



Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas

doi:10.4136/ambi-agua.1698

Received: 07 Jul. 2015; Accepted: 30 Sep. 2015

Carla Rênes de Alencar Machado^{1*}; Enrico Mendes Saggioro²;
Yuri Gomes Leite e Silva¹; Luiza Penna dos Santos Pereira¹;
Juacyara Carbonelli Campos¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

²Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

*Autor correspondente: e-mail: carla.alencarmachado@gmail.com,
enrico.saggioro@ensp.fiocruz.br, yuri.go@hotmail.com, pereira.luiza@gmail.com,
juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

A remoção de compostos orgânicos tóxicos e micropoluentes orgânicos, provenientes de efluentes industriais, é uma crescente preocupação a fim de aumentar a qualidade da água para reuso. Para alcançar tal qualidade, alguns tratamentos têm se mostrado eficientes, tais como a adsorção em carvão ativado. Assim, o presente estudo avaliou a adsorção de fenol e bisfenol A (BPA) em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas: betuminosa (CB) e vegetal (CV). Os carvões foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao espectro de energia dispersiva (EDS), infravermelho (FTIR) e área superficial BET (Brunauer, Emmett, Teller). Foram realizados ensaios para definição de tempo de equilíbrio e ensaios para ajuste de isotermas de adsorção (Freundlich e Langmuir). A adsorção de fenol pelos dois tipos de carvões mostrou-se favorável, com remoção de 96% para o carvão CB e 91% para o carvão CV. No entanto, a adsorção de bisfenol A foi eficiente apenas para o carvão CB, com eficiências de remoção em torno de 90% contra 20% alcançado pelo carvão CV. As capacidades adsorptivas encontradas para o carvão CB foram de 125 mg fenol.g⁻¹ e 76 mg BPA.g⁻¹, enquanto que para o carvão CV foram 99 mg fenol.g⁻¹ e 27 mg BPA.g⁻¹. Esses resultados estão associados à maior presença de grupos ácidos no carvão CV e à hidrofobicidade do BPA, o que torna o processo de adsorção desfavorável.

Palavras-chave: efluentes industriais, isotermas de adsorção, micropoluentes.

Evaluation of Phenol and Bisphenol A (BPA) adsorption in commercial activated carbon from different carbonaceous matrices

ABSTRACT

The removal of toxic organic compounds and organic micro-pollutants from industrial wastewater is a current and growing concern to improve water quality for reuse. To improve water quality, some treatments have been shown to be effective, such as the activated carbon

adsorption treatment. This study evaluated the adsorption of phenol and bisphenol A (BPA) onto activated carbon from two different carbonaceous matrices: bituminous (CB) and vegetable (CV). The activated carbons were characterized by scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS), Fourier-transformed infrared spectroscopy (FTIR) and BET (Brunauer, Emmett, Teller) surface area. Assays were performed to determine equilibrium time and adsorption isotherms (Freundlich and Langmuir). Adsorption onto the two types of carbons favored phenol removal, resulting in 96% for the CB carbon and 91% of phenol removal for CV carbon. However, the adsorption of bisphenol A was efficient only for the CB carbon, resulting in 90% and 20% of BPA removal for CB and CV, respectively. The adsorptive capacities determined for CB carbon were 125 mg phenol.g⁻¹ and 76 mg BPA.g⁻¹, and for CV carbon were 99 mg phenol.g⁻¹ and 27 mg BPA.g⁻¹. The results are related to the presence of acid groups in CV carbon and to the hydrophobicity of BPA, which makes the adsorption process unfavorable.

Keywords: adsorption isotherms, industrial wastewaters, micro pollutants.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de petróleo e químicas são as principais responsáveis por produzir uma grande variedade de compostos orgânicos poluentes que possuem elevada toxicidade, onde seu comportamento no meio ambiente causa sérios danos à saúde humana. Os poluentes orgânicos presentes nestes efluentes industriais, em geral, costumam ser resistentes à degradação natural, persistindo no ambiente. Muitos destes compostos possuem propriedades carcinogênicas, teratogênicas ou mutagênicas. Wake (2005) cita que os efluentes de refinaria de petróleo possuem alto teor de aromáticos policíclicos, que são tóxicos e corroboram com a ideia de compostos refratários presente nos efluentes.

A preocupação com a poluição por compostos aromáticos tais como fenóis, bisfenóis, aromáticos polinucleares entre outros, vem crescendo em níveis internacionais, pois atinge solos, águas superficiais e subterrâneas. Para os poluentes orgânicos resistentes à degradação natural, os processos citados visam a um pré-tratamento para torná-los biodegradáveis ou de menor toxicidade ao meio.

