

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - UFC**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL - SANEAMENTO AMBIENTAL**

**MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME**

**EMPREGO DE QUITINA E QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE  
FENOL DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

**FORTALEZA-CE**

**2006**



**MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME**

**EMPREGO DE QUITINA E QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE  
FENOL DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.  
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

**FORTALEZA**

**2006**

**MARIA APARECIDA LIBERATO MILHOME**

**EMPREGO DE QUITINA E QUITOSANA PARA ADSORÇÃO DE  
FENOL DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.  
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Aprovada em \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Sandra Tédde Santaella  
Universidade Federal do Ceará - UFC

---

Prof. Dr. Carlos Emanuel Carvalho Magalhães  
Universidade Estadual do Ceará- UECE

A meus pais, Murilo e Joanna, ao meu irmão  
Marcus e a meu esposo Marcelo, meus  
eternos amores.

## AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela orientação, incentivos, por todo o conhecimento transmitido e pelo companheirismo surgido ao longo dos anos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

A Profa. Dra. Sandra Tédde Santaella, por aceitar participar da banca e pelo apoio e contribuições que ofereceu durante a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Carlos Emanuel Carvalho Magalhães, por aceitar participar da banca.

Ao Dr. Danilo Caldas de Queiroz, da Empresa Delta – *Produtos Naturais e Dietéticos*, pelo fornecimento da quitina e quitosana e pelas discussões e contribuições sobre o trabalho.

Ao Laboratório de Saneamento (LABOSAN) pelo fornecimento do efluente da refinaria de petróleo (Petrobrás/LUBNOR- Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste).

Ao Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) em especial a amiga Érika pela disponibilidade em realizar as análises do efluente.

Ao Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC), em especial a Sra. Tecia Vieira pelo apoio e por ceder gentilmente o laboratório para realização dos experimentos de adsorção em leito fixo.

Ao Prof. Dr. Francisco Monte, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC por proporcionar as análises realizadas no HPLC.

Aos colegas de laboratório Isadora, Wagner, Rudy, André, Newton, Ionete, Sara pelo apoio e momentos de convívio e descontração .

Ao Rivelino Martins Cavalcante, pela amizade e colaborações oferecidas durante a pesquisa.

Ao colega Rommel Viana, pela contribuição na realização da etapa experimental deste trabalho.

Ao Jefferson Pereira, pelo apoio no transcorrer na pesquisa e pelos momentos de alegria compartilhados no dia-a-dia do laboratório.

Ao Francisco Cláudio de Freitas Barros pela disponibilidade e ensinamentos oferecidos para o procedimento das análises dos adsorventes.

Aos companheiros de Mestrado, pelo convívio e aprendizagem compartilhada durante o período das disciplinas, em especial a amiga Neyliane pelos anos de amizade e alegrias.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante do curso.

Ao meu esposo Marcelo Nogueira pelo apoio, compreensão e amor dedicado no decorrer do trabalho.

Aos meus pais e irmão pelo incentivo, carinho e inspiração que sempre me proporcionaram.

A Deus por me permitir concluir mais uma etapa importante na vida.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

“Nunca ande pelo caminho traçado,  
pois ele conduz somente até onde os  
outros foram”

Graham Bell

## RESUMO

Nesta pesquisa foi avaliada a eficiência dos adsorventes quitina e quitosana na adsorção de fenol utilizando a água residuária produzida pela LUBNOR - Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste, refinaria da Petrobras, localizada em Fortaleza. O estudo foi dividido em duas etapas: estudo em batelada e em coluna de leito fixo. Na primeira etapa foram avaliados a variação da massa do adsorvente e o efeito da mudança do pH do meio. As melhores condições (massa 0,2 g e pH 6) foram então adotadas nos estudos posteriores de batelada. Estudos cinéticos mostraram que a adsorção máxima ocorreu em torno de 5 horas para quitina e 6 horas para quitosana. A aplicação dos dados experimentais de cinética aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, sugerem que quitosana e quitina seguem reação de primeira e segunda ordem, respectivamente. As capacidades máximas de adsorção obtidas nos estudos de equilíbrio, envolvendo isotermas de Langmuir, foram 1,96 mg/g para quitina e 1,26 mg/g para quitosana. Na segunda etapa da pesquisa, foram estudados os parâmetros tempo de detenção hidráulica (TDH), altura do leito fixo e pH da solução fenólica, para verificar as melhores condições operacionais da coluna. As máximas percentagens de remoção de fenol obtidas em coluna foram em torno de 70-80% para ambos os adsorventes. No estudo da regeneração dos adsorventes foram testados os eluentes acetona, acetona 50% v/v, etanol e etanol 50% v/v. Dentre estes, o etanol 50% v/v mostrou maior eficiência para recuperação do fenol adsorvido, bem como para regeneração do adsorvente. A avaliação dos parâmetros físico-químicos pH, condutividade, turbidez, TOG, DQO e sólidos dissolvidos, sugerem uma melhoria da qualidade do efluente petrolífero após o tratamento com os adsorventes quitina e quitosana.

