adsorbato, o adsorvente apresentará capacidades de adsorção diferentes (Du *et al.*, 2014; Ioannidou, Zabaniotou, 2007). Esses fatores impactam diretamente na afinidade pelo soluto e

capacidade máxima de adsorção (Du *et al.*, 2014; Ioannidou, Zabaniotou, 2007; Rafatullah *et al.*, 2010).

Os adsorventes podem ser divididos em 3 categorias: **(i)** adsorventes naturais: caracterizados pelo uso de raízes, folhas, cascas ou minérios de fontes naturais. Geralmente são necessários processos de secagem, trituração e lavagem dos materiais. O processo de preparação tem custo baixo, porém a capacidade de adsorção é reduzida. **(ii)** Adsorventes sintéticos: são produzidos geralmente em laboratórios, utilizando diferentes técnicas de síntese para obter adsorventes com alta capacidade de adsorção e afinidade. Sua principal desvantagem é o elevado custo e o baixo nível de produção. **(iii)** Adsorventes semissintéticos: obtidos a partir da ativação física ou química de materiais de fontes naturais ou resíduos de processos. Caracterizam-se por terem custo competitivo, alta capacidade e afinidade, além de contribuir para a economia verde ao converter resíduos em produtos de valor agregado (Kennedy *et al.*, 2007; Lin, Huang, Cheng, 2002; Patel, 2019).

### **2.2.2 Carvão Ativado**

Dentre os adsorventes semissintéticos, os CA's possuem destaque. Esses adsorventes são materiais formados essencialmente por carbono, com estrutura predominantemente amorfa e elevada área superficial ( $600$  a  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), devido ao grande volume de microporos (Marsh, Rodríguez-Reinoso, 2006). Esses adsorventes podem ser obtidos de maneira sustentável a partir da carbonização e ativação de materiais ricos em carbono, como biomassas residuais e subprodutos químicos (Munoz-Guillena *et al.*, 1992; Xie *et al.*, 2020).

As matérias-primas comumente utilizadas são cascas de coco, arroz, nozes e pistache, caroços de pêssigo, azeitona e abacate, ossos de animais, bentonita, entre outros (Abdelkreem, 2013; Banat *et al.*, 2000; Bazrafshan *et al.*, 2012; Bazrafshan, Kord Mostafapour, Mahvi, 2012; Mahvi, Maleki, Eslami, 2004; Rengaraj, 2002; Rodrigues *et al.*, 2011; Sunil, Jayant, 2013), além de subprodutos químicos como a glicerina loira (Felito-Silva *et al.*, 2022).

As propriedades do carvão ativado, como área superficial, química da superfície, resistência mecânica, tamanho e distribuição dos poros, podem ser ajustadas conforme a matéria-prima utilizada, bem como a definição da temperatura e tempo de ativação, taxa de aquecimento e resfriamento, bem como fluxo de gás de

ativação e quantidade de agente ativado. (Kennedy *et al.*, 2007; Rafatullah *et al.*, 2010; Werlang *et al.*, 2013).

Existem dois principais processos para a produção de carvões ativados, sendo eles a ativação física e a química. Na ativação física, a primeira etapa é a carbonização, na qual a matéria orgânica é mantida sob fluxo de gás inerte a temperaturas entre 400 e 850 °C (Ioannidou, Zabaniotou, 2007; Yahya, Al-Qodah, Ngah, 2015). Essa etapa é essencial para a remoção de elementos não carbonáceos, como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, além de promover a liberação de compostos voláteis e alcatrão (Rodríguez-Reinoso, Molina-Sabio, 1992). Com a liberação desses elementos e compostos, ocorre uma reestruturação da estrutura carbonácea para uma conformação semelhante à do grafite (Yahya, Al-Qodah, Ngah, 2015). Assim, ao final dessa etapa, é obtido o carvão da matéria orgânica com alto teor de carbono, porém, com baixo volume de poros e área superficial. Na etapa seguinte, o carvão é ativado sob um fluxo de vapor, ar, CO<sub>2</sub>, ou uma mistura desses gases, a temperaturas entre 600 e 900 °C (Ioannidou, Zabaniotou, 2007; Yahya, Al-Qodah, Ngah, 2015). Esses gases reagem primeiramente com os carbonos na superfície, criando a abertura dos poros. Em seguida, ocorre o desenvolvimento de novos poros e, por fim, o alargamento dos poros existentes (Cuhadaroglu, Uygun, 2008; Li *et al.*, 2008). Esse processo resulta em um carvão ativado com elevado volume de poros e área superficial (Rodríguez-Reinoso, Molina-Sabio, 1992). As Equações 4, 5, 6, 7, 8 e 9 representam as reações químicas em um processo de ativação física, utilizando vapor, ar e CO<sub>2</sub> (Marsh, Rodríguez-Reinoso, 2006).



Já a ativação química se baseia na impregnação e aquecimento da matéria orgânica ou do carvão com ácidos, bases ou sais inorgânicos, seguida de uma etapa de lavagem (Ibrahim *et al.*, 2023; Kalderis *et al.*, 2008; Merzougui, Addoun, 2008;

Vargas *et al.*, 2011). A etapa de ativação ocorre a temperaturas entre 300 e 800 °C, dependendo do catalisador utilizado (Giraldo, Moreno-Piraján, 2012; Girgis, Yunis, Soliman, 2002; Hu, Srinivasan, 2001; Yahya, Al-Qodah, Ngah, 2015). Os principais catalisadores são KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> (Al-Qodah, Shawabkah, 2009; Cruz *et al.*, 2012; Donald, Ohtsuka, Xu, 2011; Felito-Silva *et al.*, 2022; Hayashi *et al.*, 2002; Yahya, Al-Qodah, Ngah, 2015).

Os catalisadores têm a função de desidratar e oxidar a matéria orgânica, gerando gases como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>, para a criação de poros no carvão (Ioannidou, Zabaniotou, 2007; Mahapatra, Ramteke, Paliwal, 2012). Além disso, grupos funcionais podem ser introduzidos na estrutura carbonácea, como grupos oxigenados, nitrogenados, sulfurados, halogenados, dentre outros (Jassim *et al.*, 2021). Ao final da etapa de ativação, os produtos inorgânicos das reações, como metais e sais metálicos, permanecem nos poros. A etapa de lavagem é crucial para a remoção desses compostos e, conseqüentemente, para a desobstrução dos poros. Ao final, obtém-se um sólido com grande volume de poros e área superficial (Ahmadpour, Do, 1997).

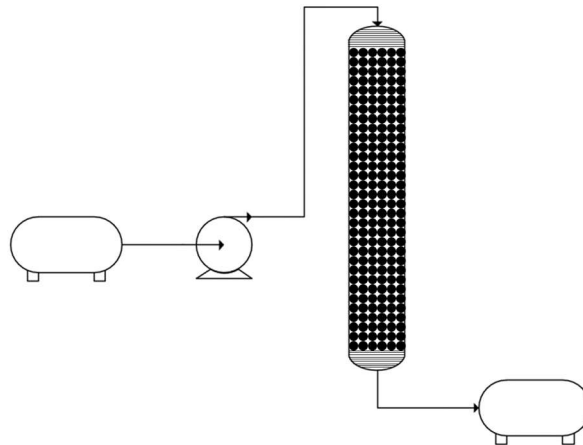
## 2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção pode ser realizado em batelada ou em contínuo, utilizando sistemas de tanque agitado, leito fixo, móvel, fluidizado ou pulsado (Patel, 2019, 2022). Os processos em batelada e leito fixo são comumente utilizados na indústria, devido à menor área para instalação, ao menor custo, à menor quantidade de adsorvente e à maior facilidade de operação em comparação com os outros métodos (Patel, 2022).

### 2.3.1 Leito Fixo

A adsorção em leito fixo é o mais utilizado industrialmente (Titchou *et al.*, 2021). A Figura 2.3 ilustra o processo de adsorção em leito fixo. Nesse processo, o adsorvente é adicionado a uma coluna vertical, com filtros e suportes posicionados nas suas extremidades. O processo pode ser operado em downstream, geralmente utilizado para correntes líquidas, onde o fluxo segue o mesmo sentido da gravidade; ou em upstream, geralmente utilizado para correntes gasosas, no qual o fluxo ocorre em direção oposta à gravidade (Patel, 2022).

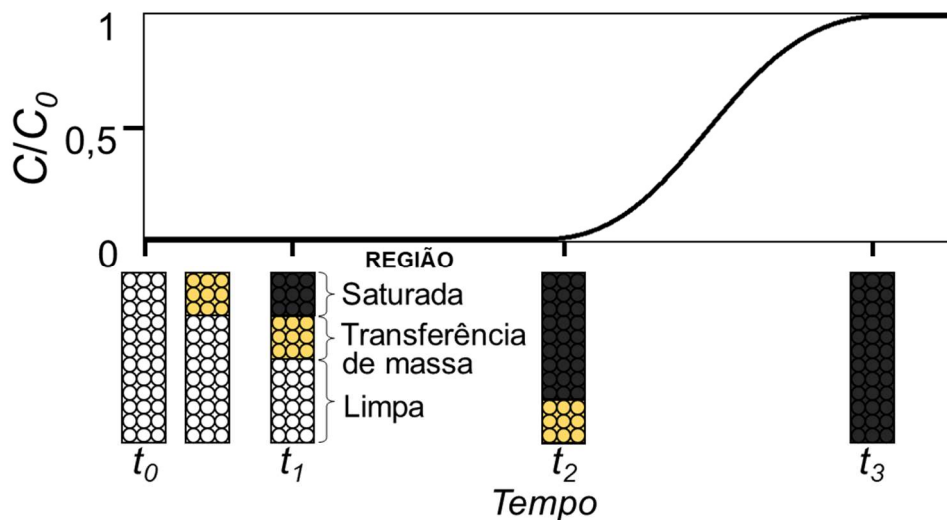
Figura 2.3 - Sistema de adsorção em leito fixo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante o processo, a coluna de adsorção pode ser dividida em três regiões: **(i)** região saturada (onde o adsorvente já está saturado com o soluto); **(ii)** região de transferência de massa (onde ocorre a adsorção do soluto); **(iii)** região limpa (adsorvente ainda não foi exposto ao soluto) (Sobolčiak *et al.*, 2021). A Figura 2.4 ilustra o processo de adsorção em leito fixo ao longo do tempo.

Figura 2.4 - Adsorção em leito fixo ao longo do tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela Figura 2.4 observa-se que a região de transferência de massa (amarelo) ocupa uma parte limitada do leito, deslocando-se pela coluna ao longo do tempo.

Inicialmente, no tempo  $t_0$ , o adsorvente está limpo (branco). Com o início do fluxo da solução contendo soluto de concentração  $C_0$ , a região de transferência de massa é suficiente para adsorver todo o soluto, de modo que o restante do adsorvente na coluna não entra em contato com o soluto, e a concentração do soluto na saída da coluna é igual a zero. A partir do tempo  $t_1$ , o adsorvente na entrada da coluna atinge a saturação (preto), deslocando a região de transferência de massa para baixo. No tempo  $t_2$ , grande parte do adsorvente se encontra saturado, e a região de transferência de massa se aproxima do fim da coluna. Nesse estágio, observa-se um aumento na concentração na saída da coluna, indicando que a região de transferência de massa não é suficiente para adsorver todo o soluto. A partir do tempo  $t_3$ , todo adsorvente está saturado, e a concentração de soluto na saída e na entrada da coluna se tornam iguais (Gupta *et al.*, 2016; Kolluru *et al.*, 2021; Rajandran *et al.*, 2024).

A curva obtida ao plotar a concentração normalizada  $C/C_0$  (razão entre a concentração no tempo e a concentração inicial) em função do tempo ou volume de solução, é denominada como curva de ruptura (Rajandran *et al.*, 2024). Em geral, a curva de ruptura apresenta um formato de 'S', com diferentes graus de inclinação (Patel, 2019).

A partir da curva de ruptura, podem ser determinados parâmetros importantes para o desenvolvimento de processos de adsorção em leito fixo (Gupta, Ali, 2013; Thomas, Crittenden, 1998), como **(i)** tempo de ruptura ( $t_b$ ) que é o tempo em que a concentração de saída atinge um valor próximo ao limite de especificação (Rajandran *et al.*, 2024). Quando o processo atinge o tempo de ruptura, a corrente de alimentação é enviada para outra coluna, enquanto o adsorvente da primeira coluna é regenerado ou descartado (Agarwal *et al.*, 2020; Kolluru *et al.*, 2021); **(ii)** tempo de exaustão ( $t_e$ ), quando o leito está completamente saturado; **(iii)** volume de ruptura ( $V_r$ ); **(iv)** volume de exaustão ( $V_e$ ); **(v)** altura da região de transferência de massa ( $H_{RTM}$ ); **(vi)** velocidade de deslocamento da região de transferência de massa ( $U_{RTM}$ ), **(vii)** concentração de equilíbrio de soluto na fase sólida, calculado pela Equação 10, dentre outros (Patel, 2022).

$$q_e = \frac{Q}{W} \int_0^{t_e} (C_0 - C(t)) dt \quad (10)$$

O processo de adsorção em leito fixo apresenta alta capacidade de adsorção, elevado processamento e baixo consumo de adsorvente em comparação ao processo

em batelada (Costa, Silva, Vieira, 2020; Oba *et al.*, 2021; Patel, 2019, 2022; Rosales *et al.*, 2017; Titchou *et al.*, 2021).

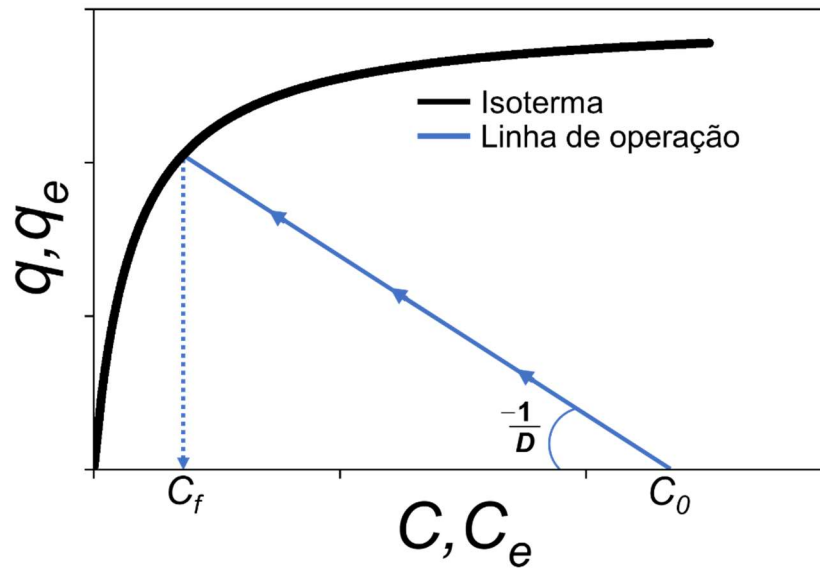
Por outro lado, as principais desvantagens estão relacionadas à formação de caminhos preferenciais ao longo da coluna, o que reduz a transferência de massa; formação de gradientes de temperatura, o que altera o equilíbrio; elevado custo inicial, devido à necessidade de duas colunas de adsorção, pois enquanto uma das colunas é utilizada para adsorção, a segunda coluna é regenerada; e dificuldades no scale-up devido às resistências à difusão no filme, intraparticular, e principalmente na fase líquida (Kafshgari, Keshtkar, Mousavian, 2013; Miralles *et al.*, 2010). Sendo assim, são necessários testes em escala piloto com o intuito de avaliar o impacto do aumento de escala nas resistências de difusão, permitindo a otimização de parâmetros não lineares, antes da industrialização do processo (Patel, 2018; Patel, Vashi, 2015).