As tecnologias de tratamento de águas residuárias possuem como meta principal gerar efluentes tratados com qualidade relativa ao objetivo final. De acordo com Sant'Anna Jr. (2010), o conhecimento científico e as tecnologias disponíveis presentes em cada época ditavam o padrão de efluente possível de ser alcançado. Assim, além da remoção dos macropoluentes, há atualmente a preocupação com a remoção dos micropoluentes que estão presentes em baixíssimas concentrações nas águas residuárias, denominados também de poluentes emergentes.

Os micropoluentes bastante investigados são os fármacos, os poluentes orgânicos persistentes e os desreguladores endócrinos (presentes em µg L⁻¹ e ng L⁻¹) devido aos seus efeitos de médio e longo prazo causado à saúde humana e ao ambiente (Dezotti e Bila, 2007). Além dos efeitos causados pela formação de intermediários da degradação destes poluentes, que podem possuir propriedades químicas letais, como por exemplo, o bisfenol A (BPA). O Bisfenol A é considerado um interferente endócrino por diversas organizações de saúde mundiais, dentre elas estão a UKEA (Agência Ambiental do Reino Unido), USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), JEA (Agência Ambiental do Japão), WWF (Organização não Governamental) (Ghiselli e Jardim, 2007).

O BPA tem apresentado vários efeitos deletérios e ainda há muito a se esclarecer sobre a exposição precoce do BPA aos seres humanos, como a diminuição na produção de esperma nos homens, como a estimulação de liberação de prolactina e a proliferação de

células em câncer de mama nas mulheres; o aumento da má formação nos aparelhos reprodutivos feminino e masculino; como o fenômeno de maturação precoce em garotas e outras perturbações genéticas (Tsutsumi, 2005; Krotz et al., 2012 apud Montagner, 2003).

Considerando a possibilidade de recirculação e reúso do efluente industrial, muitos processos de tratamento vêm sendo estudados e aplicados, tais como os processos fotoquímicos, processos de adsorção em carvão ativado, processos de separação por membranas, além da combinação destes processos citados com a finalidade de obter alta qualidade para os efluentes tratados.

A adsorção em carvão ativado possui diversas finalidades, principalmente para purificação de águas e tratamento de efluentes que conferem cor, odor e sabor. Esta propriedade está relacionada ao fenômeno de adsorção que ocorre com determinados materiais que possuem porosidade, chamado de adsorvente, na presença de substâncias que se acumulam nesta superfície, conhecidas como adsorvato.

Adsorção é um termo utilizado em geral, para identificar o fenômeno físico ou químico que ocorre quando há diferença de concentração entre os componentes presentes no seio da fase fluida e os compostos em um sólido poroso (adsorvente) (Ciola, 1981). Os carvões ativados podem ser utilizados na forma granular ou pulverizados, em colunas de filtração, adicionados diretamente a sistemas biológicos ou como pré-tratamento (Machado, 2010). As características físico-químicas (área disponível para adsorção, grupos funcionais de superfície, porosidade) dos adsorventes que promovem a eficiência da adsorção relacionam-se com a matriz carbonácea utilizada na preparação destes materiais (Tsai et al., 2006).

Este estudo visa a investigação da adsorção de compostos orgânicos tóxicos ao ambiente, tais como fenol e bisfenol A (BPA), utilizando carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Soluções sintéticas utilizadas

Os experimentos foram realizados com soluções sintéticas de fenol e bisfenol A e água deionizada. A concentração da solução de fenol utilizada foi de 100 mg L⁻¹ e a solução de bisfenol A foi em torno de 20 mg L⁻¹. Os reagentes utilizados foram fornecidos por Sigma Aldrich com 99,5% de pureza (padrão para cromatografia gasosa). Cabe ressaltar que o fenol foi escolhido como adsorvato por ter sua adsorção conhecida e estudada funcionando, assim, como referência neste estudo. O bisfenol A (BPA) foi escolhido por ser um poluente persistente, estando presente em águas tratadas. Considerado como desregulador endócrino, o BPA em pequenas concentrações vem causando efeitos nocivos à saúde humana.

As condições experimentais aplicadas ao fenol e bisfenol A devem-se à reprodução de quantidades encontradas nas águas residuárias. Assim, o BPA é encontrado em concentrações bem menores do que o fenol. Portanto, as concentrações dos carvões também foram ajustadas.

2.2. Caracterizações dos Carvões

Os adsorventes utilizados foram os seguintes carvões ativados granulares: o carvão **CV**, de origem vegetal, da marca Carbomafra C119 e de fabricação nacional e o carvão **CB**, de origem betuminosa, da marca Norit 1240W e de fabricação estrangeira. Foram realizadas as seguintes análises de caracterização para os carvões:

- Área superficial BET - Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K utilizou-se um aparelho TriStar 3000 V6.07 A Surface Area and Pore Size Analyzer. As amostras foram pré-tratadas a 300°C por 12h, sob vácuo. A partir destas isotermas, a área superficial específica foi calculada pelo método BET, enquanto o volume e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método BJH. Esta análise foi

realizada no Laboratório GREENTEC, na Escola de Química da UFRJ.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectro de Energia Dispersiva (EDS) - Microscópio eletrônico de varredura JEOL 6460 LV, acoplado a um EDS Noran System Six, operados a baixo vácuo e sob 20 kV, realizada no Laboratório de Microscopia e Microanálises, da COPPE/UFRJ.

- Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) - Equipamento Nicolet 6700-FTIR, com adição de pastilha de KBr ao material adsorvente e utilizando a faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , realizada no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ.

- Potencial Zeta - As medições de potencial zeta das partículas coloidais foram realizadas em um equipamento *Zetasizer Nano (Nano-ZS)* acoplado a um titulador multiuso (*MPT-2*), ambos do fabricante Malver. As medições foram realizadas para diferentes valores de pH, visando a obtenção do pH que a carga da partícula apresenta o Ponto Iso-Elétrico (PIE). Na determinação do potencial zeta das partículas, empregou-se como eletrólito indiferente uma solução de 0,01 mmol L^{-1} de KCl preparada com água deionizada. A suspensão coloidal em água foi preparada na concentração de 0,5% m/V. Foram feitas soluções independentes de 0,1 mol L^{-1} de HCl e de 0,01 mol L^{-1} de NaOH para ajuste de pH pelo titulador automático.

2.3. Experimentos realizados de adsorção

2.3.1. Avaliação do tempo de equilíbrio de adsorção para ambos os carvões

Para os ensaios com Fenol foram utilizadas as concentrações dos carvões de 2 g L^{-1} e soluções sintéticas de 100 mg L^{-1} . Os ensaios com Bisfenol A (BPA) foram utilizadas as concentrações dos carvões de 0,5 g L^{-1} e soluções sintéticas de 20 mg L^{-1} .

As condições experimentais aplicadas ao fenol e bisfenol A devem-se à reprodução de quantidades encontradas nas águas residuárias. Assim, o BPA é encontrado em concentrações bem menores do que o fenol. Portanto, as concentrações dos carvões também foram ajustadas.

2.3.2. Levantamento de dados para o ajuste em isotermas

Este ensaio foi realizado a partir do tempo de equilíbrio obtido no experimento anterior. As concentrações dos carvões utilizadas para o levantamento de dados para ambos os carvões foram 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 g L^{-1} .

Os experimentos foram realizados com volume de 50 mL e rotação 240 rpm a 25°C. Os modelos de adsorção utilizados para os ajustes foram o de Freundlich (Equação 1), que é largamente utilizado para estudos de adsorção associados ao tratamento e controle de poluentes, devido à maior possibilidade de ajuste ao modelo (Eckenfelder, 1999).

$$q_e = KfC_e^{1/n} \quad (1)$$

em que:

q_e : é expressa em unidade de massa de adsorvato/massa de adsorvente, ou moles de adsorvato/massa de adsorvente,

C_e : é expresso em unidade de massa/volume e,

Kf e n : são constantes experimentais.

O Modelo de Langmuir (Equação 2), considera que a adsorção ocorre em superfície homogênea, na qual a energia envolvida durante a acumulação em cada sítio seria igual (Ciola, 1981).

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

em que:

qm_{\max} corresponde à concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de q_e ,

b : é a constante de Langmuir, sendo esta uma medida direta da intensidade de adsorção e, por isso, é também denominada constante de afinidade (Guilarduci et al, 2006).

O modelo de Langmuir pode também ser caracterizado pelo fator adimensional R_L (Equação 3), que indica a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3)$$

em que:

$R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável,

$R_L = 1$ indica uma isoterma linear,

$0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e

$R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (Dotto et al., 2011).

2.4. Determinações analíticas

Após cada experimento, a concentração de fenol foi medida utilizando-se o método fotométrico direto da 4-aminoantipirina, de acordo com o Standard Methods (5530D) (APHA et al., 2005). O bisfenol A foi analisado pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, com detecção UV a partir do equipamento HPLC Autosampler 2707 (Waters PAH C18, 250 mm x 4.6, 186001265) e detector Photodiodo Array Detector 2998 (Water Technologies). O método de análise constitui-se de uma mistura de água ultra pura e acetonitrila (30:70) usada como fase móvel em modo isocrático (razão de fluxo: 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção 50 µL). A absorbância foi medida em 223 nm. A curva de calibração foi realizada com sete pontos de concentração e $R^2 = 0,9989$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos carvões

3.1.1. Análise Área BET

Com base no método BET foi possível calcular a área superficial disponível para adsorção, assim como o volume e área dos microporos presentes no material adsorvente.

A Tabela 1 apresenta os resultados de porosidade e área superficial caracterizados pelo método BET para os carvões ativados granulares CB e para o carvão CV. Os resultados obtidos para área superficial BET mostram que há uma diferença significativa nas áreas disponíveis para adsorção dos dois carvões. O carvão CB possui maior área BET do que o carvão CV.