Palavras-chave: adsorção, quitina, quitosana, fenol, água residuária, refinaria de petróleo

## ABSTRACT

In this research was evaluated the efficiency of the adsorbents chitin and chitosan on the phenol adsorption using the wastewater produced by LUBNOR - Lubricants and Petroleum Derivative of Northeast Brazil, an oil refinery of Petrobras, located in Fortaleza, Ceará. The study was divided in two stages: study in batch and column of fixed bed. In the first stage were initially investigated the effect of the mass of adsorbent and the effect pH from phenolic solution. The optimum parameters (mass 0,2 g and pH 6) were adopted for the subsequent studies of batch. The adsorption kinetic showed that the equilibrium of adsorption happened in 5 hours for chitin and 6 hours for chitosan. The application of the experimental data to the models of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticles diffusion, suggest that chitosan and chitin follow adsorption kinetic of first and second order respectively. The maximum adsorption capacities obtained, using the Langmuir model, were 1,96 mg/g for chitin and 1,26 mg/g for chitosan. In the second stage of the research, were studied the variation of hydraulic detention time (HDT), height of the bed and pH of the phenolic solution, to verify the optimum conditions of column operation. The maximum phenol removal obtained were 70-80% for both adsorbents. In this study the regeneration of the adsorbents were tested with eluents acetone, acetone 50% v/v, ethanol and ethanol 50% v/v. Of these, ethanol 50% v/v, was more efficiency in the phenol recovery, as well as in the regeneration of the adsorbent. The evaluation of the parameters physical-chemical pH, conductivity, turbidity, oil and greases, COD and dissolved solids, suggest an improvement of quality from wastewater of refinery after the treatment with the adsorbents chitin and chitosan.

Keywords: adsorption, chitin, chitosan, phenol, wastewater, petroleum refinery

## LISTA DE TABELAS

TABELA - 1: Propriedades físico-químicas do fenol .....	23
TABELA - 2: Parâmetros físico-químicos do adsorvente.....	42
TABELA - 3: Distribuição do tamanho de partículas do adsorvente.....	48
TABELA - 4: Propriedades do leito adsorvente. ....	49
TABELA - 5: Parâmetros monitorados e métodos analíticos aplicados .....	51
TABELA - 6: Parâmetros cinéticos para adsorção em quitosana.....	61
TABELA - 7: Parâmetros cinéticos para adsorção em quitina.....	64
TABELA - 8: Parâmetros das isotermas de adsorção . ....	67
TABELA - 9: Comparação entre as capacidades de adsorção experimentais e teóricas.....	68
TABELA - 10: Desvio percentual normalizado dos adsorventes. ....	68
TABELA - 11: Características de adsorção de isotermas de adsorção de Langmuir.....	69
TABELA - 12: Valores de fator de separação ( $R_L$ ) calculados para quitina e quitosana.....	69
TABELA - 13: Comparação entre as capacidades de adsorção entre adsorventes. ....	70
TABELA - 14: Parâmetros operacionais na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; pH 6; altura do leito: 18,5 cm; Área 0,95 cm <sup>2</sup> , Volume: 20 mL). ....	72
TABELA - 15: Parâmetros de adsorção em leito fixo. ....	76
TABELA - 16: Testes preliminares para escolha do eluente para regeneração do adsorvente, Condições: 30 mg fenol/L, 0,8 g adsorvente, pH 6, fluxo 2 mL/min.....	77
TABELA - 17: Parâmetros do efluente bruto dopado e tratado por adsorção.....	79

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA - 1: Modelo da estrutura porosa da partícula de um adsorvente .....	28
FIGURA - 2: Curva de ruptura (breakthrough).....	31
FIGURA - 3: Estruturas da celulose (a) e da quitina (b). .....	38
FIGURA - 4: Estrutura da quitosana .....	40
FIGURA - 5: Esquema da instalação experimental da coluna de adsorção.....	47
FIGURA - 6: Imagem da instalação experimental da coluna de adsorção.....	47
FIGURA - 7: Remoção de fenol em função da quantidade de adsorvente (Volume de solução 10 mL, concentração 30 mg fenol/L, pH 6, tempo de agitação de 24h) .....	52
FIGURA - 8: Efeito da variação do pH na adsorção do fenol (0,2 g de adsorvente/10 mL; tempo de agitação: 24h, concentração: 30 mg fenol/L) .....	53
FIGURA - 9: Efeito do pH na dissociação do fenol (Concentração inicial: 30 mg fenol/L .....	57
FIGURA - 10: Efeito do tempo de agitação e concentração de fenol na adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente).....	59
FIGURA - 11: Modelo cinético de pseudo - primeira ordem para adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente).....	59
FIGURA - 12: Modelo cinético de pseudo - segunda ordem para adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente).....	60
FIGURA - 13: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente) .....	60
FIGURA - 14: Efeito do tempo de agitação e concentração de fenol na adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente).....	62
FIGURA - 15: Modelo cinético de pseudo - primeira ordem para adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente).....	62
FIGURA - 16: Modelo cinético de pseudo - segunda ordem para adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/20 mL, temperatura ambiente).....	63
FIGURA - 17: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/20 mL, temperatura ambiente) .....	63
FIGURA - 18: Isotermas de adsorção experimentais para quitina e quitosana (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente) .....	65
FIGURA - 19: Isoterma de Langmuir quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente).....	65
FIGURA - 20: Isoterma de Freundlich quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g / 10 mL, temperatura ambiente) .....	66
FIGURA - 21: Isotermas de adsorção Langmuir em quitosana (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente) .....	66
FIGURA - 22: Isotermas de adsorção Freundlich em quitosana (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente) .....	67