### 2.3.2 Batelada

A adsorção em batelada é o processo clássico para tratamento de efluentes. Neste processo, a solução é adicionada a um tanque agitado, seguido pela adição do adsorvente. Após o tempo do processo, o adsorvente é separado do líquido e o adsorvente pode ser regenerado, queimado ou descartado em aterros apropriados (Al-Absi, Abu-Dieyeh, Al-Ghouti, 2021; Barquilha, Braga, 2021). Este processo é principalmente indicado para tratar volumes pequenos ou de baixa concentração de soluto, além de ser utilizado para obtenção de dados básicos, como determinação das isotermas, seleção de adsorvente e otimização de parâmetros do processo, como o pH, temperatura, tempo de contato e dosagem (Isiuku, Okonkwo, Emeagwara, 2021; Patel, 2022; Rajandran *et al.*, 2024). Apesar do processo ser simples e de custo inicial baixo (Patel, 2022), é necessária uma maior área de instalação em comparação com o leito fixo (Maia, Soares, Gurgel, 2021).

Para o desenvolvimento de um processo de adsorção em batelada, as isotermas de equilíbrio desempenham um papel fundamental. Na Figura 2.5, estão ilustradas uma isoterma típica e uma linha de operação no processo de adsorção para redução de  $C_0$  até uma concentração final de soluto na fase líquida ( $C_f$ ). A dosagem ( $D$ ) refere-se à massa de adsorvente necessária para se tratar determinado volume de efluente, sendo um parâmetro amplamente utilizado pelo setor industrial.

Figura 2.5 - Representação de uma isoterma e da linha de operação no processo de adsorção em 1 estágio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

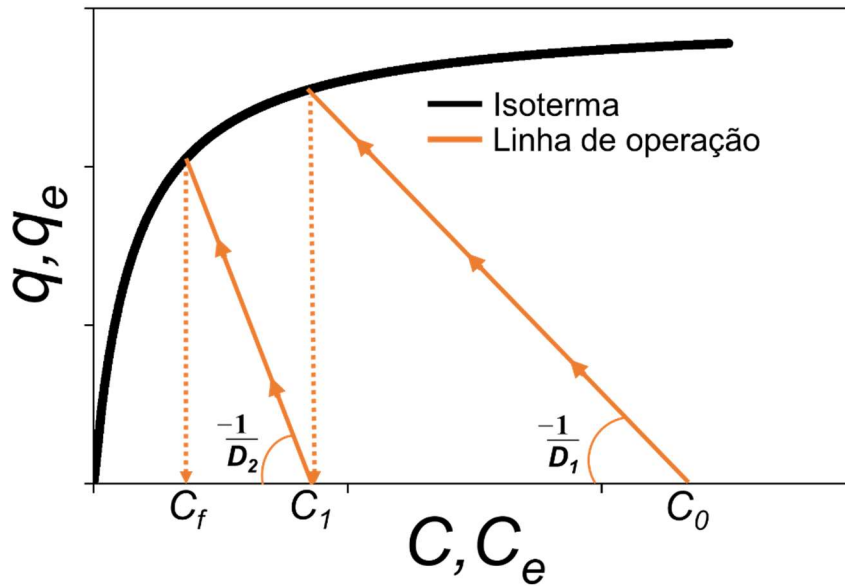
A linha de operação é obtida considerando o balanço de massa do soluto na fase sólida e na fase líquida, como demonstra a Equação 11, onde o coeficiente angular é equivalente a  $-1/D$ . Nota-se que o processo se inicia no ponto  $q = 0$  e  $C = C_0$ . À medida que a adsorção ocorre, a concentração do soluto na solução diminui e se aproxima da concentração de equilíbrio, definida pela intersecção da isoterma com a linha de operação. No final do processo, o valor de  $q$  é o mesmo considerando a linha de operação e a isoterma, permitindo que as duas equações sejam igualadas para calcular a dosagem de adsorvente, como demonstra a Equação 12, onde  $q_{iso,C_f}$  é a concentração dada pela isoterma, em relação a concentração final de soluto na fase líquida.

$$q = -\frac{1}{D}(C - C_0) = -\frac{V}{W}(C - C_0) \quad (11)$$

$$D = \frac{W}{V} = \frac{(C_0 - C_f)}{q_{iso,C_f}} \quad (12)$$

Uma estratégia eficiente para redução do consumo de adsorvente e com baixo custo de adaptação é a utilização do processo em batelada em múltiplos estágios (Ho, Mckay, 1998, 1999; Murphy *et al.*, 2023). Na Figura 2.6 estão ilustradas uma isoterma típica e uma linha de operação no processo de adsorção em 2 estágios para redução da concentração inicial  $C_0$  até  $C_f$ .

Figura 2.6 - Representação de uma isoterma e da linha de operação no processo de adsorção em 2 estágios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

No primeiro estágio, uma massa de adsorvente  $W_1$  é adicionada à solução, e a mistura é agitada até que a concentração  $C_1$  seja atingida. Em seguida, a solução é filtrada para a remoção de  $W_1$ . No segundo estágio, uma nova massa de adsorvente ( $W_2$ ) é adicionada à solução, permitindo que a concentração final seja alcançada.

Ao variar  $C_1$ , é possível obter diversas combinações de  $W_1$  e  $W_2$  que viabilizam a redução da concentração inicial  $C_0$  até  $C_f$ . Aplicando os conceitos de derivada para otimização de processos, é possível calcular o valor de  $C_1$  que minimiza a massa total de adsorvente utilizada no processo de 2 estágios ( $W_{2\text{estágios}}$ ) a partir da Equação 13, onde  $q_{iso,C_1}$  é a concentração dada pela isoterma, em relação a concentração  $C_1$ . Em seguida, calcula-se os valores otimizados de  $W_1$  e  $W_2$  pelas Equações 14 e 15, respectivamente.

$$\frac{dW_{2\text{estágios}}}{dC_1} = \frac{d}{dC_1} [W_1 + W_2] = \frac{d}{dC_1} \left[ \frac{v(C_0 - C_1)}{q_{iso,C_1}} + \frac{v(C_1 - C_f)}{q_{iso,C_f}} \right] = 0 \quad (13)$$

$$W_1 = \frac{V(C_0 - C_1)}{q_{iso,C_1}} \quad (14)$$

$$W_2 = \frac{V(C_1 - C_f)}{q_{iso,C_f}} \quad (15)$$

Em geral, ao otimizar  $W_1$  e  $W_2$ , a linha de operação da adição de  $W_1$  atinge a região de capacidade máxima da isoterma (região horizontal da curva), enquanto a linha de operação da segunda adição atinge a região inclinada da isoterma. Assim,  $W_1$  é utilizado até sua capacidade máxima de adsorção, ou seja, até a saturação, enquanto  $W_2$  é empregado para ajustar a concentração final ao valor desejado. Ao final do processo, a massa  $W_{2estágios}$  é inferior à massa de adsorvente necessária em um processo de adsorção em 1 estágio ( $W_{1estágio}$ ), como demonstrado matematicamente no APÊNDICE B.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O fenol foi escolhido como molécula modelo para a realização dos experimentos. Os adsorventes utilizados foram o carvão ativado atualmente utilizado pela Empresa X (CAX), três carvões ativados comerciais, CalgonCarbon WPX, WPC e WP240, e fuligem do bagaço de cana-de-açúcar (FBC) proveniente da usina Califórnia (Parapuã/SP). O FBC foi previamente peneirado e lavado para remoção de areia e cinzas. A análise da concentração de fenol foi realizada por meio da medição da absorção da solução na região do ultravioleta de 270 nm (Mojoudi *et al.*, 2019), com auxílio de um espectrofotômetro de absorção UV-Vis (SprectraAA200, Amersham Pharmacia Biotech). Os testes de adsorção com o efluente real foram realizados com diferentes efluentes contendo compostos fenólicos, enviados pela Empresa X.

#### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As caracterizações foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (FEQ/UNICAMP).

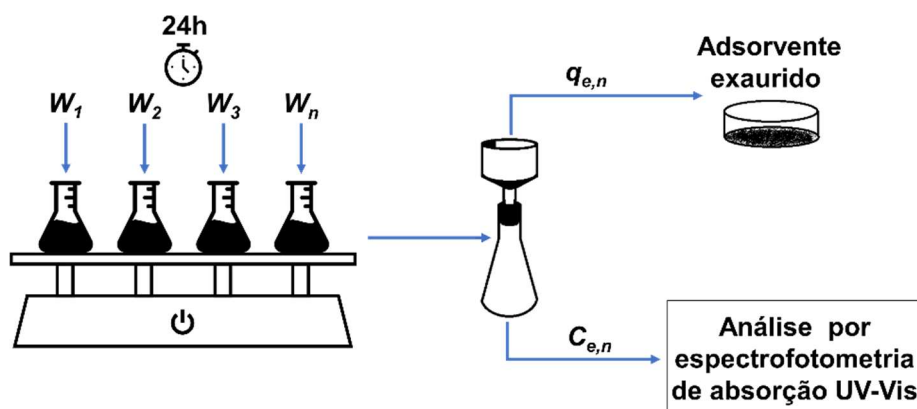
Primeiramente, as amostras foram secas em estufa a vácuo (TE 395, TECNAL) a 90 °C por 18 horas. Em seguida, 0,060 g de adsorvente foram levados ao equipamento para secagem a vácuo a 200 °C, até atingir pressão constante (3  $\mu$ mHg, 6 h). Após o tratamento, os adsorventes foram caracterizados por adsorção-dessorção de  $N_2$  a -196 °C, utilizando um analisador de área superficial por adsorção

química e física (ASAP 2010, Micromeritics). A área superficial específica ( $A_{BET}$ ) foi calculada a partir das isotermas de  $N_2$  utilizando o método Brunauer–Emmett–Teller (BET). O volume de microporos ( $V_{mic}$ ) foi obtido a partir do método T-Plot, enquanto o volume de mesoporos ( $V_{mes}$ ) foi considerado como a soma dos volumes de poros entre 20 e 500 Å, a partir do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio foram obtidas a partir do procedimento experimental ilustrado na Figura 3.1. Neste experimento, diferentes massas de adsorvente foram dispersas em 0,1 L de uma solução contendo fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Os Erlenmeyers contendo as suspensões foram lacrados com parafilme e mantidos sob agitação em shaker, a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 h. Ao final, as suspensões foram filtradas a vácuo, e a fase líquida foi analisada para a determinação da concentração de fenol.

Figura 3.1 - Procedimento experimental para obtenção das isotermas de equilíbrio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

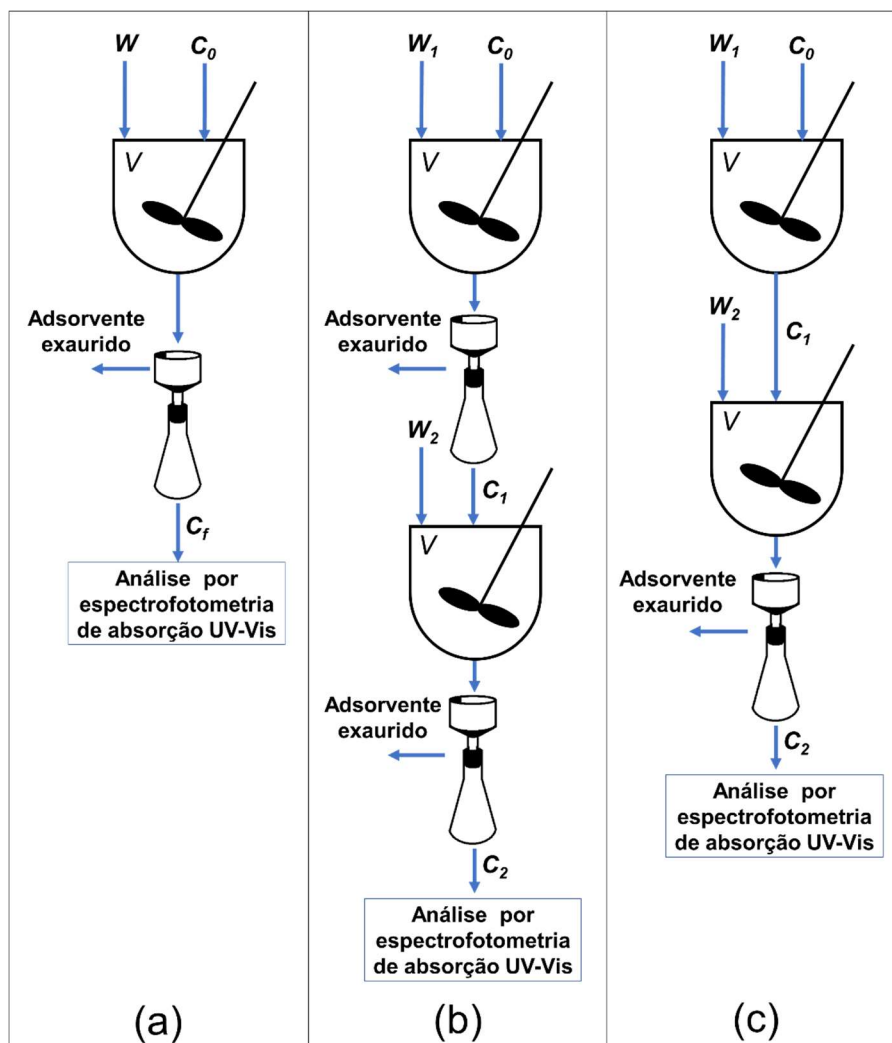
A concentração de fenol na fase sólida foi obtida a partir do balanço de massa para o fenol, utilizando a Equação 1. Os pontos experimentais foram ajustados testando os modelos de isotermas Langmuir e Freundlich, representados pelas Equações 2 e 3, respectivamente. A escolha do melhor carvão ativado comercial (CAC) foi feita a partir das isotermas de 24 h, considerando aquele com a melhor relação entre capacidade de adsorção e afinidade pelo fenol.

Na sequência, foram obtidas as isotermas de processo, cujo procedimento experimental é semelhante ao ilustrado na Figura 3.1. No entanto, neste caso foi

utilizado um agitador mecânico para simular as condições hidrodinâmicas de agitação utilizadas no processo da Empresa X. Neste experimento, foram utilizados 0,2 L de solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol e diferentes massas de adsorvente. As suspensões foram agitadas por 1 h, tempo que corresponde ao utilizado pela Empresa X em seu processo, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tempos menores que 1 h também foram avaliados. Os modelos testados para ajustar os pontos experimentais foram os mesmos mencionados no ajuste das isotermas de equilíbrio.