Os resultados mostram que, de acordo com a classificação da IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada, o carvão CV é classificado como microporoso, por apresentar poros com diâmetro do menor que 20 Å, enquanto que o carvão CB é mesoporoso por apresentar poros com diâmetros entre 20 e 500 Å (Gregg e Sing, 1982).

Tabela 1. Resultados de área superficial e porosidade dos carvões CB e CV.

Parâmetros de caracterização		Carvão CB	Carvão CV
Área Superficial	Área BET	971,8 m ² g ⁻¹	634,5 m ² g ⁻¹
	Área microporo	423,9 m ² g ⁻¹	546,4 m ² g ⁻¹
	Área externa	547,9 m ² g ⁻¹	88,1 m ² g ⁻¹
Tamanho de Poro	Tamanho médio do microporo	22 Å	20 Å
Volume do poro	Volume médio do microporo	0,20 cm ³ g ⁻¹	0,25cm ³ g ⁻¹

A influência destes resultados de porosidade, adicionados a outros fatores investigados, pode ser observada nos testes de adsorção utilizando os poluentes orgânicos. O carvão CB provavelmente possui característica de mesoporosidade, enquanto que o carvão CV apresentaria características microporosas, embora os valores médios para o tamanho dos poros encontrados serem muito próximos.

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 1 (a) e (b) representam as fotomicrografias obtidas a partir da análise de microscopia eletrônica para os carvões virgem CB e CV, respectivamente.

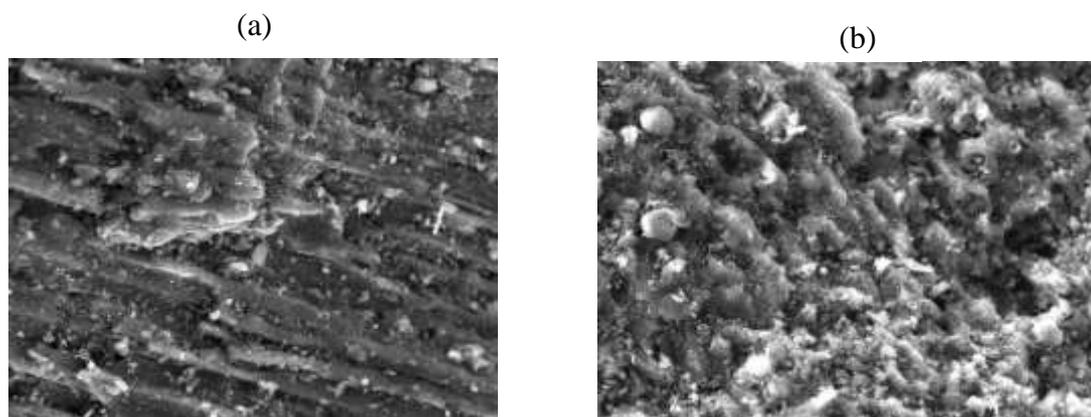


Figura 1. Fotomicrografia das partículas de CAG: (a) Carvão CB com aumento de 700x; (b) carvão CV com aumento de 700x.

Pela análise das fotomicrografias foi possível observar que as partículas do carvão ativado granular CB, avaliadas no microscópio, apresentam uma superfície heterogênea, dividida em partes lisas e outras rugosas. Enquanto que na análise do CV, foi possível observar superfície rugosa, apresentando ranhuras resultantes de poros superficiais na maior parte de sua extensão.

Essas características estruturais encontradas estão relacionadas diretamente com a matriz que originou o carvão ativado (Machado, 2010).

Na análise complementar, utilizando o espectro de energia dispersiva (EDS), foram observados picos de baixa intensidade de alguns metais (Fe, Al, Si, Ca) para o carvão CB. No entanto, para o carvão CV, foi observado apenas um pico de baixa intensidade indicando a presença de sílica. Assim, foi possível verificar que o carvão CV apresenta maior pureza que o carvão CB.

3.1.3. Análise de Espectroscopia no Infravermelho

No espectro do infravermelho, foi possível identificar importantes regiões características de materiais adsorventes carbonáceos. Em ambos os carvões é possível observar uma banda larga na faixa entre 3400-3500 cm^{-1} , caracterizando estiramento de ligação O-H de grupos fenólicos ou ácidos carboxílicos (Silverstein e Bassler, 2006). Em ambos os espectros não é observada a presença da banda característica de carbonila, que normalmente apresenta-se em torno de 1700 cm^{-1} , com forte intensidade.