FIGURA - 23: Influência do TDH na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L, pH 6, altura do leito: 8,5 cm). .....	71
FIGURA - 24: Influência da altura do leito na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; pH 6; TDH 13,3 min).....	73
FIGURA - 25: Influência do pH inicial na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; TDH 13,3 min; Altura do leito: 18,5 cm). .....	74
FIGURA - 26: Curva de ruptura quitina (Concentração inicial: 30 mg fenol/L, pH 6, TDH 13,3 min, altura do leito: 18,5 cm). .....	75
FIGURA - 27: Curva de ruptura quitosana. (Concentração inicial: 30 mg fenol/L, pH 6, TDH 13,3 min, altura do leito: 18,5 cm). .....	75
FIGURA - 28: Estudo da regeneração da coluna com quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; pH 6; TDH 13,3 min; altura do leito: 18,5 cm). .....	77
FIGURA - 29: Histograma comparativo da remoção dos parâmetros físico-químicos do efluente após tratamento com quitina e quitosana – Efluente dopado (30 mg fenol/L) , Leito 18,5 cm; TDH 13,3 min.....	79

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVEATURAS

$\varepsilon$	Porosidade do leito de adsorvente (adim.)
$\rho_{ap}$	Densidade aparente do adsorvente ( $\text{g/cm}^3$ )
$\rho_E$	Densidade de empacotamento do leito de adsorvente ( $\text{g/cm}^3$ )
b	Constante de Langmuir (L/mg)
C	Concentração do adsorbato em fase fluida (mg/L)
$C_0$	Concentração inicial de adsorbato (mg/L)
$C_e$	Concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
D	Diâmetro interno da coluna de adsorção (cm)
DQO	Demanda química de oxigênio (mg/L)
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
GD	Grau de desacetilação
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia a Líquido de alto Desempenho)
$K_1$	Constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ )
$K_2$	Constante de pseudo-segunda ordem (g/mg.h)
$K_a$	Constante de dissociação do ácido (adim.)
$K_i$	Constante de difusão ( $\text{mg/g.h}^{-1/2}$ )
L	Comprimento da coluna (cm)
LUB	Length of unused bed (Comprimento de leito não usado) (cm)
LUBNOR	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste
M	Massa de adsorvente (g)
n	Constante de Freundlich (adim.)
p	Constante de Freundlich ( $\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ )
P	Desvio percentual normalizado
POA	Processos oxidativos avançados
q	Capacidade de adsorção em um instante t (mg/g)
$q_1$	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-primeira ordem (mg/g)
$q_2$	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-segunda ordem (mg/g)
$q_e$	Capacidade de adsorção experimental (mg/g)

$q_F$	Capacidade de adsorção teórica de Freundlich (mg/g)
$q_L$	Capacidade de adsorção teórica de Langmuir (mg/g)
$q_{max}$	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g)
$R^2$	Coefficiente de correlação (adim.)
$R_L$	Fator de separação
SD	Sólido dissolvidos (mg/L)
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente-Ceará
t	tempo (h)
TDH	Tempo de detenção hidráulica (min)
TOC	Carbono orgânico total (mg/L)
TOG	Teor de óleos e graxas (mg/L)
$t_x$	Tempo de saturação (min)
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta - visível
$V^*$	Volume estequiométrico (mL)
$V_{ap}$	Volume aparente (cm <sup>3</sup> )
$V_b$	Volume de ruptura (mL)
$V_L$	Volume interno da coluna vazia (cm <sup>3</sup> )
$V_x$	Volume de saturação (mL)
ZTM	Zona de transferência de Massa