A Figura 3.2 apresenta esquematicamente os procedimentos experimentais que foram empregados na adsorção em batelada de (a) 1 estágio e 2 estágios (b) com filtração e (c) sem filtração intermediária.

Figura 3.2 - Procedimentos experimentais de adsorção em (a) 1 estágio, 2 estágios (b) com filtração e (c) sem filtração intermediária.

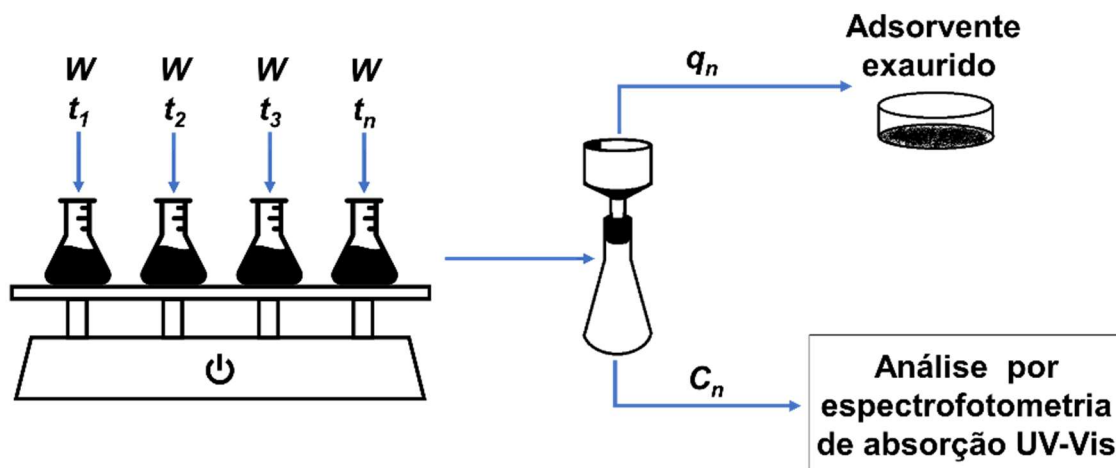


Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos foram realizados sob agitação mecânica, com 0,2 L de solução de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A massa de cada adsorvente foi calculada a partir das isotermas do processo para obter uma concentração final de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . A massa de adsorvente utilizada no processo de 1 estágio foi determinada a partir da Equação 12. Para a determinação da massa a ser utilizada no processo de 2 estágio, primeiramente, foi utilizada a Equação 13 para determinar o valor de  $C_1$  que minimiza a massa total de adsorvente. Em seguida, calculou-se os valores de  $W_1$  e  $W_2$  pelas Equações 14 e 15, respectivamente. Os testes foram realizados em duplicata.

A Figura 3.3 ilustra o procedimento empregado nos estudos da cinética de adsorção e dessorção de fenol para os diferentes adsorventes. Para obter a curva da cinética de adsorção, foram preparados Erlenmeyers contendo 0,1 L de solução de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 0,1 g de massa de adsorvente. Os Erlenmeyers foram deixados sob agitação em shaker por diferentes tempos, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram filtradas a vácuo, e a concentração de fenol na fase líquida foi analisada, enquanto a concentração na fase sólida foi determinada usando a Equação 1.

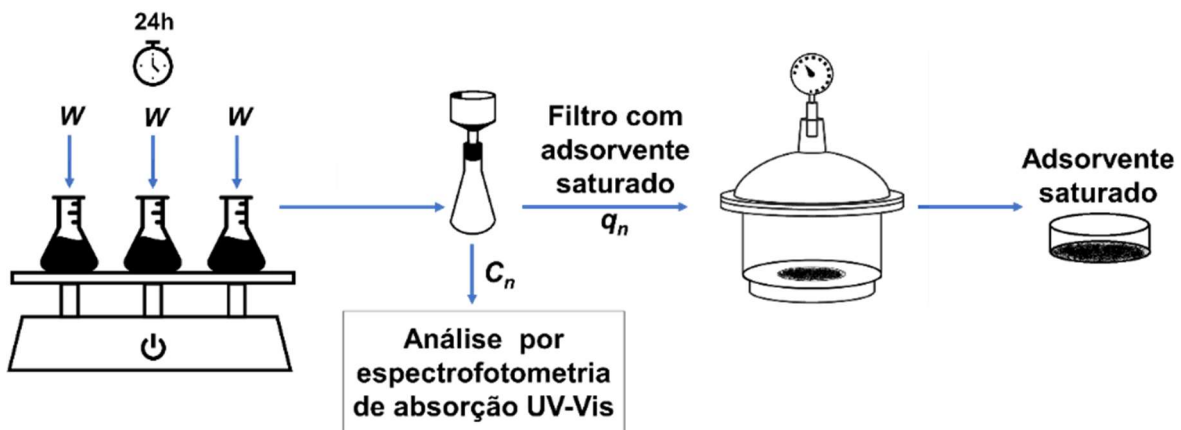
Figura 3.3 - Procedimento experimental para a obtenção das cinéticas de adsorção e dessorção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para obtenção das cinéticas de dessorção e das razões de supersaturação, primeiramente, foi necessário obter o adsorvente saturado com fenol. O procedimento é ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Procedimento experimental para a obtenção do adsorvente saturado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Inicialmente, uma suspensão contendo 0,1 g de adsorvente e 0,1 L de uma solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol foi mantida sob agitação em shaker por 24 h, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após a separação por filtração, analisou-se a concentração de fenol na fase líquida para determinar a concentração de saturação do adsorvente na fase sólida a partir da Equação 1. Os adsorventes CAX, CAC e FBC, saturados e separados por filtração, foram secos em um dessecador a vácuo, a temperatura ambiente. A determinação do tempo de secagem para cada adsorvente foi feita a partir da medição da massa do adsorvente até que esta fosse constante.

Para determinar a cinética de dessorção foi utilizado o mesmo procedimento empregado para a obtenção da cinética de adsorção, no entanto utilizou-se 0,1 L de água destilada ao invés da solução de fenol, e o adsorvente saturado. A partir da análise da concentração da fase líquida, foi calculada a concentração da fase sólida através da Equação 16, onde  $V_w$  é o volume de água e  $q_0$  é a concentração de fenol inicial na fase sólida, neste caso, equivalente a concentração de saturação.

$$q_f = q_0 - \frac{V_w}{W} C_f \quad (16)$$

Para o ajuste das curvas de cinética de adsorção, considerando pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, foram utilizadas as Equações 17 e 18, respectivamente. Para a cinética de dessorção, considerando pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, foram utilizadas as Equações 19 e 20, respectivamente, onde  $k_n$  é a constante da taxa de adsorção/dessorção e  $q_t$  é a concentração de soluto no adsorvente no tempo  $t$  (Moussout *et al.*, 2018; Wu, Tseng, Juang, 2009).

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (17)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (18)$$

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) + q_0 \exp(-k_1 t) \quad (19)$$

$$q_t = \frac{(q_e - q_0) q_e k_2 t + q_0}{1 + (q_e - q_0) k_2 t} \quad (20)$$

### 3.4 ADSORÇÃO UTILIZANDO EFLUENTE REAL

Inicialmente identificou-se o pH natural de dois efluentes com diferentes composições e concentrações de compostos fenólicos totais (Efluente A e Efluente B). Para obter o efluente com diferentes valores de pH, adicionou-se o volume de 1 L do efluente em um béquer. Em seguida, foi adicionada uma quantidade de solução de HCl ou de NaOH para obter diferentes valores de pH. Os testes de adsorção foram realizados de modo análogo aos testes de adsorção de fenol. As dosagens de adsorvente para o Efluente A e Efluente B foram de 1,0 g L<sup>-1</sup> e 1,2 g L<sup>-1</sup>, respectivamente, com temperatura de 25 °C e tempo de contato de 17 h.

Para os testes de adsorção em 1 e 2 estágios, inicialmente foram obtidas as isotermas de adsorção no tempo do processo para o CAX e CAC, utilizando um efluente real contendo 75 mg L<sup>-1</sup> de CFT (Efluente C). Em seguida, calculou-se as massas de CA's para tratar o efluente até a concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>, considerando o processo de 2 estágios. A mesma dosagem foi utilizada no processo de 1 estágio. Os procedimentos e os cálculos foram realizados de modo idêntico aos empregados para as soluções de fenol. A fase líquida foi então analisada pela Empresa X para a determinação dos CFT, segundo a metodologia interna da empresa.

### 3.5 ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica, comparando os adsorventes CAX e WPC nos processos de adsorção de CFT para 1 e 2 estágios, foi realizada considerando um volume de Efluente C próximo ao que a Empresa X processa por batelada, no caso, 50 m<sup>3</sup>. Inicialmente, calculou-se a massa de adsorvente necessária para 1 e 2 estágios, a fim de atingir a concentração final de 5 mg L<sup>-1</sup>, a partir de valores de concentrações iniciais de 20 a 100 mg L<sup>-1</sup>, considerando as isotermas do tempo ótimo do processo.

O cálculo do custo total por batelada ( $CT_{total}$ ) foi realizado utilizando a Equação 21, onde  $W_{total}$  é a massa total de adsorvente utilizada no processo,  $CT_{ads}$  é o custo do adsorvente,  $CT_{atr}$  é o custo do aterro de classe especial,  $P_a$  é a potência do agitador,  $t_p$  é o tempo total do processo, e  $CT_{energia}$  é o custo da energia elétrica.

$$CT_{total} = W_{total}(CT_{ads} + CT_{atr}) + P_a t_p CT_{energia} \quad (21)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

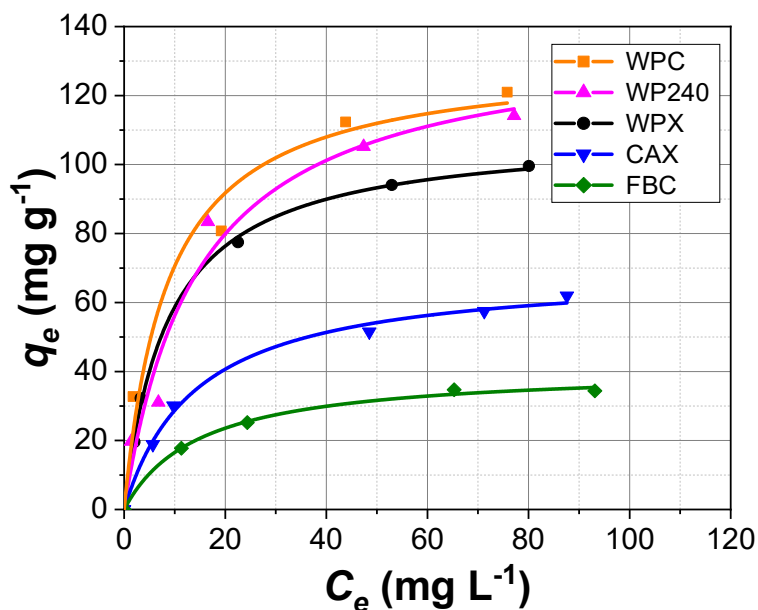
### 4.1 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A Figura 4.1 apresenta as isotermas de equilíbrio termodinâmico para os adsorventes WPC, WP240, WPX, CAX e FBC, considerando a solução de fenol. As linhas representam o modelo de Langmuir, que foi aquele que melhor se ajustou aos pontos experimentais. Os parâmetros do modelo são mostrados na Tabela 4.1.

Nota-se que o WPC e o WP240 possuem a maior capacidade máxima de adsorção de fenol, sendo ambos potenciais adsorventes que poderiam ser utilizados no processo. Apesar do WPC apresentar uma capacidade ligeiramente menor que o WP240, a sua afinidade é aproximadamente 70% maior. Além disso, para concentrações menores que  $80 \text{ mg L}^{-1}$ , o WPC apresenta maior capacidade. Assim, para a continuidade dos experimentos de adsorção, o WPC foi selecionado como o carvão comercial, uma vez que mostrou ser o adsorvente com potencial para promover uma maior redução da massa de adsorvente necessária.

O CAX e o FBC apresentam baixa afinidade e capacidade, comparados aos carvões da Calgon. No entanto, são adsorventes com custo menor, sendo o preço do CAX 6,3 vezes menor do que o preço do WPC, enquanto o FBC não possui custo de venda, apenas o custo de transporte e pré-tratamento. Assim, a utilização do CAX e do FBC poderia ser economicamente atrativa. Contudo, é esperado a utilização de uma grande quantidade de CAX ou FBC, o que impacta no custo com transporte e aterro do adsorvente exaurido, o que pode refletir um impacto relevante no custo total do processo.

Figura 4.1 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de fenol para os diferentes adsorventes. Condições experimentais:  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , .



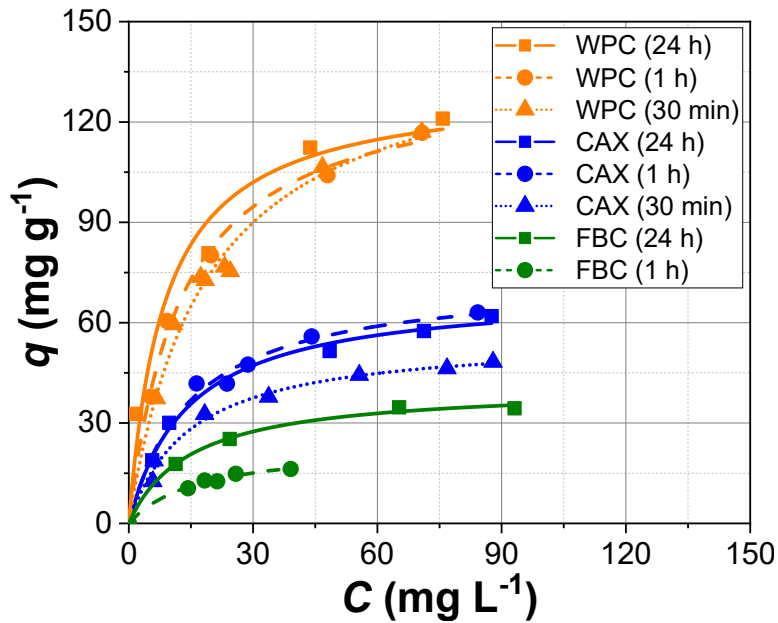
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.1 - Parâmetros de ajuste para as isotermas de equilíbrio.

Adsorvente	Parâmetros da isoterma de Langmuir	$R^2$
WPC	$q_{max} = 131,2 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,1162 \text{ L mg}^{-1}$	0,973
WP240	$q_{max} = 138,1 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0686 \text{ L mg}^{-1}$	0,965
WPX	$q_{max} = 109,4 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,1156 \text{ L mg}^{-1}$	0,999
CAX	$q_{max} = 69,61 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0702 \text{ L mg}^{-1}$	0,994
FBC	$q_{max} = 40,99 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0676 \text{ L mg}^{-1}$	0,996

A Figura 4.2 apresenta as isotermas de equilíbrio termodinâmico (24 h) e as isotermas considerando diferentes tempos de processo para o WPC, CAX e FBC. Novamente, as linhas representam o modelo de Langmuir, que foi aquele que melhor se ajustou aos pontos experimentais. Os parâmetros do modelo são mostrados na Tabela 4.2.