No entanto, no carvão CV é observada a banda ilustrada em 1634 cm^{-1} , atribuída às vibrações C=O dos carboxilatos, provenientes da matéria orgânica (Pimentel et al., 2006), podendo indicar também a presença de ácidos, anidridos e lactonas, muito comuns em carvões ativados. Bandas entre 1570-1580 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} aparecem nos espectros dos dois carvões, caracterizando a presença de ligação C=C de aromáticos e a vibração da ligação C-O de éteres ou álcoois, respectivamente (Guilarduci et al., 2006). Bandas específicas correspondentes ao carvão CB, de origem betuminosa, aparecem em torno de 1460 cm^{-1} e 875 cm^{-1} , ilustrando a presença de grupos metilenos e a deformação da ligação C-H fora do plano (Silverstein e Bassler, 2006), respectivamente. Uma banda em torno de 476 cm^{-1} foi observada apenas no carvão CV, indicando presença de SiO_2 , como mostrado na análise de EDS. Portanto, infere-se que o carvão CV possui maior característica ácida em comparação ao carvão CB.

3.1.4. Potencial Zeta

A Figura 2 abaixo mostra a análise do comportamento de cargas na superfície dos materiais adsorventes utilizados. O carvão CV apresenta dois pontos isoelétricos (PIEs): um em pH 7,11 e outro em pH 10,2. Então, a partir da figura, verifica-se que abaixo de 7,11 e acima de 10,2, o carvão possui cargas negativas na sua superfície. Enquanto na faixa entre os PIEs a superfície possui cargas positivas. O carvão CB apresenta cargas positivas na sua superfície em $\text{pH} < 2,72$, o qual é o seu único ponto isoelétrico. Então, de acordo com a curva obtida, em valores de pH acima de 2,72; o carvão CV possui concentração de carga negativas na sua superfície.

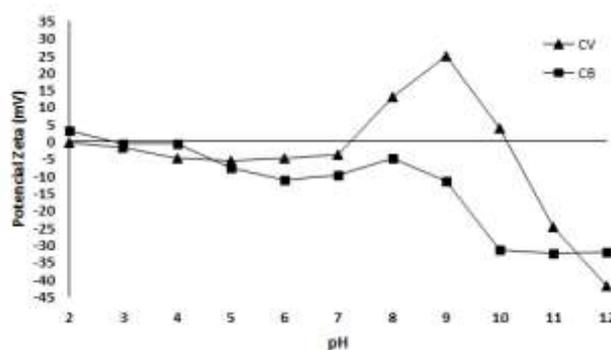


Figura 2. Análise do ponto de carga zero para os carvões CV e CB.

As soluções de fenol e bisfenol A utilizadas nos ensaios de adsorção possuem valores de pH em torno de 6,0 e 6,2, respectivamente. Assim, como os valores de pH das soluções são menores que seus valores de pK_a , as espécies mantêm-se no meio em suas formas neutras (Srivastava et al., 2005). Então, nestes valores de pH, ambos os carvões apresentam cargas negativas nas suas superfícies, o que diferenciaria pouco a adsorção destes compostos. A partir destes resultados, é possível inferir que as cargas presentes na superfície do carvão podem não influenciar de forma tão significativa a adsorção.

3.2. Ensaios de Adsorção

3.2.1. Tempo de Equilíbrio

A Figura 3 abaixo ilustra os resultados obtidos nos ensaios realizados com os dois carvões, a fim de encontrar o tempo de equilíbrio da adsorção dos compostos fenol e bisfenol A (BPA).

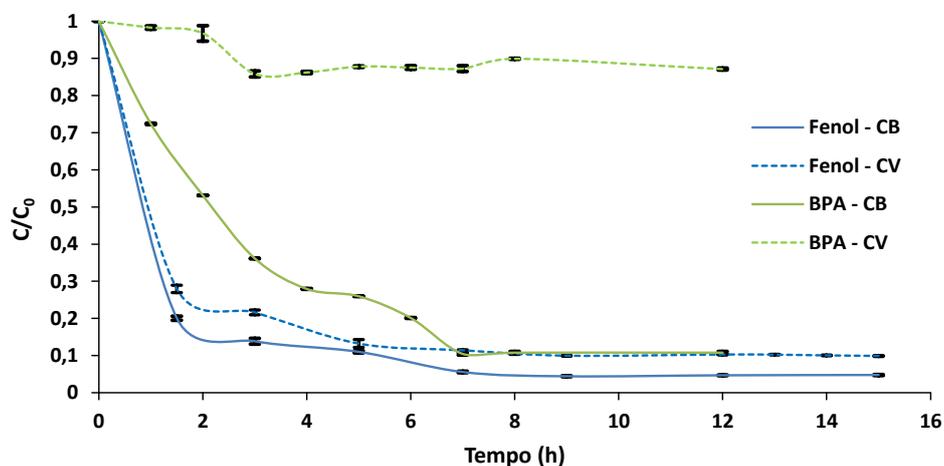


Figura 3. Avaliação do tempo de equilíbrio de adsorção com carvão CB e carvão CV em contato com fenol (Carvão = 2 g L^{-1} e Fenol = 100 mg L^{-1}) e Bisfenol A (Carvão = 20 mg L^{-1} e BPA = 20 mg L^{-1}).

Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio obtido foi em torno de 8 horas para CB, alcançando adsorção de 96% de fenol. Para o carvão CV, o tempo de equilíbrio da adsorção foi em torno de 12 horas, com 91% de remoção de fenol.

Para o BPA, os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio obtido foi em torno de 8 horas para o carvão CB, com adsorção de 90% do bisfenol A. Para o carvão CV, o tempo de equilíbrio da adsorção foi em torno de 4 horas, com adsorção em torno de 20% da concentração inicial de bisfenol A.

A partir destes resultados, foi possível observar que a adsorção de bisfenol A no carvão CV, de origem vegetal, foi menos favorável do que no carvão de origem betuminosa. Relacionando essas observações com a análise de área BET, é possível observar que, embora os tamanhos dos poros de ambos os carvões sejam muito próximos, o carvão CV possui características de menor porosidade e, assim, a adsorção do bisfenol é dificultada por seu maior tamanho quando comparado com o fenol.

Aktas e Çeçen (2007), em seus estudos sobre adsorção, dessorção e biorregeneração no tratamento de solução contendo 2-clorofenol com carvão ativado, relatam que a capacidade de adsorção tem relação com os grupos ácidos presentes na superfície do carvão. Assim, segundo os autores, quando houve menor presença de grupos ácidos no carvão, o que ocorre quando o carvão é ativado termicamente, a adsorção do 2-clorofenol foi maior. No presente trabalho, este comportamento foi também observado na baixa adsorção de bisfenol A no carvão CV, pois, de acordo com a análise de FTIR, este adsorvente apresenta grupo ácido específico (1634 cm^{-1}), o que pode torná-lo mais ácido que o carvão CB.

3.2.2. Isotermas de adsorção

A Figura 4 ilustra as isotermas de adsorção plotadas considerando os pontos experimentais e o ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir.

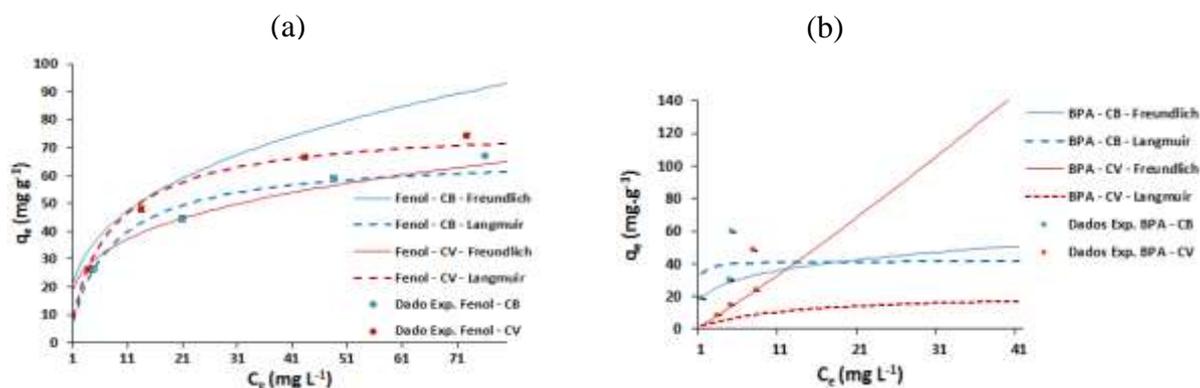


Figura 4. (a) Isotermas de Adsorção de fenol ajustadas aos Modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CB e CV (Carvão=2 g L⁻¹ e Fenol=100 mg L⁻¹); b) Isotermas de adsorção de bisfenol A (BPA) ajustadas aos Modelos de Freundlich e Langmuir para os carvões CB e CV. (Carvão=0,5 g L⁻¹ e BPA=20 mg L⁻¹).

A Tabela 2 apresenta os parâmetros experimentais obtidos no ajuste aos modelos de Freundlich e Langmuir para a adsorção com fenol e BPA. De acordo com a literatura, para o modelo de Freundlich, sabe-se que o parâmetro Kf indica a capacidade adsorptiva para o carvão ativado e o valor de 1/n indica a força da ligação, assim quanto maior for o valor de n, maior a irreversibilidade do processo indica que o valor de n deve estar entre 2-10 para indicar uma adsorção favorável (Masschelein, 1992). Enquanto que o modelo de Langmuir considera que o primeiro estágio da adsorção seja a formação da monocamada, além de considerar que a adsorção pode ser um fenômeno químico. Embora esta teoria tenha limitações quanto à energia e as condições para formação da monocamada, foi considerado que como a solução em questão é monocomponente e assim, de menor complexidade, os parâmetros poderiam ser ajustados de forma satisfatória.