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1. Objetivo Geral .....	20
2.2. Objetivos Específicos .....	20
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
3.1. Águas residuárias das refinarias de petróleo .....	21
3.2. Compostos fenólicos .....	22
3.2.1. Propriedades e toxicidade do fenol.....	22
3.3. Métodos de remoção de fenóis de águas residuárias industriais .....	24
3.3.1. Adsorção - Conceitos básicos .....	27
3.3.1.1. Equilíbrio de adsorção .....	29
3.3.1.2. Adsorção em batelada.....	29
3.3.1.3. Adsorção em leito fixo .....	30
3.3.1.4. Adsorção de compostos fenólicos .....	31
3.4. Adsorventes quitinosos .....	38
3.4.1. Quitina.....	38
3.4.2. Quitosana.....	39
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
4.1. Reagentes e solventes.....	42
4.2. Adsorventes .....	42
4.3. Preparação das soluções.....	43
4.4. Análise cromatográfica do fenol .....	43
4.5. Procedência da água residuária.....	43
4.6. Adsorção em batelada.....	44
4.6.1. Efeito da variação da massa .....	44
4.6.2. Efeito da variação do pH .....	44
4.6.3. Isotermas de adsorção.....	44
4.6.4. Cinética de adsorção.....	45

4.7. Adsorção em coluna (Leito fixo).....	46
4.7.1. Caracterização do leito adsorvente.....	48
4.7.2. Estudo dos parâmetros operacionais (TDH, altura do leito, pH) .....	49
4.7.3. Curvas de ruptura.....	50
4.7.4. Regeneração da coluna .....	50
4.7.5. Análise dos parâmetros físico-químicos do efluente .....	50
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>51</b>
5.1. Adsorção em batelada.....	52
5.1.1. Efeito da variação da massa de adsorvente.....	52
5.1.2. Efeito do pH da solução .....	53
5.1.2.1. Influência do pH nas espécies de Fenol em equilíbrio.....	54
5.1.2.2. Influência do pH nas interações fenol-adsorvente .....	57
5.1.3. Cinética de adsorção.....	58
5.1.4. Isotermas de adsorção .....	64
5.1.4.1. Comparação da capacidade de adsorção entre adsorventes.....	70
5.2. Adsorção em Leito fixo .....	71
5.2.1. Efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH).....	71
5.2.2. Efeito da altura do leito.....	72
5.2.3. Efeito do pH.....	73
5.2.4. Curvas de ruptura.....	74
5.2.5. Regeneração do adsorvente .....	76
5.2.6. Análise dos parâmetros do efluente .....	78
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>80</b>
<b>7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES .....</b>	<b>82</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a degradação do meio ambiente tem aumentado substancialmente em função da acelerada extração de matéria prima, queima de combustíveis e desenvolvimento econômico.

As refinarias de petróleo são responsáveis pela transformação do óleo cru em derivados como diesel, gasolina e combustível, e durante este processo, liberam grande quantidade de efluentes contaminados. Estes efluentes muitas vezes, são tratados em estações de tratamento situadas nas próprias refinarias e depois descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores.

Segundo Wake (2005) as companhias de petróleo vêm se empenhando para que seus efluentes se enquadrem nos limites estabelecidos pela legislação ambiental. A percentagem de refinarias que utilizam métodos físico-químicos e biológicos antes de descarregarem seus despejos, aumentou de 23% em 1969, para 91% em 2000.

De um modo geral, o impacto ambiental provocado pelo descarte do efluente é avaliado pela quantidade e toxicidade dos constituintes presentes.

As águas residuárias petrolíferas contêm diversos contaminantes como hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados, fenóis e metais pesados (Félix, 2005). Estes compostos muitas vezes não conseguem ser totalmente removidos por tratamentos convencionais, como físico-químicos (coagulação, floculação, filtração, oxidação química) e biológicos (lodos ativados, filtros biológicos), permanecendo dissolvidos no efluente. A adsorção tem sido um método bastante eficaz para remoção destes compostos, mesmo em pequenas concentrações.

A busca por materiais naturais para remoção de compostos orgânicos por adsorção tem sido crescente (Nascimento, 2003a). Resíduos da agricultura e pesca têm mostrado um grande potencial no tratamento de efluentes contaminados. Quitina, um resíduo do processamento do camarão, e quitosana, derivado da quitina, podem ser utilizadas como materiais adsorventes de poluentes hídricos. O emprego de resíduos industriais pode ser vantajoso, pois além de remover contaminantes, reduz o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo.

---

As legislações ambientais estabelecem níveis cada vez mais baixos dos parâmetros relacionados aos padrões de lançamento de efluentes e do corpo receptor. No Brasil, este controle é feito através da Resolução do CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005, cumprida através de legislações estaduais. Os padrões de lançamento de efluentes estabelecem limite de 0,5 mg/L de fenóis totais e 20 mg/L para óleos e graxas. A Portaria da SEMACE 154/2002 considera o máximo permitido para DQO em águas residuárias industriais de 200 mg/L.