Figura 4.2 - Isotermas de equilíbrio e para diferentes tempos de processo para os adsorventes WPC, CAX e FBC. Condições experimentais:  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.2 - Parâmetros de ajuste das isotermas considerando os tempos de processo utilizando os adsorventes WPC, CAX e FBC.

Adsorvente (tempo de processo)	Parâmetros	R <sup>2</sup>
WPC (24 h)	$q_{max} = 131,2 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,1162 \text{ L mg}^{-1}$	0,973
WPC (1 h)	$q_{max} = 134,7 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0789 \text{ L mg}^{-1}$	0,995
WPC (30 min)	$q_{max} = 146,4 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0531 \text{ L mg}^{-1}$	0,985
CAX (24 h)	$q_{max} = 69,61 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0702 \text{ L mg}^{-1}$	0,994
CAX (1 h)	$q_{max} = 73,62 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0671 \text{ L mg}^{-1}$	0,987
CAX (30 min)	$q_{max} = 55,76 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0685 \text{ L mg}^{-1}$	0,989
FBC (24 h)	$q_{max} = 40,99 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0676 \text{ L mg}^{-1}$	0,996
FBC (1 h)	$q_{max} = 23,53 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0595 \text{ L mg}^{-1}$	0,991

As isotermas obtidas considerando os diferentes tempos de processo apresentaram valores de  $q$  menores do que aqueles observados para as isotermas de equilíbrio, o que demanda uma quantidade maior de adsorvente. No entanto, também deve-se considerar que a condução do processo até a concentração de equilíbrio pode inviabilizá-lo, caso o tempo para atingi-lo seja excessivamente longo.

No caso em questão, ao se comparar as isotermas para o WPC, é possível observar que as curvas de 1 h e de 30 min ficaram muito próximas da curva de equilíbrio, o que demonstra que tempos menores podem ser utilizados sem impacto significativo no aumento da massa de adsorvente a ser utilizada. Assim, visando um processo com menor tempo possível de adsorção, com massa de adsorvente otimizada e que garanta que o grau de remoção seja atingido com uma certa margem de segurança, optou-se por utilizar o tempo de 30 min para o WPC.

Ao analisar as isotermas para o CAX, verifica-se que a curva para 30 min ficou distante da curva de equilíbrio. No entanto, a curva para 1 h de processo ficou próxima à isoterma de equilíbrio, indicando que esse tempo já é suficiente para se atingir a concentração de equilíbrio para o adsorvente.

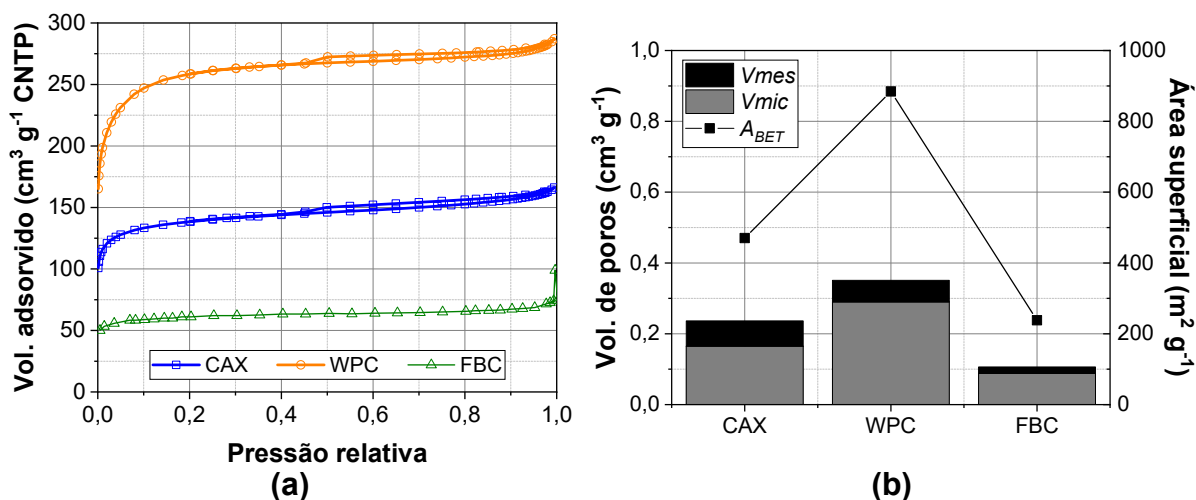
Por fim, devido ao limite de 2 h requerido pela empresa, foi definido o tempo de processo de 1 h para o FBC, mesmo que a curva para esse tempo tenha ficado distante da curva de equilíbrio.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES PROMISSORES

A Figura 4.3 apresenta a (a) isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  e a (b) distribuição do volume de poros e a área superficial para o CAX, WPC e FBC.

Nota-se que as isotermas dos adsorventes são descritas pela curva Tipo I da classificação das isotermas pela IUPAC, característica de materiais microporosos. Além disso, as isotermas para o CAX e WPC apresentaram uma região pequena de histerese, característica de materiais com um volume pequeno de mesoporos. Assim, os três adsorventes são predominantemente microporosos, sendo o CAX e WPC com uma região de mesoporos maior que o FBC, como também demonstra a Figura 4.3b. Além disso, as Figura 4.3a e 4.3b mostram que o WPC tem a maior área superficial ( $884 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), seguido pelo CAX ( $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e FBC ( $238 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Figura 4.3 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuição de tamanho de poro e área superficial para o CAX, WPC e FBC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3 ADSORÇÃO EM UM E DOIS ESTÁGIOS

Uma vez definidos os materiais mais promissores e os tempos de processo, iniciou-se então o estudo do processo de adsorção em 1 e 2 estágios, com e sem filtração intermediária. O estudo da viabilidade do processo sem filtração intermediária é importante, pois a possibilidade de eliminar uma etapa de filtração entre os dois estágios levaria a uma economia de custos e, principalmente, a uma redução do tempo de processo, mantendo a redução da quantidade de adsorvente típica dos processos de 2 estágios.

A Tabela 4.3 contém as dosagens calculadas a partir das isotermas do processo considerando 1 e 2 estágios, para atingir a concentração final de 20 mg L<sup>-1</sup> de fenol a partir da concentração inicial de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 4.3 - Dosagens utilizadas nos processos de adsorção em 1 e 2 estágios para reduzir a concentração de fenol de 100 mg L<sup>-1</sup> para 20 mg L<sup>-1</sup>.

Adsorvente	Dosagem (g L <sup>-1</sup> )		%Redução da dosagem
	1 estágio	2 estágios	
WPC	1,06	0,86	18,9
CAX	1,90	1,59	16,3
FBC	6,26	5,17	17,4

Nota-se pela Tabela 4.3 que as porcentagens de redução de dosagem para os adsorventes são, em média, de 17,5%. Ao avaliar o impacto dos parâmetros do modelo de Langmuir na redução da dosagem, observou-se que o parâmetro  $b$  é o único que influencia. Considerando que os valores de  $b$  para os adsorventes tiveram valores próximos (aproximadamente  $0,06 \text{ L mg}^{-1}$ ), isso explicaria o resultado da redução das dosagens ser relativamente próximas. A economia de 17% na dosagem de adsorvente ao se utilizar o processo de 2 estágios, considerando uma empresa que trata grandes volumes de efluente, poderia impactar positivamente na redução de custos, além de reduzir o impacto ambiental devido à menor necessidade de utilização de aterros sanitários para disposição final do adsorvente exaurido.

A Tabela 4.4 apresenta a concentração final e a dosagem de adsorvente utilizada no processo de 2 estágios para cada adsorvente, considerando atingir a concentração final de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de fenol, a partir de  $C_0$  igual  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . A mesma dosagem foi utilizada no processo de 1 estágio para avaliar a concentração final que seria obtida.

Tabela 4.4 - Concentração final de fenol obtida nos processos de adsorção em 1 e 2 estágios, com e sem filtração intermediária, para cada adsorvente. Condições experimentais:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 0,2 \text{ L}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ .

Adsorvente ( $t_e$ )	Dosagem ( $\text{g L}^{-1}$ )	Concentração Final ( $\text{mg L}^{-1}$ )		
		2 estágios com filtração	2 estágios sem filtração	1 estágio
CAX (1 h)	1,59	$20,6 \pm 0,7$	$26,0 \pm 0,4$	26,0
WPC (30 min)	0,86	$20,4 \pm 0,8$	$23,0 \pm 0,3$	26,5
FBC (1 h)	5,17	$19,7 \pm 3,0$	$21,8 \pm 1,7$	26,1

Nota:  $t_e$  corresponde ao tempo de cada estágio.

Na Tabela 4.4 observa-se que, com a utilização do processo de 2 estágios com filtração, foi possível atingir o nível de concentração de fenol estabelecido, próximo de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , demonstrando que a metodologia proposta para redução da quantidade de adsorvente usando 2 estágios com filtração é factível. Contudo, a adição de uma operação de filtração entre os estágios adiciona um custo e aumenta o tempo de

processo e, por essa razão, avaliou-se qual seria a concentração final obtida ao utilizar os 2 estágios sem o processo de filtração.

Os resultados para a adsorção em 2 estágios sem filtração foram distintos entre os adsorventes, sendo o FBC o que apresentou a concentração final mais próxima de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , e o CAX o resultado mais distante do objetivo. No caso do adsorvente CAX, constatou-se que ao utilizar a mesma dosagem de  $1,59 \text{ g L}^{-1}$  nos processos de adsorção de 1 estágio e 2 estágios sem filtração, obteve-se exatamente uma concentração final de  $26 \text{ mg L}^{-1}$ . Portanto, o processo de 2 estágios sem filtração seria equivalente ao processo de 1 estágio, considerando o CAX. Vale ressaltar que essa análise é válida apenas para soluções de fenol e água, visto que a presença de outros solventes e solutos poderiam alterar o comportamento do processo de adsorção. Observou-se que para o processo utilizando o WPC em 2 estágios sem filtração, houve um resultado parcialmente negativo, visto que o valor de  $23,0 \text{ mg L}^{-1}$  é maior que a concentração final considerando o processo de 2 estágios com filtração. Entretanto, é menor que a  $C_f$  do processo de 1 estágio, demonstrando que haveria uma economia de adsorvente ao utilizar o processo sem filtração intermediária. Já para o FBC, a concentração final utilizando o processo de 2 estágios sem filtração apresentou uma concentração igual ao processo de 2 estágios com filtração, considerando a  $C_f$  e o desvio padrão. Assim, seria possível utilizar o processo de 2 estágios eliminando a etapa de filtração intermediária.

Para avaliar o motivo pelo qual a concentração final utilizando o processo de 2 estágios sem filtração ficou próxima à do processo de 1 estágio para o CAX, próxima à de 2 estágios com filtração para o FBC e intermediária para o WPC, foram elaboradas duas hipóteses de como  $W_1$  e  $W_2$  se comportam durante o processo de adsorção em 2 estágios sem filtração.

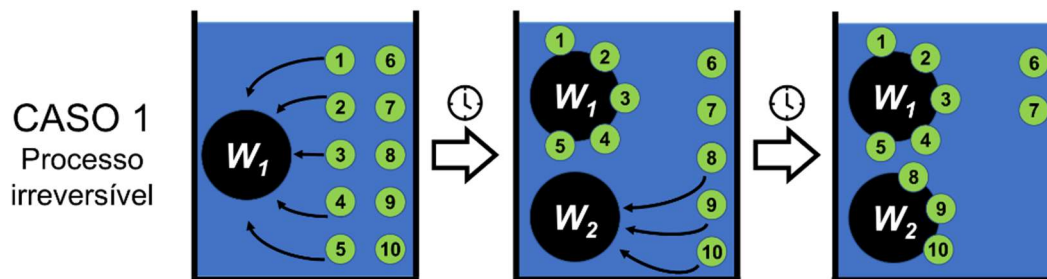
No 1º estágio do processo ocorre a adição de  $W_1$  à solução, e a adsorção de fenol ocorre até a concentração na solução estar em equilíbrio com  $W_1$ . No 2º estágio, com a adição de  $W_2$  à solução, essa massa de adsorvente irá adsorver as moléculas de fenol, fazendo a concentração da solução diminuir e, conseqüentemente, alterando as condições do estado de equilíbrio em que  $W_1$  se encontrava.

A primeira hipótese formulada é que a alteração do estado de equilíbrio de  $W_1$ , devido à adição de  $W_2$ , pode se separada em três casos. Para exemplificar a situação, foi considerado o volume de 1 L de solução com concentração inicial de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de

soluto, e  $W_1$  e  $W_2$  são iguais e equivalentes a 1 g de adsorvente cada. Com a adição de  $W_1$ , este adsorve 5 mg de soluto, e a solução fica com 5 mg. Com a adição de  $W_2$ , o equilíbrio é alterado.

**CASO 1 (processo irreversível):**  $W_1$  não desorve o soluto. Nesse caso, após a adição da segunda massa de adsorvente,  $W_1$  permanece com 5 mg de soluto e se encontra em estado de supersaturação, pois está com uma concentração acima do equilíbrio. Por outro lado,  $W_2$  está em equilíbrio com  $C_f$ . Este seria o caso ideal, em que se obtém um resultado idêntico ao processo de 2 estágios com filtração intermediária, bem como o resultado apresentado pelo FBC. O CASO 1 é representado pela Figura 4.4.

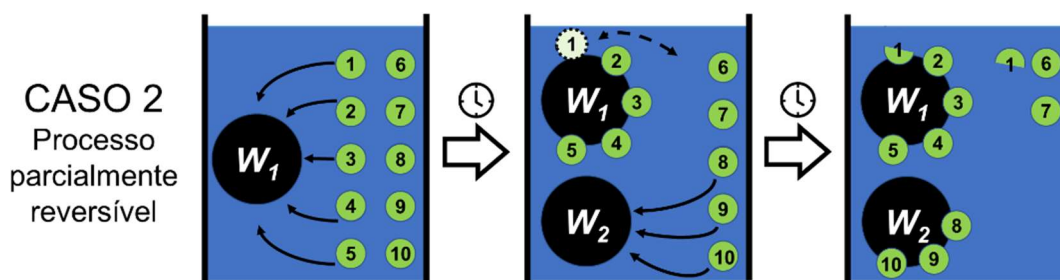
Figura 4.4 - Representação do CASO 1 da Hipótese 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**CASO 2 (processo parcialmente reversível):**  $W_1$  desorve apenas 0,5 mg de soluto e apresenta uma concentração acima do valor de equilíbrio, ou seja, está em um estado supersaturado, porém menor que o CASO 1. Ao final,  $W_1$  está acima do equilíbrio, e  $W_2$  está em equilíbrio com  $C_f$ . Assim, a concentração final apresenta um valor intermediário entre o processo de 1 estágio e 2 estágios com filtração, resultado apresentado pelo WPC. O CASO 2 é representado pela Figura 4.5.