Tabela 2. Parâmetros obtidos nas isotermas dos carvões CB e CV com o fenol e bisfenol A ajustados aos Modelos de Freundlich e Langmuir.

Modelos	Parâmetros	Carvão CB		Carvão CV	
		Fenol	BPA	Fenol	BPA
Freundlich	Kf	20,96	19,36	19,03	2,42
	n	2,94	3,85	3,57	0,91
	R ²	0,9999	0,9897	0,9993	0,8153
Langmuir	q _{máx.}	67,11	41,66	78,11	22,02
	b	0,1317	4,6161	0,1342	0,0868
	R _L	0,06457	0,0109	0,08709	0,3691
	R ²	0,9982	0,9985	0,9961	0,9964

Unidades: *Kf (mg.g⁻¹)(mg.L⁻¹)^{1/n}; q_{máx.} (mg.g⁻¹); b (L.mg⁻¹).

Durante os ensaios de isoterma, verificou-se que a adsorção de fenol mostrou-se favorável, pois foram obtidos para o modelo de Freundlich e Langmuir os valores de n iguais a 2,94 e 3,57 e valores de q_{máximo} (capacidade máxima de adsorção de uma monocamada) de 67,11 e 78,11 mg g⁻¹ para CB e CV, para os carvões CB e CV, respectivamente.

Valores de 1/n próximos aos encontrados neste estudo foram verificados em estudos de adsorção de fenol com carvões ativados granulares e pulverizados oriundos de modos de ativação diferentes. Aktas e Çeçen (2006) encontraram valores de n correspondente a 5,35 e

4,36 para adsorção de fenol em carvões ativados termicamente e quimicamente, respectivamente. Dobbs e Cohen (1980) investigaram a adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado comercial Filtrasorb 300 (Calgon Corporation), assim encontraram valor de K_f 21 mg g^{-1} para adsorção de fenol aproximadamente e n de 1,85. Enquanto que para a adsorção de 2-clorofenol, obtiveram K_f correspondente a 51 mg g^{-1} e n igual a 2,43.

O resultado da adsorção de bisfenol A para o carvão CB ajustou-se de forma satisfatória ao modelo de Freundlich (Tabela 2), obtendo-se como parâmetros experimentais os valores de K_f igual a 19,36 e n de 3,85. Enquanto que o mesmo comportamento não foi observado na adsorção do composto no carvão CV, obtendo-se para K_f e n os valores de 2,46 e 0,91, respectivamente. Verifica-se, então, que a adsorção de BPA em CV não é favorável, pois o valor de K_f resultou num valor muito baixo em relação ao carvão CB e o valor de n que se apresentou muito baixo, fora da faixa de entre 2-10 indicando a pouca interação entre adsorvente e adsorvato.

O comportamento da adsorção do bisfenol repetiu-se no ajuste ao modelo de Langmuir, pois a partir dos valores encontrados para o $q_{\text{máx}}$ e para o parâmetro b , quando comparado os dois carvões, é possível verificar que a adsorção com o carvão CV possui menor intensidade do que com o carvão CB.

A teoria de Langmuir admite que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de bisfenol A. Assim, a formação da monocamada para o carvão CV pode ter sido dificultada provavelmente devido a um impedimento estérico à formação das camadas posteriores na adsorção, pois a molécula de bisfenol A possui maior tamanho quando comparado ao fenol e este adsorvente possui tamanho de poro menor que o carvão CB, que adsorveu melhor o bisfenol A.

Park et al. (2015) compararam a adsorção de bisfenol A em diferentes tipos de adsorventes, incluindo carvões ativados e minérios como hematita e magnesita. Então, verificou que o carvão que continha teores de íon ferro adsorveu maior quantidade do composto, através da formação de complexos de coordenação entre os grupos hidroxila e o ferro. De acordo com a análise de EDS para os carvões CB e CV, verifica-se também a presença de ferro em CB, o que pode corroborar para maior adsorção de bisfenol.

A partir destes valores, é possível inferir que a adsorção de bisfenol não é preferencial quando comparada ao fenol, visto que o valor obtido para a formação da monocamada ($q_{\text{máx}}$) está duas vezes menor do que valor encontrado para o fenol.