Compostos fenólicos habitualmente presentes nos efluentes das refinarias, são tóxicos para a saúde humana, mesmo quando presentes em concentrações inferiores às letais. A concentração média de fenol normalmente encontrada nos despejos das refinarias de petróleo é 154 mg/L (Braile, 1993). O controle dos níveis de fenol e de outros contaminantes é bastante relevante para a preservação do meio ambiente.

Assim sendo, faz-se necessária a inovação das tecnologias atuais, e o desenvolvimento de materiais que possam ser reutilizados no tratamento de efluentes industriais. Neste trabalho, estudou-se o emprego de quitina e quitosana para adsorção de fenol como tratamento de água residuária de refinaria de petróleo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar a adsorção de fenol em quitina e quitosana, em sistema de batelada e leito fixo, visando o tratamento de efluente de refinaria de petróleo, bem como à melhoria de sua qualidade.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Realizar estudos em sistema de batelada, para determinação do mecanismo e da capacidade de adsorção do fenol, em quitina e quitosana, aplicando modelos teóricos cinéticos e de equilíbrio.
- Avaliar a eficiência da coluna de adsorção, contendo quitina e quitosana, para remoção de fenol e investigar a possibilidade de reutilização dos adsorventes.
- Determinar a variação dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade, SD, TOG, DQO) do efluente antes e após o tratamento com os adsorventes quitina e quitosana em sistema de leito fixo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Águas residuárias das refinarias de petróleo

Do ponto de vista ambiental, as refinarias são consideradas fontes geradoras de poluição. Elas consomem bastante água durante o processo de conversão do petróleo, produzindo grandes quantidades de despejos líquidos, alguns de difícil tratamento. De modo geral, o volume de efluentes é relativamente proporcional às quantidades de óleo refinado. No caso do Brasil, as refinarias do sistema Petrobrás geram entre 0,40 a 1,60 m<sup>3</sup> efluente/m<sup>3</sup> óleo refinado (Mariano, 2001).

A principal função da água nas refinarias de petróleo é de resfriamento. No entanto, a água usada nas diversas operações de processamento contribui significativamente para a geração de efluentes. Tais efluentes são gerados nos processos de dessalinização de óleo cru, retificação com vapor, purga das caldeiras etc. As águas de processo freqüentemente entram em contato direto com o óleo das correntes de processo, sendo por esse motivo normalmente mais contaminadas que as águas de refrigeração (Mariano, 2001).

Os efluentes hídricos gerados nas refinarias variam grandemente a sua composição, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento e da forma de operação dessas unidades. O efluente produzido é constituído de diversas substâncias químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, sulfetos, amônia, sólidos suspensos, cianetos, compostos nitrogenados e metais pesados, como cromo, ferro, níquel, cobre, molibdênio, selênio, vanádio e zinco (Wake, 2005).

Os compostos orgânicos presentes nas águas residuárias petrolíferas são constituídos por hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), compostos sulfurados, nitrogenados e fenóis (Petrobras, 2000). Compostos fenólicos são relativamente solúveis em água, e estão presentes neste tipo de efluente em concentrações inferiores as dos hidrocarbonetos aromáticos.

### 3.2. Compostos fenólicos

Fenóis são caracterizados pela presença de um ou mais grupos hidroxila (OH) ligados diretamente a um anel aromático. Os mais comuns são fenol, naftol, cresol, catecol, clorofenóis e nitrofenóis. Fenol e seus derivados clorados e nitrogenados são produzidos por uma grande variedade de indústrias, incluindo refinarias de petróleo, plásticos, farmacêuticas, pesticidas e fertilizantes (Ahmaruzzaman, 2005).

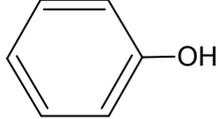
Compostos fenólicos são considerados poluentes primários, devido sua alta toxicidade e baixa biodegradabilidade. O fenol, por exemplo, em concentração entre 10 e 100 mg/L é letal para a vida aquática em 96 h. A recalcitrância dos compostos fenólicos é bem conhecida, sendo alguns considerados carcinogênicos. A contaminação de água de abastecimento por compostos fenólicos, em concentrações próximas a 1 µg/L, pode gerar gosto e odor significantes, tornando seu uso impraticável (Rao e Viraraghavan, 2002).

#### 3.2.1. Propriedades e toxicidade do fenol

Fenol é um composto inflamável, corrosivo, higroscópico, com volatilidade inferior a da água e solúvel em álcool, éter, glicerol e moderadamente solúvel em água. É também conhecido como hidroxibenxeno, benzenol, álcool fenil ou fenil hidróxido. No estado puro apresenta-se como um sólido incolor, com odor forte característico, detectável em concentrações muito baixas (40 µg/L no ar e 1-8 mg/L em água) (EPA, 2000). EPA recomenda limite de 3,5 mg fenol /L em águas superficiais para proteção das pessoas da contaminação da água e de peixes (ATSDR, 1999).