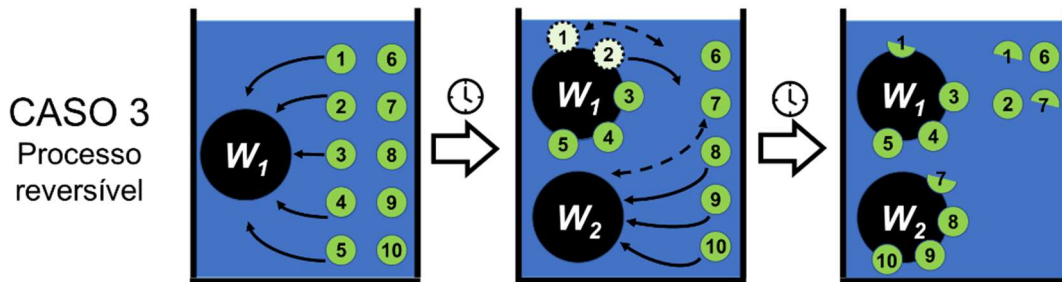
Figura 4.5 - Representação do CASO 2 da Hipótese 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**CASO 3 (processo reversível):**  $W_1$  dessorve 1,5 mg de soluto, suficiente para ficar em equilíbrio com  $C_f$ , segundo a isoterma. Ao final,  $W_1$  e  $W_2$  estão em equilíbrio com  $C_f$ . Dessa maneira, o processo de 2 estágios sem filtração será ineficiente, pois terá o mesmo resultado que o processo de 1 estágio, resultado semelhante ao observado para o CAX. O CASO 3 é representado pela Figura 4.6.

Figura 4.6 - Representação do CASO 3 da Hipótese 1.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Hipótese 1, o que definiria a viabilidade do processo de 2 estágios sem filtração, seria o quanto de soluto  $W_1$  dessorve ao adicionar a segunda massa de adsorvente.

Na segunda hipótese, considera-se que o processo é reversível, no entanto, como o tempo do processo é menor que o tempo de equilíbrio, adsorventes com diferentes cinéticas de dessorção apresentariam diferentes eficiências no processo de 2 estágio sem filtração intermediária. Essa hipótese também pode ser separada em três casos.

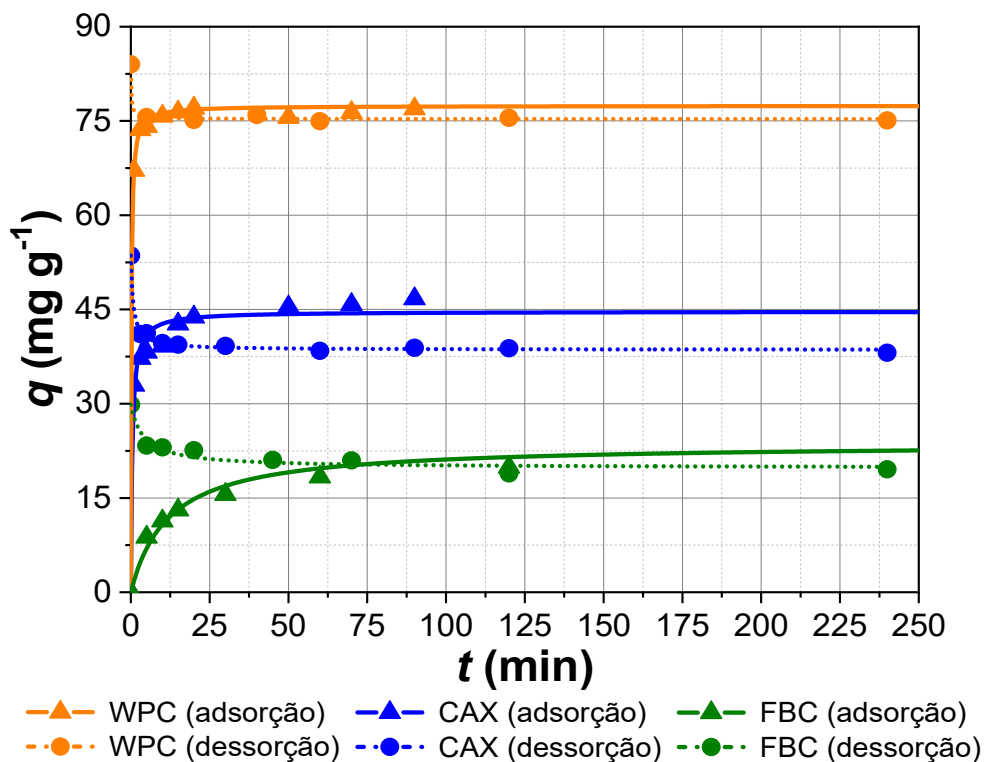
**CASO 1 (dessorção lenta.):** Nesse caso, após a adição da segunda massa de adsorvente,  $W_1$  permanece com a concentração inicial de soluto, pois o tempo do processo não é suficiente para  $W_1$  dessorver. Desse modo,  $W_1$  se encontra em estado de supersaturação. Por outro lado,  $W_2$  está em equilíbrio com  $C_f$ . Este seria o caso ideal, em que se obtém um resultado idêntico ao processo de 2 estágios com filtração intermediária, bem como o resultado apresentado pelo FBC.

**CASO 2 (dessorção moderada):** durante o tempo do processo  $W_1$  dessorve, mas ao final está em um estado supersaturado, porém menor que o CASO 1. Ao final,  $W_1$  está acima do equilíbrio, e  $W_2$  está em equilíbrio com  $C_f$ . Assim, a concentração final apresenta um valor intermediário entre o processo de 1 estágio e 2 estágios com filtração, resultado apresentado pelo WPC.

**CASO 3 (dessorção rápida):** durante o tempo do processo  $W_1$  desdorra o suficiente para ficar em equilíbrio com  $C_f$ , segundo a isoterma. Ao final,  $W_1$  e  $W_2$  estão em equilíbrio com  $C_f$ . Dessa maneira, o processo de 2 estágios sem filtração será ineficiente, pois terá o mesmo resultado que o processo de 1 estágio, resultado semelhante ao observado para o CAX.

A verificação da Hipótese 2 foi feita a partir das curvas de cinética de adsorção e dessorção para os adsorventes CAX, WPC e FBC, mostradas na Figura 4.7. As linhas representam o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que foi o que melhor se ajustou aos pontos experimentais. Na Tabela 4.5 são apresentados os parâmetros do modelo.

Figura 4.7 - Cinéticas de adsorção e dessorção de fenol usando WPC, CAX e FBC. Condições experimentais:  $C_{0,adsorção} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $V = 0,1 \text{ L}$ ,  $W = 0,1 \text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.5 - Parâmetros de ajuste para as cinéticas de adsorção e dessorção.

Adsorvente	Parâmetros	R <sup>2</sup>
CAX (adsorção)	$q_e = 44,67 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,0486 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,976
CAX (dessorção)	$q_e = 38,58 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = -0,0876 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,993
WPC (adsorção)	$q_e = 77,42 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,0817 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,996
WPC (dessorção)	$q_e = 75,30 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = -0,617 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,989
FBC (adsorção)	$q_e = 23,65 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = 0,0035 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,951
FBC (dessorção)	$q_e = 19,80 \text{ mg g}^{-1}$ $k_2 = -0,0244 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,934

Observa-se que as cinéticas de adsorção utilizando os carvões ativados WPC e CAX foram inicialmente muito rápidas, sendo que após 1 minuto, atingiu-se 61% e 82% da capacidade máxima desses carvões ativados, respectivamente. Já a cinética de adsorção do FBC pode ser considerada lenta, pois após 1 h, somente 56% de sua capacidade máxima havia sido atingida. As cinéticas de dessorção dos adsorventes são rápidas, sendo que antes do tempo do processo para cada adsorvente, a variação de  $q$  é de aproximadamente zero. Além disso, o valor de  $k_2$  para a cinética de dessorção foi maior que os valores das constantes cinéticas de adsorção, indicando que a cinética de dessorção é mais rápida do que a de adsorção. Assim, os resultados contrariam a Hipótese 2, pois os três adsorventes apresentaram o mesmo comportamento em relação as cinéticas de adsorção e dessorção, não sendo possível correlacionar com a eficiência do processo de 2 estágios sem filtração.

Para avaliar a Hipótese 1, utilizou-se os dados dos testes de dessorção e da isoterma do processo. No processo de dessorção de fenol, o adsorvente já contendo fenol, com concentração inicial  $q_0$ , ao ser adicionado à água, inicia o processo de transferência de massa do fenol contido na fase sólida para a fase líquida. Considerando que o processo de adsorção é reversível (CASO 3), o adsorvente irá dessorver fenol até atingir a concentração de equilíbrio, determinada pela isoterma do processo. Ao final, a concentração de soluto no sólido é igual à concentração dada pela isoterma do processo ( $q/q_p=1$ ). Caso o processo seja irreversível (CASO 1), ao

final do processo os adsorventes apresentariam uma concentração maior que a definida pela isoterma ( $q_f/q_P > 1$ ).

A Tabela 4.6 apresenta as razões de supersaturação do adsorvente ao final do processo de dessorção. Apresenta-se também os CASOS 1, 2 ou 3 de acordo com a Hipótese 1, e informações sobre a reversibilidade do processo para os adsorventes.

Tabela 4.6 - Razões de supersaturação e reversibilidade do processo de dessorção de acordo com o tempo de processo para cada adsorvente.

Adsorvente	$q_f/q_P$	CASO	Processo
CAX	1,06	3	Altamente reversível
WPC	1,63	2	Parcialmente reversível
FBC	2,42	1	Altamente irreversível

Pela Tabela 4.6, o valor de  $q_f/q_P$  do CAX ficou muito próximo de 1,0, ou seja, a concentração final ficou próxima ao valor dado pela isoterma. Dessa maneira, sua aplicação no processo de 2 estágios sem filtração não apresentaria uma vantagem econômica e operacional ao substituir o processo de 1 estágio. O valor de  $q_f/q_P$  para o WPC ficou 60% acima do valor de equilíbrio, indicando que não houve uma dessorção completa do fenol para se atingir o equilíbrio. Assim, a aplicação no processo de 2 estágios sem filtração irá resultar em uma redução de dosagem comparado ao processo de 1 estágio. Por fim, para o FBC, a quantidade de fenol dessorvida em 1 h foi 140% acima daquela prevista pelo equilíbrio. Desse modo, é esperado que a aplicação deste adsorvente no processo de 2 estágios sem filtração, resulte em uma redução de dosagem parecida com aquela obtida no processo com a filtração intermediária.

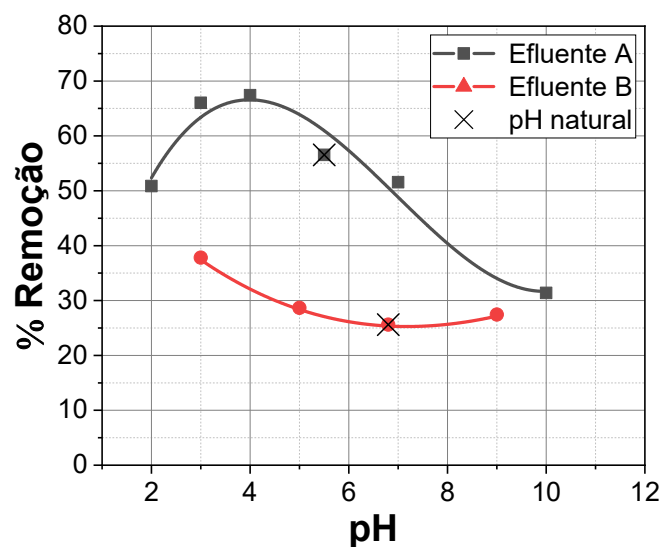
Ao comparar esses resultados com os resultados obtidos nos testes de adsorção em 1 e 2 estágios (Tabela 4.4), é possível fazer a correlação de que adsorventes que dessorvem o suficiente para apresentar valores de  $q_f$  mais próximos de  $q_P$ , não apresentam vantagens quando utilizados em 2 estágios sem filtração. Por outro lado, adsorventes que dessorvem pouco e ficam mais distantes do valor de  $q_P$ , apresentam potencial para serem utilizados em um processo de 2 estágios sem filtração. Assim, verifica-se que a primeira hipótese proposta seria adequada para

explicar o porquê dos adsorventes apresentarem resultados distintos no processo de 2 estágios sem filtração.

#### 4.4 ADSORÇÃO UTILIZANDO EFLUENTE REAL

Para os experimentos da influência do pH na adsorção de compostos fenólicos, foram tratados 2 efluentes distintos utilizando as dosagens de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  e  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  para os efluentes A e B, respectivamente. O adsorvente utilizado foi o carvão ativado utilizado pela Empresa X. O Efluente A possui concentração inicial de  $29,0 \text{ mg L}^{-1}$  e pH de 5,5, já para o Efluente B, a concentração inicial e o pH foi de  $164 \text{ mg L}^{-1}$  e 6,8, respectivamente. A Figura 4.8 apresenta a influência do pH na remoção dos compostos fenólicos totais presentes nos Efluentes A e B, utilizando o CAX.

Figura 4.8 - Influência do pH na adsorção de compostos fenólicos totais. Condições experimentais:  $t = 17 \text{ h}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

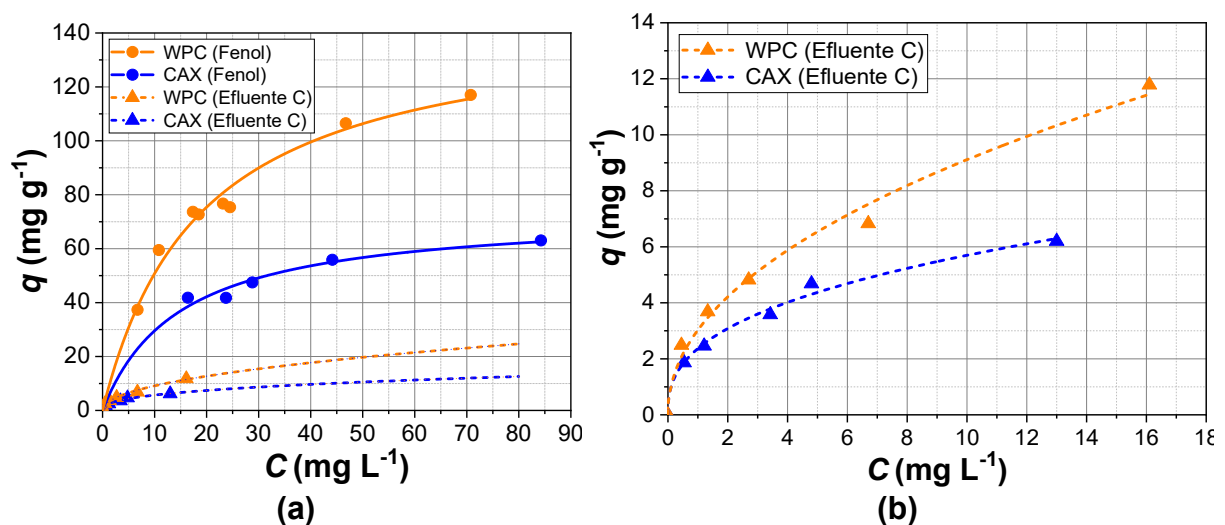
Nota-se que as curvas apresentam comportamentos distintos, o que está associado à composição dos compostos fenólicos dos efluentes também serem distintos. Para o Efluente A, o pH de máxima adsorção foi 4, resultando em aumento de %Remoção de 11%, comparado ao pH natural. Já para o Efluente B, o pH ótimo é menor que 3, o que resultou em um aumento de %Remoção de 12%. Seria necessário realizar testes de influência do pH com outros efluentes recebidos pela Empresa X para validar se o pH entre 3 e 4 contribui significativamente para reduzir

a quantidade de adsorvente. Além disso, também deve ser avaliada a compatibilidade do meio com o material do tanque de adsorção, visto que meios com pH próximos de 3 apresentam corrosão severa em aços carbono, material comum de tanques de adsorção (Al-zubidy, Hummza, 2014; Klok, Ponte, Ferreira, 2016). Vale ressaltar que também deve ser avaliado o impacto da mudança de pH no processo e o acréscimo de uma etapa de neutralização, visto que o pH de efluentes industriais devem estar entre 5 e 9 antes de serem descartados (CONAMA, 2011).