A adsorção de bisfenol A quando comparada à adsorção de fenol, considerando ambos os carvões, mostrou-se menos favorável. Adicionalmente, os resultados da adsorção de BPA no carvão CV apresentaram-se de forma menos satisfatória dentre todos os sistemas estudados. Os resultados encontrados referentes às baixas adsorções do carvão CV para o BPA podem estar relacionados às características químicas da superfície do carvão e porosidade dos adsorventes. Na análise de infravermelho, o carvão CV possui uma banda específica em 1643 cm^{-1} que trata-se de grupos carboxilatos, que podem deixar a superfície mais carregada negativamente em comparação ao carvão CB. E então, pode ocorrer repulsão eletrostática entre a superfície polar do adsorvente e a estrutura hidrofóbica do bisfenol A, já que seu coeficiente octanol-água (K_{ow}) tem valor em torno de 3,4 que confere elevada hidrofobicidade ao composto (Choi et al., 2005). Esta observação também foi feita por Tsai et al. (2006), que estudaram a adsorção de bisfenol A em diferentes materiais adsorventes, tais como carvões ativados e minérios (andesita, terra diatomácea), além de comparar carvões de diferentes matrizes carbonáceas. Os autores verificaram que a baixa adsorção de bisfenol estava relacionada com o aumento da quantidade de grupos ácidos na superfície, o que ocorria para os minerais. Assim como neste estudo, eles também encontraram valores de área BET e $q_{\text{máx}}$ maiores para o carvão betuminoso quando comparado ao vegetal.

No entanto, a análise do ponto isoelétrico mostrou que os adsorventes possuem, numa grande faixa de pH, suas superfícies negativas. Então, a concentração de cargas na superfície do material pode não exercer grande influência no fenômeno da adsorção destes compostos nestes carvões. Assim, é necessário considerar, além da polaridade entre adsorvato e adsorvente, também as características de área superficial e porosa entre os carvões aqui estudados.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O carvão CB apresentou-se mais eficiente na adsorção de fenol, com 96% de remoção em comparação ao carvão CV (91%). O mesmo comportamento foi observado na remoção de bisfenol A, porém com maior diferença de remoção. Houve remoção de BPA de 90% e 20% para os carvões CB e CV, respectivamente.
- Os ajustes aos modelos de Freundlich e Langmuir foram realizados com sucesso para a adsorção de fenol, considerando ambos os carvões. A adsorção de bisfenol A também ajustou-se de forma satisfatória ao de Langmuir, considerando ambos os carvões. Para o modelo de Freundlich, apenas o carvão CB ajustou-se com sucesso.
- Os fatores observados que influenciam a adsorção podem estar relacionados com a área superficial disponível para adsorção, tamanho médio dos poros, característica da superfície do adsorvente (presença de grupos ácidos, metais), polaridade e tamanho da molécula do adsorvato.
- As características físico-químicas encontradas para os carvões ativados comerciais, tais como área superficial, densidade de carga na superfície etc. estão relacionadas diretamente com as matrizes carbonáceas - vegetal e betuminosa.
- Para remoção de fenol de águas, os dois carvões podem ser utilizados com sucesso, visto que o carvão CV possui menor custo devido a origem nacional. No entanto, para remoção de bisfenol A, o carvão CB é mais eficiente, pois possui maior habilidade em reduzir a quantidade deste poluente, reduzindo futuros impactos ambientais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de doutorado e fomento ao estudo, ao Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ, ao Laboratório de Controle de Poluição de Águas e ao laboratório GREENTEC, na Universidade Federal do Rio de Janeiro e ao Laboratório de Engenharia Sanitária da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, pelas análises realizadas.

6. REFERÊNCIAS

- AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Effect of type of carbon activation on adsorption and its reversibility. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 81, p. 94-101, 2006. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.1363>
- AKTAS, O.; ÇEÇEN, F. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 769–777, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.050>

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed. Washington, 2005.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>
- CHOI, K. J.; KIM, S. G.; KIM, C. W.; KIM, S. H. Effects of activated carbono types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. **Chemosphere**, v. 58, p. 1535–1545, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.080>
- CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: EdUSP, 1981.
- DEZOTTI, M.; BILA, D. M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 3, n. 3, p. 651-666, 2007.
- DOBBS, R. A.; COHEN, J. M. **Carbon adsorption isotherm of toxics organics**. EPA-600/8-80-023. Washington: USEPA, 1980.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000700017>
- ECKENFELDER, J. W. W. **Industrial water pollution control**. 3. ed. New York: Mc Graw-Hill, 1999. (Water Resources and Environmental Engineering).
- GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>
- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000600015>
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. [S.l.]: Academic Press, 1982. p. 40-48.
- MACHADO, C. R. A. **Avaliação do processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- MASSCHELEIN, W. J. Adsorption. In: MARCEL DEKKER, INC. **Unit processes in drinking water treatment**. Nova York: [s.n.], 1992. p. 321-363.
- MONTAGNER, T. A. **Desenvolvimento e validação de método de análise de bisfenol A em amostras de saliva humana por cg-em**. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2003.

- PARK, H.; KODURU, J. R.; CHOO, K.; LEE, B. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles forenhanced removal of bisphenol A and natural organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 315–324, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.012>
- PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v. 52, p. 194-199, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132006000300013>
- SANT'ANNA JÚNIOR, G. L. **Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 89–104, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.016>
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Guanabara: LTC, 2006.
- TSAI, W. T.; LAI, C. W.; SU, T. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 169–175, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.055>
- WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 62, p. 131–140, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2004.08.013>