Algumas das propriedades físico-químicas do fenol encontram-se listadas na TABELA 1.

TABELA - 1: Propriedades físico-químicas do fenol

Propriedades	Dados
Estrutura química	
Fórmula empírica	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
Massa molar (g/mol)	94,12
Ponto de fusão (°C)	43,00
Ponto de ebulição (°C)	181,80
Pressão de vapor (mm Hg, 25°C)	0,35
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,06
Solubilidade em água (g/L, 25°C)	87,00
pK <sub>a</sub>	9,89

Fonte: EPA (2000)

O uso primário do fenol está associado à produção de resinas fenólicas que são utilizadas na construção de madeira compensada, automóveis e indústrias de aparelhos eletrodomésticos. Fenol também é usado na produção de produtos intermediários da fabricação de nylon e resinas epóxicas. Devido a sua ação anti-séptica pode ser aplicado em desinfetantes e em produtos de higiene pessoal. Segundo Kujawski (2004), a capacidade de produção global de fenóis atingiu 7,8 milhões de toneladas em 2001.

Fenol é altamente irritante à pele, olhos e membranas mucosas em humanos depois de curto período de inalação ou exposição dermal. É considerado tóxico a humanos em concentração de 13 mg/kg corporal e 10,0 g no organismo é fatal. Anorexia, perda de peso progressiva, diarreia, vertigem, salivação, uma coloração escura da urina e sangue e efeitos no fígado têm sido reportados por exposição crônica (EPA, 2000).

### 3.3. Métodos de remoção de fenóis de águas residuárias industriais

A seleção do processo de tratamento de efluentes industriais depende de fatores como: as características do efluente, a qualidade requerida, os custos e viabilidades envolvidos no processo.

Nas últimas décadas ocorreram grandes avanços dos métodos analíticos, permitindo o estabelecimento de normas e portarias que limitam as concentrações cada vez mais baixas de contaminantes lançados no meio ambiente.

Diferentes técnicas têm sido aplicadas para remover compostos fenólicos de águas poluídas incluindo oxidação química, coagulação química, extração por solventes, membranas e adsorção (Carmona, 2006).

A oxidação química é um método empregado para transformar contaminantes em produtos ou intermediários mais rapidamente adsorvidos ou biodegradáveis. Ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) são oxidantes comumente utilizados (Eckenfelder, 1989). Wu *et al* (2000) utilizaram ozonização para o tratamento de efluentes de fenólicos. A técnica mostrou ser favorável na remoção de fenol, uma vez que os autores verificaram que mesmo em pH básico, a degradação ocorreu predominantemente de modo direto, ou seja, através da molécula de  $O_3$ , não havendo portando reação com radicais intermediários.

Alguns estudos sugerem a oxidação eletroquímica para o tratamento de esgotos fenólicos (Yavuz, 2006). Durante este processo, a destruição do composto ocorre com deposição de produtos sob o eletrodo, formando um filme. Diferentes configurações de reatores eletroquímicos podem ser utilizadas. Körbahti e Tanyolac (2003) estudaram oxidação eletroquímica de fenol utilizando reator tubular contínuo, formado de um tubo de aço inox, com um anodo cilíndrico de carbono, inserido no centro. Neste estudo, o efeito do tempo de residência do esgoto fenólico sintético no tratamento eletroquímico foi avaliado. De acordo com os resultados obtidos, para uma concentração inicial de 450 mg fenol/L, densidade de corrente  $61,4 \text{ mA/cm}^2$  e tempo de residência de 10 e 20 minutos, a remoção de fenol foi de 56% e 78% respectivamente, e acima de 40 min todo o fenol foi consumido. Na pesquisa também foi verificado que aumentando a concentração inicial para 3100 mg fenol/L, densidade de corrente  $54,7 \text{ mA/cm}^2$  e tempo de residência de 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 h, a remoção de fenol atinge 42%, 71%, 81% e 98%, respectivamente.

Dentre as novas tecnologias para degradação de compostos fenólicos, encontram-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais baseiam-se na formação de radical hidroxila (HO.), que possuem grande capacidade de oxidação de poluentes orgânicos, muitas vezes resistentes a tratamentos oxidativos convencionais. São exemplos de processos de oxidação avançada: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>.

A degradação de fenol por UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> (Foto-Fenton) foi investigada por Will *et al* (2004). A técnica mostrou remoção de 90% para soluções fenólicas com teor de carbono orgânico total (TOC) de 100 mg/L e 3 h irradiação UV.

Segundo Kidak (2005) ultrassom pode ser aplicado para degradação de compostos fenólicos, através da decomposição direta do contaminante, ou por produção de espécies oxidativas. Wu *et al* (2001) estudaram a combinação da fotoquímica (UV) com o método de ultrassom. De acordo com seus resultados, a remoção de fenol pela combinação dos dois métodos alcançou 99% em 80 min, e 54% para ultrassom. A presença de produtos de reações intermediária tais como quinona, hidroquinona, catecol e resorcina, confirma a degradação oxidativa do fenol.