Para os experimentos de adsorção em batelada de 1 e 2 estágios usando efluente real, foram considerados apenas os carvões ativados comerciais, sendo o CAX, já utilizado pela empresa, e o WPC, como uma proposta de um novo carvão ativado para o processo.

Com a finalidade de validar as estratégias propostas anteriormente, foram realizados experimentos de adsorção com o Efluente C contendo  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de compostos fenólicos totais, fornecido pela Empresa X. A Figura 4.9a apresenta as isotermas de processo para a adsorção de fenol e CFT presentes nos efluentes simulados e real, respectivamente. Já a Figura 4.9b apresenta a isoterma para efluente real de forma ampliada, empregando os adsorventes CAX (1 h) e WPC (30 min). As linhas representam os modelos que melhor se ajustaram aos pontos experimentais, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 4.7.

Figura 4.9 - (a) Isotermas de processo para a adsorção de fenol e CFT, e (b) isoterma de processo ampliada para a adsorção de CFT, utilizando os adsorventes CAX e WPC. Condições experimentais:  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4.7 - Parâmetros de ajuste das isotermas considerando os tempos de processo, utilizando o efluente real e os adsorventes CAX e WPC.

Adsorvente (Adsorbato)	Ajuste	Equação	Parâmetros	R <sup>2</sup>
WPC (Fenol)	Langmuir	$q = \frac{q_{max}bC}{1 + bC}$	$q_{max} = 146,4 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0531 \text{ L mg}^{-1}$	0,985
WPC (Efluente C)	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	$k_F = 3,025 \text{ mg}^{1-(1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ $n = 2,088$	0,988
CAX (Fenol)	Langmuir	$q = \frac{q_{max}bC}{1 + bC}$	$q_{max} = 73,62 \text{ mg g}^{-1}$ $b = 0,0671 \text{ L mg}^{-1}$	0,987
CAX (Efluente C)	Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	$k_F = 2,367 \text{ mg}^{1-(1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$ $n = 2,622$	0,990

Pela Figura 4.9a, observa-se que ao utilizar o efluente real, a capacidade de adsorção reduz drasticamente quando comparada à adsorção de fenol, o que pode ser explicado pela presença de diferentes solutos no efluente real e que competem pelos sítios de adsorção dos CA's. A Figura 4.9b mostra que o WPC apresenta uma capacidade maior que o CAX, apesar do tempo de processo ser metade em relação ao CAX. No entanto, as curvas praticamente se sobrepõem em concentrações baixas.

A partir das isotermas do processo foram calculadas as dosagens necessárias para tratar o efluente real, considerando uma concentração final de 5 mg L<sup>-1</sup> e processo em batelada com 2 estágios. A Tabela 4.8 apresenta a concentração final e a dosagem de adsorvente para o processo de 2 estágios, considerando cada adsorvente. A mesma dosagem foi utilizada no processo de 1 estágio para avaliar a concentração final que seria obtida.

Tabela 4.8 - Concentração final de CFT obtida nos processos de adsorção em 1 e 2 estágios, com e sem filtração intermediária, para cada adsorvente. Condições experimentais:  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V = 0,2 \text{ L}$ ,  $C_0 = 75 \text{ mg L}^{-1}$ .

Adsorvente ( $t_e$ )	Dosagem (g L <sup>-1</sup> )	Concentração Final (mg L <sup>-1</sup> )		
		2 estágios com filtração	2 estágios sem filtração	1 estágio
CAX (1 h)	10,8	5,02	7,78 ± 0,48	11,1
WPC (30 min)	6,58	4,87	12,0 ± 1,7	11,3

A partir das dosagens calculadas, foi possível atingir a  $C_f$  de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  utilizando o processo de 2 estágios com filtração para ambos os carvões. No entanto, o processo de 2 estágios sem filtração apresentou resultados distintos entre os carvões. Para o CAX a concentração final apresentou valores que se situam entre aqueles obtidos empregando o processo de 1 e 2 estágios com filtração, indicando que o CASO 2 (Figura 4.5) se aplica. É possível utilizar este carvão no processo sem a filtração intermediária, porém, devido à necessidade de uma dosagem maior, seria necessária uma análise econômica para validar a aplicação deste processo. Já para o WPC, a concentração final do processo de 2 estágios sem filtração foi equivalente ao processo de 1 estágio, indicando resultado semelhante ao CASO 3 (Figura 4.6) Assim, sua utilização sem a filtração intermediária seria inviável, sendo então recomendado o processo com filtração ou o de 1 estágio.

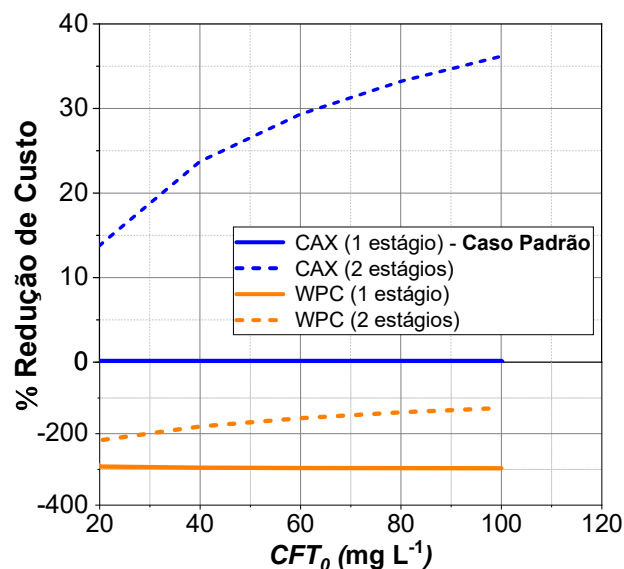
Os resultados de adsorção de fenol em 2 estágios sem filtração (Tabela 4.4), apresentados anteriormente, demonstraram que o CAX não apresentou um bom resultado, enquanto o WPC apresentou um resultado parcialmente positivo. Já para a adsorção de CFT (Tabela 4.8), os resultados foram diferentes, pois o CAX apresentou uma economia de adsorvente, enquanto o WPC apresentou performance de adsorção equivalente à observada no processo de 1 estágio. Isso demonstra que para que o processo de 2 estágios sem filtração seja viável, tanto o adsorvente quanto o adsorbato devem ser considerados. Considerando uma empresa que trata efluentes com diferentes composições de compostos fenólicos, seria inviável a utilização de 2 estágios sem a filtração intermediária, pois seria necessário realizar testes em laboratórios para cada efluente com o intuito de avaliar o processo de 2 estágios sem filtração. Por outro lado, uma empresa que utiliza o processo de adsorção em processo, cuja composição não varia significativamente, pode-se realizar estudos para identificar um adsorvente que viabilize a utilização do processo sem a filtração intermediária.

#### 4.5 ANÁLISE ECONÔMICA

Após os experimentos de adsorção em 1 e 2 estágios, realizou-se uma análise para comparar a viabilidade econômica do processo, levando em consideração o custo do adsorvente, de energia elétrica e do aterro de resíduos sólidos.

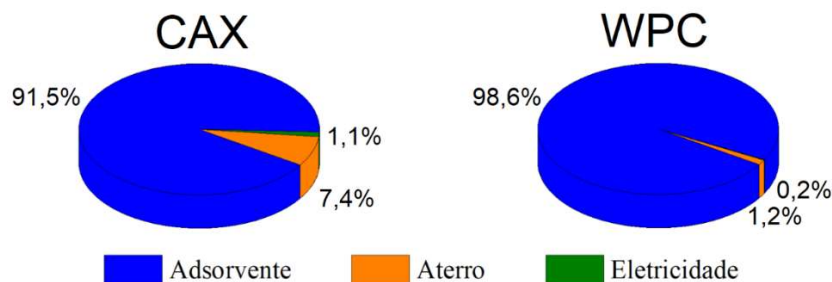
A Figura 4.10 apresenta o percentual de redução de custo do processo de adsorção por batelada em função da concentração inicial de CFT no efluente ( $CFT_0$ ), considerando a aplicação de 1 estágio ou 2 estágios de adsorção, sem filtração intermediária, para o tratamento de um volume de 50 m<sup>3</sup> de efluente, de maneira a se atingir a concentração final de CFT de 5 mg L<sup>-1</sup> ( $CFT_f$ ). Essa concentração final foi estabelecida considerando o valor utilizado pela Empresa X. Considerou-se o processo de 1 estágio utilizando o CAX como o caso padrão, visto que esse é o processo e adsorvente atualmente empregados pela Empresa X. Já a Figura 4.11 apresenta a porcentagem média de custo do adsorvente, eletricidade e aterro no custo total do processo, considerando os processos de 1 e 2 estágios.

Figura 4.10 - Percentual de redução de custo em função da concentração inicial de CFT na solução, considerando os processos em 1 e 2 estágios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.11 - Distribuição percentual média dos custos com adsorvente, aterro e eletricidade, considerando os processos de 1 e 2 estágios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 4.10 observa-se que o WPC é o adsorvente com menor atratividade econômica, pois, independentemente do tipo de processo e da concentração inicial, este sempre oferece o maior custo. Apesar do tempo de processo e o custo com aterro serem menores devido à redução da dosagem, o custo elevado do adsorvente inviabiliza a sua aplicação, visto que o custo com o adsorvente é o que mais impacta no custo total, como demonstra a Figura 4.11. Por outro lado, apesar do CAX apresentar uma baixa performance para a adsorção, em termos de capacidade e cinética, a demanda elevada da quantidade de adsorvente no processo é compensada pelo baixo custo do material.

Comparando os processos de adsorção em 1 e 2 estágios, observa-se que para ambos os adsorventes, independentemente da concentração inicial, o processo em 2 estágios proporciona uma redução nos custos de processo. Observa-se ainda que essa redução de custo se torna cada vez mais significativa à medida que a concentração inicial de CFT na solução é maior. Sendo que, reduções de custo superiores a 30% são obtidas a partir de  $CFT_0$  acima de  $60 \text{ mg L}^{-1}$ .

Considerando a concentração do Efluente C enviado pela Empresa X (cerca de  $75 \text{ mg L}^{-1}$ ) ao utilizar o processo em 2 estágios sem a filtração geraria um impacto muito positivo na redução do custo atual do processo (cerca de 32%), além de reduzir a quantidade de resíduos sólidos gerados.

Como observado nos experimentos do CAX com o efluente real, não seria viável a Empresa X utilizar o processo de 2 estágios sem filtração, uma vez que a empresa trata efluentes com diferentes misturas de compostos fenólicos. No entanto, a utilização do processo de 2 estágios com filtração apresentou um alto potencial de reduzir o custo do processo. Dessa maneira, mesmo considerando que há um custo associado ao acréscimo da etapa de filtração, a substituição do processo atual pelo processo de 2 estágios com filtração ainda pode ser viável.

## **5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a otimização do tempo de contato e do pH, bem como a relação entre custo e capacidade de adsorção, desempenham um papel fundamental no processo de adsorção. Para os adsorventes CAX e FBC, o tempo de contato ideal foi de 1 hora, enquanto para o WPC, o tempo ótimo foi de 30 minutos, valores próximos aos atualmente utilizados pela Empresa X.

Em relação ao pH, verificou-se que a máxima eficiência de adsorção dos compostos fenólicos, possivelmente ocorre na faixa de 3 a 4. Trabalhar nessa faixa de pH otimizado pode aumentar a remoção de CFT em até 12%. No entanto, para a Empresa X, recomenda-se a realização de testes adicionais com outros efluentes para validar a eficácia desse pH. Além disso, a operação com pH inferior a 3 exige avaliação da compatibilidade do material dos tanques de adsorção, devido ao risco de corrosão, bem como à necessidade de uma etapa adicional de neutralização, uma vez que o pH dos efluentes deve estar entre 5 e 9 antes do descarte, conforme regulamentações ambientais.

Quanto ao processo de 2 estágios sem filtração intermediária, sua eficiência depende diretamente da capacidade da massa adicionada no primeiro estágio ( $W_1$ ) reter o soluto adsorvido, ao adicionar a segunda massa de adsorvente. Utilizando a solução de fenol e o adsorvente CAX, observou-se que a concentração final foi próxima ao processo de 1 estágio, pois a primeira massa CAX apresentou alta dessorção do fenol durante a segunda etapa do processo. Por outro lado, o FBC demonstrou o melhor desempenho, com uma concentração final equivalente ao processo de 2 estágios com filtração, devido à sua maior capacidade de reter o fenol adsorvido na primeira etapa. O WPC apresentou um desempenho intermediário entre o CAX e o FBC. Quando aplicado ao Efluente C, o comportamento dos adsorventes foi distinto em comparação com a solução de fenol, evidenciando que a eficácia do processo de 2 estágios sem filtração depende das interações específicas entre o adsorvente e o soluto. Enquanto o CAX tende a dessorver mais facilmente moléculas de fenol e reter os CFT presentes no Efluente C, o WPC demonstrou maior tendência a dessorver CFT e reter moléculas de fenol. Assim, em processos com composição constante do efluente, a viabilidade do processo de 2 estágios sem filtração está condicionada à seleção de um adsorvente com baixa dessorção para o soluto em questão. Já em processos onde a composição do efluente varia a cada operação, como é o caso da Empresa X, se torna inviável a aplicação do processo de 2 estágios sem filtração intermediária.

Por sua vez, o processo de 2 estágios com filtração intermediária demonstrou potencial para reduzir em aproximadamente 30% os custos atuais do processo ao utilizar o adsorvente padrão da Empresa X. Essa estratégia pode representar uma redução significativa de custos com um investimento relativamente baixo. No entanto,

uma análise econômica mais detalhada deve considerar possíveis impactos na produtividade, devido ao aumento do tempo de processo, e os custos associados à etapa adicional de filtração. Portanto, as estratégias propostas mostraram-se promissoras para a otimização do processo de adsorção, com potencial para reduzir custos e melhorar a eficiência, desde que consideradas as particularidades dos efluentes e dos materiais utilizados.