Varias outras técnicas, como extração em fase sólida (Rodriguez, 2000) extração por solvente (Yang, 2006), osmose reversa (Goncharuk,2002, Ipek 2004) microfiltração (Wei, 2004) têm sido utilizadas para remoção de fenóis de efluentes industriais aquosos. Porém, a maioria destes métodos envolve alto custo e promove a remoção incompleta dos poluentes, e muitas vezes, a formação de subprodutos tóxicos. Por isso os tratamentos biológicos muitas vezes são preferidos para a remoção de poluentes orgânicos.

Garcia *et al* (2000), estudaram a remoção de fenol por fungos de efluente de indústria de azeite de oliva. Neste estudo foram utilizadas quatro espécies fúngicas: *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* e *Geotrichum candidum*. A partir dos resultados obtidos, foi verificado que os fungos reduziram em 81% a concentração inicial de fenol (1200 mg/L). A eficiência de remoção de fenol pelas espécies de fungos (tratamento aeróbio) seguiu a seqüência: *Phanerochaete chrysosporium* > *Aspergillus niger* > *Aspergillus terreus*.

Jiang *et al* (2002) estudaram a degradação biológica de fenol por células imobilizadas de lodo ativado em reator aeróbio. O reator foi inoculado com lodo ativado e alimentado com fenol como fonte de carbono, a uma taxa de 1,5 g

fenol/Ld. A partir do 9º dia verificou-se o crescimento de grânulos microbianos formando flocos de tamanho médio de 0,52 mm. Verificou-se que partindo de uma concentração afluente de 500 mg fenol/L, no 32º dia de operação, a concentração diminuiu para 0,2 mg fenol/L. Através do estudo, concluiu-se que os grânulos microbianos imobilizados representam uma boa estratégia para biodegradação de altas taxas de fenol.

Hsien e Lin (2005) desenvolveram modelos para descrever a biodegradação de efluente fenólico de indústria petroquímica pelo processo de biofilme. Os experimentos foram realizados com um bioreator em leito fixo usando esponja de poliuretano como suporte de biomassa. O reator foi alimentado com esgoto fenólico a uma taxa de 3,56 L/d. A eficiência de remoção de fenol foi capaz de atingir 94%, durante o 13º ao 40º dia de operação. Através deste estudo foi concluído que a concentração de fenol obtida por dados experimentais foi ligeiramente maior que os obtidos por modelos simulados.

Felix (2005) estudou a remoção de fenóis totais de água residuária produzida em refinaria de petróleo, utilizando tratamento biológico com fungos. O sistema consistia de dois reatores (R1 e R2) aeróbios, inoculados com fungos da espécie *Aspergillus niger*. Os reatores operavam em fluxo contínuo e ascendente, com volume útil de 4,5 L, usando meios de suporte diferentes: manta agulhada de poliamida (reator R1) e espuma de poliuretano (reator R2). Os sistemas foram avaliados durante 157 dias, divididos em quatro fases, variando os tempos de detenção hidráulica (TDH) e adição de glicose. A eficiência de remoção de fenóis foi mais elevada, na segunda fase (TDH 8h, 0,5 g/L de glicose, durante 59 dias), atingindo 70 e 80% para R1 e R2, respectivamente.

Convencionalmente, métodos biológicos aeróbicos têm sido muito utilizados no tratamento de efluentes fenólicos. No entanto, devido ao alto gasto de energia e carga de lodo, métodos anaeróbicos algumas vezes são mais viáveis. Rojas (2001), utilizou em sua pesquisa um reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) para remover fenol. O reator foi submetido ao aumento gradativo da concentração de fenol (50-1200 mg/L), como única fonte de carbono. A máxima eficiência de remoção de fenol foi de 99%, com carga orgânica de 2,4 g fenol/L.dia, TDH de 12 horas, pH entre 7,5-8,5 e temperatura em torno de 30º C. Na prática, os reatores anaeróbios com maior êxito são aqueles que utilizam o reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB), capazes de tratar efluentes com alta carga orgânica.

No entanto, algumas pesquisas recentes têm reportado condições anóxicas para tratamento de esgotos fenólicos (Sarfraz *et al*, 2004), além de reatores anaeróbios de leito granular expandido (EGSB), que são uma modificação da tradicional tecnologia UASB, adaptados para tratar esgotos diluídos a baixas temperaturas (Collins *et al*, 2005).

Muitas vezes, durante a aplicação do tratamento biológico, a atividade microbiológica é limitada pela concentração de poluentes. Devido a sua toxicidade, a presença de altos níveis de compostos fenólicos tende a inibir as funções normais dos microorganismos. Neste contexto, nos últimos anos, a adsorção tem sido um dos métodos mais aplicados nos processos de separação e purificação de substâncias em escala industrial. Comparado com outros métodos, adsorção tem mostrado maior viabilidade para o tratamento de esgotos fenólicos (Nascimento, 2003b).