Para pesquisas futuras recomenda-se:

- 1)** Utilizar outros adsorventes e solutos, considerando o processo de 2 estágios sem filtração intermediária, e verificar a correlação da eficiência do processo com a capacidade de dessorção.
- 2)** Elaborar isotermas de adsorção e dessorção de fenol para verificar a existência de histerese, e correlacionar com uma faixa de concentração em que a eficiência do processo de 2 estágios sem filtração intermediária seria eficiente.
- 3)** Realizar testes de adsorção com diferentes misturas de compostos fenólicos, para validação da faixa de pH ótimo entre 3 e 4.
- 4)** Avaliar o impacto relacionado a uma etapa adicional de filtração no custo do processo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELKREEM, M. Adsorption of phenol from industrial wastewater using olive mill waste. **APCBEE Procedia**, v. 5, p. 349–357, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2013.05.060%0A>.
- AGARWAL, A.; UPADHYAY, U.; SREEDHAR, I.; SINGH, S. A.; PATEL, C. M. A review on valorization of biomass in heavy metal removal from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101602, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101602%0A>.
- AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, v. 35, n. 12, p. 1723–1732, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00127-9%0A](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00127-9%0A).
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. **Water Research**, v. 38, n. 4, p. 1062–1068, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.047%0A>.
- AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, n. 3, p. 223–240, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00144-8).
- AL-ABSI, R. S.; ABU-DIEYEH, M.; AL-GHOUTI, M. A. Brine management strategies, technologies, and recovery using adsorption processes. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101541, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101541%0A>.
- AL-QODAH, Z.; SHAWABKAH, R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 127–136, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-66322009000100012>.
- AL-ZUBIDY, E. A. S.; HUMMZA, R. A. Corrosion behavior of copper and carbon steel in acidic media. **Baghdad Science Journal**, v. 11, n. 4, p. 1577–1582, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.21123/bsj.11.4.1577-1582%0A>.
- ANBIA, M.; HARIRI, S. A. Removal of methylene blue from aqueous solution using nanoporous SBA-3. **Desalination**, v. 261, n. 1–2, p. 61–66, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.030%0A>.
- BAJAJ, M.; GALLERT, C.; WINTER, J. Biodegradation of high phenol containing synthetic wastewater by an aerobic fixed bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8376–8381, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.057%0A>.
- BAJPAI, A. K.; RAJPOOT, M. Adsorption techniques - A Review. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 59, p. 844–860, 1999. Disponível em: [https://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/17880/1/JSIR\\_58\(11\)\\_844-860.pdf](https://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/17880/1/JSIR_58(11)_844-860.pdf).
- BALASUBRAMANIAN, A.; VENKATESAN, S. Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by emulsion liquid membrane containing Ionic Liquid [BMIM]<sup>+</sup>[PF6]<sup>-</sup> in Tributyl phosphate. **Desalination**, v. 289, p. 27–34, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.12.027%0A>.
- BANAT, F.; AL-BASHIR, B.; AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O. Adsorption of phenol by bentonite. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 391–398, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00173-6%0A](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00173-6%0A).
- BARQUILHA, C. E. R.; BRAGA, M. C. B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. 3, p. 100728, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100728%0A>.

BAZRAFSHAN, E.; AHMADABADI, M.; MAHVI, A. H. Reactive red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 22, n. 2 A, p. 584–590, 2013. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/286062411\\_Reactive\\_red-120\\_removal\\_by\\_activated\\_carbon\\_obtained\\_from\\_cumin\\_herb\\_wastes](https://www.researchgate.net/publication/286062411_Reactive_red-120_removal_by_activated_carbon_obtained_from_cumin_herb_wastes).

BAZRAFSHAN, E.; AMIRIAN, P.; MAHVI, A. H.; ANSARI-MOGHADDAM, A. Application of adsorption process for phenolic compounds removal from aqueous environments: A systematic review. **Global NEST Journal**, v. 18, n. 1, p. 146–163, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.30955/gnj.001709%0A>.

BAZRAFSHAN, E.; BIGLARI, H.; MAHVI, A. H. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 21, n. 2, p. 364–372, 2012.

BAZRAFSHAN, E.; KORD MOSTAFAPOUR, F.; FARIDI, H.; ZAZOULI, M. A. Application of Moringa peregrina seed extract as a natural coagulant for phenol removal from aqueous solutions. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 103, p. 16758–16766, 2012.

Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/234719568\\_Application\\_of\\_Moringa\\_Peregrina\\_seed\\_extract\\_as\\_a\\_natural\\_coagulant\\_for\\_Phenol\\_removal\\_from\\_aqueous\\_solution](https://www.researchgate.net/publication/234719568_Application_of_Moringa_Peregrina_seed_extract_as_a_natural_coagulant_for_Phenol_removal_from_aqueous_solution).

BAZRAFSHAN, E.; KORD MOSTAFAPOUR, F.; MAHVI, A. H. Phenol removal from aqueous solutions using Pistachio-nut shell ash as a low cost adsorbent. **Fresenius environmental bulletin**, v. 21, n. 10, p. 2962–2968, 2012. Disponível em:

[https://jsums.medsab.ac.ir/article\\_324.html](https://jsums.medsab.ac.ir/article_324.html).

BAZRAFSHAN, E.; ZAREI, A. A.; NADI, H.; ZAZOULI, M. A. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 dyes by Moringa Peregrina ash. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 21, n. 2, p. 105–113, 2014. Disponível em:

<https://nopr.niscpr.res.in/handle/123456789/27535>.

BÓDALO, A.; GÓMEZ, E.; HIDALGO, A. M.; GÓMEZ, M.; MURCIA, M. D.; LÓPEZ, I. Nanofiltration membranes to reduce phenol concentration in wastewater. **Desalination**, v. 245, n. 1–3, p. 680–686, 2009.

BUSHRA, R.; MOHAMAD, S.; ALIAS, Y.; JIN, Y.; AHMAD, M. Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 319, n. February, p. 111040, 2021.

CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *In*: RESOLUÇÕES DO CONAMA. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2011. p. 420–427. Disponível em: <https://conama.mma.gov.br/images/conteudo/LivroConama.pdf>.

COSTA, T. B. da; SILVA, M. G. C. da; VIEIRA, M. G. A. Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: A review with recent studies and promising approaches in column applications. **Journal of Rare Earths**, v. 38, n. 4, p. 339–355, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001%0A>.

CRUZ, G.; PIRILÄ, M.; HUUHTANEN, M.; CARRIÓN, L.; ALVARENGA, E.; KEISKI, R. L. Production of activated carbon from xococa (Theobroma cacao) pod husk. **Journal of Civil & Environmental Engineering**, v. 02, n. 02, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000109%0A>.

CUHADAROGLU, D.; UYGUN, O. A. Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 20, p. 3706–3713, 2008. Disponível em: <https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/59416>.

CUI, X.; LIAO, J.; LIU, H.; TANG, W.; TIE, C.; TIAN, S.; LI, Y. Adsorption of phenols from aqueous solution with a pH-sensitive surfactant-modified bentonite. **Separations**, v. 10, n. 10,

p. 523, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/separations10100523>.

DĄBROWSKI, A. Adsorption — From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).

DĄBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>.

DENG, S.; YU, Q.; HUANG, J.; YU, G. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. **Water Research**, v. 44, n. 18, p. 5188–5195, 2010.

DONALD, J.; OHTSUKA, Y.; XU, C. C. Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a Canadian peat. **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 744–747, 2011.

DU, Z.; DENG, S.; BEI, Y.; HUANG, Q.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents — A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 274, p. 443–454, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>.

FELITO-SILVA, R.; MATEOS, F. J. G.; MIRASOL, J. R.; ALCÁNTARA, T. C.; RUOTOLO, L. A. M. Adsorção de fenol em leito fixo de carvões ativados produzidos a partir da glicerina loira de plantas de biodiesel. *In:* , 2022, Uberlândia. **XL Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**. Uberlândia: Galoá, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.17648/enemp-2022-159103>.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.

GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. **Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 938–948, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2012/120763>.

GIRGIS, B. S.; YUNIS, S. S.; SOLIMAN, A. M. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. **Materials Letters**, v. 57, n. 1, p. 164–172, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00724-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00724-3).

GODIYA, C. B.; RUOTOLO, L. A. M.; CAI, W. Functional biobased hydrogels for the removal of aqueous hazardous pollutants: Current status, challenges, and future perspectives. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 8, n. 41, p. 21585–21612, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ta07028a>.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Chapter 2 - Water treatment for inorganic pollutants by adsorption technology. *In:* ENVIRONMENTAL WATER. Website: Elsevier, 2013. p. 29–91. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59399-3.00002-7>.

GUPTA, V. K.; SUHAS; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; SINGH, R.; CHAUDHARY, M.; HARIT, A.; KUSHWAHA, S. Column operation studies for the removal of dyes and phenols using a low cost adsorbent. **Global Journal of Environmental Science and Management**, v. 2, n. 1, p. 1–10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.7508/gjesm.2016.01.001>.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 381–394, 2007a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021>.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 401–411, 2007b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.023%0A>.

HAYASHI, J.; HORIKAWA, T.; TAKEDA, I.; MUROYAMA, K.; NASIR ANI, F. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. **Carbon**, v. 40, n. 13, p. 2381–2386, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00118-5%0A](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00118-5%0A).

HO, Y. S.; MCKAY, G. A two-stage batch sorption optimized design for dye removal to minimize contact time. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 313–318, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/095758298529678%0A>.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Batch sorber design using equilibrium and contact time data for the removal of lead. **Water, Air, and Soil Pollution**, p. 141–153, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1005218411809%0A>.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 3, p. 267–275, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00355-3%0A](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00355-3%0A).

HUA, C.; ZHANG, R.; LI, L.; ZHENG, X. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbon prepared from crofton weed. **Desalination and Water Treatment**, v. 37, n. 1–3, p. 230–237, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2012.2483>.

IBRAHIM, A.; ISMAIL, A.; JUAHIR, H.; IHSAN, Y. N.; SUDIANTO, S.; OVINIS, M.; KASSIM, A. M.; HANAPI, N. H. M.; HAFIZI, A. D. Preparation and characterization of activated carbon obtained from Melaleuca cajuputi leaves. **Carbon Trends**, v. 13, p. 100301, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100301%0A>.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013%0A>.

ISIUKU, B. O.; OKONKWO, P. C.; EMEAGWARA, C. D. Batch adsorption isotherm models applied in single and multicomponent adsorption systems – A review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 42, n. 12, p. 1879–1897, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1964988%0A>.

JADHAV, D. N.; VANJARA, A. K. Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 11, n. 1, p. 35–41, 2004. Disponível em: [https://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9486/1/IJCT\\_11%281%29\\_35-41.pdf](https://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/9486/1/IJCT_11%281%29_35-41.pdf).

JASSIM, A. N.; AMLAH, L. K.; ALI, D. F.; ALJABAR, A. T. A. Synthesis of activated carbon by chemical activation of apricot stone with adsorption kinetics. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 12, n. 6, p. 887–898, 2021. Disponível em: [https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol12/vol12\\_N7/JMES-2021-12071-Abd-Ali.pdf](https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol12/vol12_N7/JMES-2021-12071-Abd-Ali.pdf).

JUANG, R. S.; KAO, H. C.; TSENG, K. J. Kinetics of phenol removal from saline solutions by solvent extraction coupled with degradation in a two-phase partitioning bioreactor. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 285–292, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.008%0A>.

KAFSHGARI, F.; KESHTKAR, A. R.; MOUSAVIAN, M. A. Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: Application of different mathematical models to continuous biosorption data. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 10, n. 1, p. 14, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-14%0A>.

KALDERIS, D.; BETHANIS, S.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6809–6816, 2008. Disponível

em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.041%0A>.

KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; KAYALVIZHI, K.; SEKARAN, G. Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, n. 1–3, p. 279–287, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.009%0A>.

KLOK, S. M.; PONTE, H. A.; FERREIRA, L. R. M. Estudo da formação de filmes na corrosão do aço carbono AISI 1020 por dióxido de carbono em ambientes termodinamicamente não favoráveis. *In:* , 2016, Búzios. **INTERCORR 2016**. Búzios: ABRACO, 2016. Disponível em: [https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2016/INTERCORR2016\\_050.pdf](https://abraco.org.br/src/uploads/intercorr/2016/INTERCORR2016_050.pdf).

KOLLURU, S. S.; AGARWAL, S.; SIREESHA, S.; SREEDHAR, I.; KALE, S. R. Heavy metal removal from wastewater using nanomaterials-process and engineering aspects. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 323–355, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.025%0A>.

LAZO-CANNATA, J. C.; NIETO-MÁRQUEZ, A.; JACOBY, A.; PAREDES-DOIG, A. L.; ROMERO, A.; SUN-KOU, M. R.; VALVERDE, J. L. Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 2, p. 217–224, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.04.029%0A>.

LI, C.; SCHÄFFER, A.; SÉQUARIS, J.-M.; LÁSZLÓ, K.; TÓTH, A.; TOMBÁCZ, E.; VEREECKEN, H.; JI, R.; KLUMPP, E. Surface-associated metal catalyst enhances the sorption of perfluorooctanoic acid to multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 377, n. 1, p. 342–346, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.038%0A>.

LI, H.; HAN, H.; DU, M.; WANG, W. Removal of phenols, thiocyanate and ammonium from coal gasification wastewater using moving bed biofilm reactor. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4667–4673, 2011.

LI, W.; YANG, K.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S.; XIA, H. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 190–198, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.02.012%0A>.

LIN, S. H.; HUANG, C. U.; CHENG, M. J. Optimization of multistage phenol adsorption by organobentonites: Theoretical developments and experimental verification. **Environmental Technology**, v. 23, n. 6, p. 609–622, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593332308618377%0A>.

LIN, S. H.; HUANG, C. Y. Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 70, n. 1–2, p. 21–37, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00148-X%0A](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00148-X%0A).

LIN, S.-H.; JUANG, R.-S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 3, p. 1336–1349, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.09.003%0A>.

LIU, T.; LAWLUVY, Y.; SHI, Y.; IGHALO, J. O.; HE, Y.; ZHANG, Y.; YAP, P. S. Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106502, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106502>.

LUZ-ASUNCIÓN, M.; SÁNCHEZ-MENDIETA, V.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; CASTAÑO, V. M.; VELASCO-SANTOS, C. Adsorption of phenol from aqueous solutions by carbon nanomaterials of one and two dimensions: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, n. 1, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2015/405036%0A>.

MAHAPATRA, K.; RAMTEKE, D. S.; PALIWAL, L. J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 79–86, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.009%0A>.

MAHVI, A. H. Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. **Iranian Journal of Public Health**, v. 38, n. 2, p. 1–17, 2009. Disponível em: <https://ijph.tums.ac.ir/index.php/ijph/article/view/3184>.

MAHVI, A. H.; MALEKI, A.; ALIMOHAMADI, M.; GHASRI, A. Photo-oxidation of phenol in aqueous solution: Toxicity of intermediates. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 79–82, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-007-5013-4>.

MAHVI, A. H.; MALEKI, A.; ESLAMI, A. Potential of Rice Husk and Rice Husk Ash for Phenol Removal in Aqueous Systems. **American Journal of Applied Sciences**, v. 1, n. 4, p. 321–326, 2004.

MAIA, L. C.; SOARES, L. C.; GURGEL, L. V. A. A review on the use of lignocellulosic materials for arsenic adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112397, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112397>.

MALEKI, A.; MAHVI, A. H.; MESDAGHINIA, A.; NADDAFI, K. Degradation and toxicity reduction of phenol by ultrasound waves. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 21, n. 1, p. 33–38, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.4314/bcse.v21i1.61368%0A>.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1. ed. Website: Elsevier, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044463-5.X5013-4%0A>.

MERZOUGUI, Z.; ADDOUN, F. Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 394–403, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.134%0A>.

MIRALLES, N.; VALDERRAMA, C.; CASAS, I.; MARTÍNEZ, M.; FLORIDO, A. Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: Modeling of a fixed-bed column. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3548–3554, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jc100200w%0A>.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 762–811, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060%0A>.

MOJOUDI, N.; MIRGHAFARI, N.; SOLEIMANI, M.; SHARIATMADARI, H.; BELVER, C.; BEDIA, J. Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 19352, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55794-4%0A>.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83–94, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022%0A>.

MOUSSAVI, G.; BARIKBIN, B.; MAHMOUDI, M. The removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using aerobic granular SBR. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 3, p. 498–504, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.038%0A>.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244–254, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.

MUNOZ-GUILLENA, M. J.; ILLAN-GOMEZ, M. J.; MARTIN-MARTINEZ, J. M.; LINARES-SOLANO, A.; LECEA, C. S.-M. Activated carbons from Spanish coals. 1. Two-stage carbon dioxide activation. **Energy & Fuels**, v. 6, n. 1, p. 9–15, 1992. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/ef00031a002%0A>.

MURPHY, O. P.; VASHISHTHA, M.; PALANISAMY, P.; KUMAR, K. V. A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. **ACS Omega**, v. 8, n. 20, p. 17407–17430, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08155>.

OBA, S. N.; IGHALO, J. O.; ANIAGOR, C. O.; IGWEGBE, C. A. Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review. **Science of The Total Environment**, v. 780, p. 146608, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146608%0A>.

OFOMAJA, A.; HO, Y. Equilibrium sorption of anionic dye from aqueous solution by palm kernel fibre as sorbent. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 60–66, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.01.014%0A>.

PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R.; MUJUMDAR, S. Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO<sub>2</sub> catalyst. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 8, n. 3, p. 227–231, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(01\)00081-5%0A](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(01)00081-5%0A).

PATEL, H. Charcoal as an adsorbent for textile wastewater treatment. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 17, p. 2797–2812, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1473880%0A>.

PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: A critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 10409–10426, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03492-y>.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: A comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>.

PATEL, H.; VASHI, R. T. Adsorption of crystal violet dye onto tamarind seed powder. **Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 975–984, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2010/143439%0A>.

PATEL, H.; VASHI, R. T. Characterization and column adsorptive treatment for cod and color removal using activated neem leaf powder from textile wastewater. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 9, n. 1, p. 45–53, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4090/juee.2015.v9n1.45-53%0A>.

PUNYAPALAKUL, P.; SUKSOMBOON, K.; PRARAT, P.; KHAODHIAR, S. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas. **Separation Science and Technology**, v. 48, n. 5, p. 775–788, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.710888%0A>.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047%0A>.

RAJANDRAN, P.; MASNGUT, N.; MANAS, N. H. A.; AZELEE, N. I. W.; FUZI, S. F. Z. M.; BUNYAMIN, M. A. H. Fixed-bed adsorption for industrial wastewater purification: An in-depth review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-024-06034-4>.

RENGARAJ, S. Removal of phenol from aqueous solution and resin manufacturing industry wastewater using an agricultural waste: Rubber seed coat. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2–3, p. 185–196, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00308-9%0A](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00308-9%0A).

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVAREZ-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 49–57, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.027%0A>.

- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. **Carbon**, v. 30, n. 7, p. 1111–1118, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90143-K%0A](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K%0A).
- ROSALES, E.; MEIJIDE, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Challenges and recent advances in biochar as low-cost biosorbent: From batch assays to continuous-flow systems. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 176–192, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.084%0A>.
- SAITOH, T.; ASANO, K.; HIRAIDE, M. Removal of phenols in water using chitosan-conjugated thermo-responsive polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1369–1373, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.057%0A>.
- SAMADI, A.; KONG, L.; GUO, W.; SILLANPÄÄ, M.; BOZTEPE, I.; SONG, C.; ZENG, Q.; ZHAO, S. Standardized methodology for performance evaluation in using polyaniline-based adsorbents to remove aqueous contaminants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 3, p. 112650, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112650%0A>.
- SELIM, K. A.; YOUSSEF, M. A.; ABD EL-RAHIEM, F. H.; HASSAN, M. S. Dye removal using some surface modified silicate minerals. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 183–189, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2014.01.007%0A>.
- SHAHBEIG, H.; BAGHERI, N.; GHORBANIAN, S. A.; HALLAJISANI, A.; POORKARIMI, S. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World Journal of Modelling and Simulation**, v. 9, n. 4, p. 243–254, 2013. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=674a7ac7be72d9ed9b2fd3125c0cd07fa604edf0>.
- SHIRZAD-SIBONI, M.; JAFARI, S.-J.; FARROKHI, M.; YANG, J. K. Removal of phenol from aqueous solutions by activated red mud: Equilibrium and kinetics studies. **Environmental Engineering Research**, v. 18, n. 4, p. 247–252, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4491/eer.2013.18.4.247%0A>.
- SING, K. S. W. Characterization of porous solids: An introductory survey. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 62, n. C, p. 1–9, 1991. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61303-8%0A](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61303-8%0A).
- SOBOLČIAK, P.; POPELKA, A.; TANVIR, A.; AL-MAADEED, M. A.; ADHAM, S.; KRUPA, I. Some theoretical aspects of tertiary treatment of water/oil emulsions by adsorption and coalescence mechanisms: A review. **Water**, v. 13, n. 5, p. 652, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w13050652%0A>.
- SOUZA, R. B. A.; RUOTOLO, L. A. M. Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 643–657, 2013. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)14047-8%0A](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)14047-8%0A).
- SUNIL, K.; JAYANT, K. Adsorption for phenol removal - A Review. **International Journal of Scientific Engineering and Research**, v. 1, n. 2, p. 88–96, 2013. Disponível em: <https://www.ijser.in/archives/v1i2/SjlwMTM4.pdf>.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Chapter 5 - Processes and cycles. *In*: ADSORPTION TECHNOLOGY & DESIGN. Website: Elsevier, 1998. p. 96–134. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750619592500069>.
- TITCHOU, F. E.; ZAZOU, H.; AFANGA, H.; EL GAAYDA, J.; AKBOUR, R. A.; HAMDANI, M. Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 13, p. 100575, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100575%0A>.

- VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 178–184, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.013%0A>.
- WAN NGAH, W. S.; KAMARI, A.; KOAY, Y. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 34, n. 3, p. 155–161, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2004.03.001%0A>.
- WANG, L.; SHI, C.; WANG, L.; PAN, L.; ZHANG, X.; ZOU, J.-J. Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review. **Nanoscale**, v. 12, n. 8, p. 4790–4815, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9NR09274A%0A>.
- WERLANG, E. B.; SCHNEIDER, R. C. S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 1, p. 156–167, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.17058/rjp.v3i1.3600>.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014%0A>.
- XIE, B.; QIN, J.; WANG, S.; LI, X.; SUN, H.; CHEN, W. Adsorption of phenol on commercial activated carbons: Modelling and interpretation. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 17, n. 3, p. 789, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph17030789%0A>.
- XU, L.; WANG, J. The application of graphene-based materials for the removal of heavy metals and radionuclides from water and wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 12, p. 1042–1105, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1342514%0A>.
- YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 46, p. 218–235, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051%0A>.
- YU, Q.; ZHANG, R.; DENG, S.; HUANG, J.; YU, G. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 1150–1158, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.12.001%0A>.
- ZHANG, Y.; ZHAO, M.; CHENG, Q.; WANG, C.; LI, H.; HAN, X.; FAN, Z.; SU, G.; PAN, D.; LI, Z. Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: A review. **Chemosphere**, v. 279, n. 3, p. 130927, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130927>.
- ZHAO, X.; ZHENG, M.; GAO, X.; ZHANG, J.; WANG, E.; GAO, Z. The application of MOFs-based materials for antibacterials adsorption. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 440, p. 213970, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213970>.

## APÊNDICE A – Comparação dos métodos de tratamento de efluentes

Tabela A.1 - Características dos principais métodos de tratamento de efluentes.

Método	Vantagens	Desvantagens	Custos	Impacto Ambiental
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alta eficiência na remoção de compostos em baixas concentrações</li> <li>– Operação simples e versátil</li> <li>– Pode utilizar adsorventes de baixo custo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Adsorbato não é degradado</li> <li>– Necessidade de regeneração ou descarte do adsorvente saturado</li> </ul>	Baixo a alto	Baixo a moderado
Biodegradação	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Processo natural e sustentável</li> <li>– Baixo custo operacional</li> <li>– Transforma poluentes em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Pode demandar longos tempos de reação</li> <li>– Sensível a variações de pH, temperatura e toxicidade do efluente</li> </ul>	Baixo	Baixo
Oxidação química	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Rápida e eficiente na degradação de contaminantes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Risco de formação de subprodutos tóxicos se não bem controlado</li> </ul>	Moderado a alto	Moderado a alto
Oxidação eletroquímica	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alta eficiência na remoção de poluentes</li> <li>– Não requer reagentes químicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alto consumo energético</li> <li>– Custo inicial elevado</li> <li>– Custo elevado de eletrodos</li> <li>– Manutenção complexa</li> </ul>	Alto	Baixo a moderado
Coagulação	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Indicado para partículas coloidais</li> <li>– Baixo custo inicial</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Ineficaz para compostos solúveis</li> <li>– Uso de produtos químicos</li> <li>– Necessidade de descarte adequado do lodo</li> </ul>	Baixo a moderado	Moderado
Eletrocoagulação	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Menor necessidade de reagentes</li> <li>– Eficiência superior à coagulação tradicional</li> <li>– Menor geração de lodo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alto consumo de energia e custo de manutenção</li> <li>– Necessidade de descarte adequado do lodo</li> </ul>	Moderado a alto	Baixo a moderado
Degradação ultrassônica	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Eficaz em baixas concentrações</li> <li>– Não necessita de adição de produtos químicos e catalisadores</li> <li>– Pode ser combinada com outros métodos para maior eficiência</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alto consumo energético</li> <li>– Baixa eficiência isoladamente</li> </ul>	Alto	Baixo
Degradação fotocatalítica	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Processo ambientalmente amigável</li> <li>– Eficiente para altas concentrações</li> <li>– Pode degradar poluentes recalcitrantes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Necessidade de catalisadores específicos e de alto custo</li> <li>– Baixa eficiência em escala industrial</li> </ul>	Moderado a alto	Baixo a moderado
Filtração por membranas	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alta eficiência e seletividade</li> <li>– Operação contínua e modular</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alto custo de operação e manutenção</li> <li>– Substituição periódica das membranas</li> </ul>	Alto	Moderado a alto
Extração por solvente	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Alta seletividade na remoção de compostos específicos</li> <li>– Eficiente para altas concentrações</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Uso de solventes geralmente tóxicos e de fontes não-renováveis</li> <li>– Necessidade de recuperação do solvente</li> </ul>	Moderado a alto	Alto

Referências: Bajaj, Gallert, Winter, 2008; Bazrafshan et al., 2012, 2016; Bazrafshan, Biglari, Mahvi, 2012; Bódalo et al., 2009; Dąbrowski et al., 2005; Juang, Kao, Tseng, 2010; Li et al., 2011; Mahvi et al., 2007; Mahvi, 2009; Maleki et al., 2007; Moussavi, Barikbin, Mahmoudi, 2010; Pandit, Gogate, Mujumdar, 2001; Souza, Ruotolo, 2013; Xie et al., 2020.

## APÊNDICE B – Redução de adsorvente com o processo de dois estágios

Considerando que  $W_1 + W_2 < W_{1\text{estágio}}$ , se e somente se,  $C_f < C_1 < C_0$ , sendo  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $W_{1\text{estágio}}$ ,  $C_f$ ,  $C_1$  e  $C_0$  maiores que zero.

Por balanço de massa, e considerando a isoterma de Freundlich, sabe-se que  $W_1$ ,  $W_2$  e  $W_{1\text{estágio}}$  é dado por:

$$W_1 = \frac{V(C_0 - C_1)}{k_F C_1^{1/n}} \quad (22)$$

$$W_2 = \frac{V(C_0 - C_f)}{k_F C_f^{1/n}} \quad (23)$$

$$W_{1\text{estágio}} = \frac{V(C_0 - C_f)}{q_{iso, C_f}} \quad (24)$$

Substituindo a Equação 22, 23 e 24 na consideração de que  $W_1 + W_2 < W_{1\text{estágio}}$  e realizando simplificações, obtém-se as seguintes equações.

$$\frac{V(C_0 - C_1)}{k_F C_1^{1/n}} + \frac{V(C_1 - C_f)}{k_F C_f^{1/n}} < \frac{V(C_0 - C_f)}{k_F C_f^{1/n}} \quad (25)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)}{C_1^{1/n}} + \frac{(C_1 - C_f)}{C_f^{1/n}} < \frac{(C_0 - C_f)}{C_f^{1/n}} \quad (26)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)}{C_1^{1/n}} < \frac{(C_0 - C_f) - (C_1 - C_f)}{C_f^{1/n}} \quad (27)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)}{C_1^{1/n}} < \frac{(C_0 - C_1)}{C_f^{1/n}} \quad (28)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)}{C_1^{1/n}} < \frac{(C_0 - C_1)}{C_f^{1/n}} \quad (29)$$

$$C_f^{1/n} < C_1^{1/n} \quad (30)$$

$$C_f < C_1 \quad (31)$$

Ao final, verifica-se que é verdadeira a consideração de que a utilização de 2 estágios sempre reduz a quantidade de adsorvente, quando comparado ao processo de 1 estágio.

Ao considerar a isoterma de Langmuir, obtém-se o mesmo resultado.

$$\frac{V(C_0 - C_1)(1 + bC_1)}{q_{max}bC_1} + \frac{V(C_1 - C_f)(1 + bC_f)}{q_{max}bC_f} < \frac{V(C_0 - C_f)(1 + bC_f)}{q_{max}bf} \quad (32)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)(1 + bC_1)}{C_1} + \frac{(C_1 - C_f)(1 + bC_f)}{C_f} < \frac{(C_0 - C_f)(1 + bC_f)}{C_f} \quad (33)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)(1 + bC_1)}{C_1} + \frac{(C_1 - C_f)(1 + bC_f)}{C_f} < \frac{(C_0 - C_f)(1 + bC_f)}{C_f} \quad (34)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)(1 + bC_1)}{C_1} < \frac{(C_0 - C_f)(1 + bC_f) - (C_1 - C_f)(1 + bC_f)}{C_f} \quad (35)$$

$$\frac{(C_0 - C_1)(1 + bC_1)}{C_1} < \frac{(C_0 - C_1)(1 + bC_f)}{C_f} \quad (36)$$

$$\frac{(1 + bC_1)}{C_1} < \frac{(1 + bC_f)}{C_f} \quad (37)$$

$$\frac{1}{C_1} + b < \frac{1}{C_f} + b \quad (38)$$

$$C_f < C_1 \quad (39)$$