### 3.3.1. Adsorção - Conceitos básicos

O fenômeno da adsorção consiste na adesão de espécies químicas na superfície de um sólido. O composto adsorvido é denominado adsorbato e a fase sólida, adsorvente.

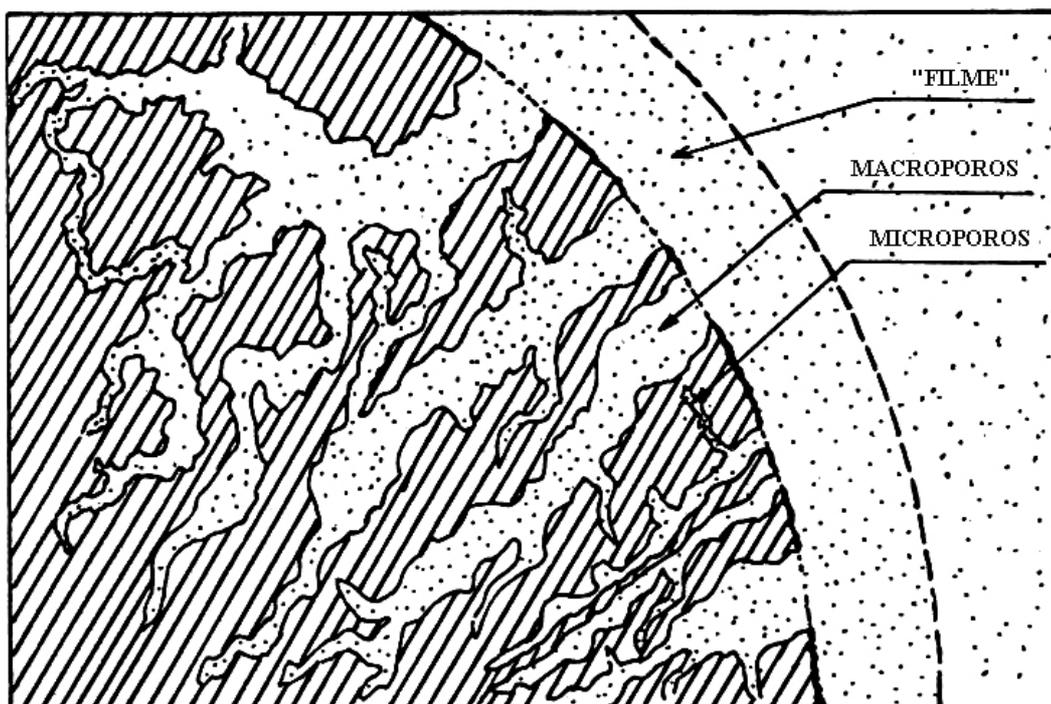
A habilidade de substâncias porosas adsorver vapor em grandes quantidades é reconhecida desde o século XVIII, mas sua aplicação em escala industrial tem sido aplicada mais recentemente, com o avanço de estudos sobre os fundamentos da adsorção (Mckay, 1996).

O processo de adsorção depende de vários fatores, como natureza do adsorvente, adsorbato e das condições operacionais (Cooney, 1999). As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem principalmente a temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção.

Com relação ao tipo de forças entre o adsorbato e o material adsorvente, pode-se classificar de duas formas: adsorção física e adsorção química

(quimiossorção). Na adsorção física, as forças envolvidas são relativamente fracas (forças de Van der Waals e interações dipolo) e o calor de adsorção é pequeno. Na adsorção química, ocorre uma interação similar à ligação química entre adsorvente e adsorbato, ocorrendo em sítios localizados, com formação de monocamada molecular (Cooney, 1999).

Basicamente, o mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas: 1) Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente; 2) transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção; 3) ocorrência da adsorção nos sítios (Barros, 2005). A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente. A FIGURA 1 ilustra a estrutura porosa do adsorvente.



Fonte: Barros, 2005.

FIGURA - 1: Modelo da estrutura porosa da partícula de um adsorvente

### 3.3.1.1. Equilíbrio de adsorção

A capacidade de um adsorvente interagir com um determinado soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvente e a espécie a ser adsorvida não é observada variação na concentração das espécies presentes na solução.

Em sistemas simples pode-se traçar uma curva relacionando concentração do soluto na fase sólida a sua concentração de equilíbrio na fase fluída. Essas curvas, traçadas à temperatura constante, são chamadas de isotermas de adsorção. Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Dentre os modelos de isotermas mais utilizados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich (Cooney, 1999).

A isoterma de Langmuir foi proposta em 1914 para explicar fenômenos de adsorção homogênea. Ela considera que a adsorção é localizada, em sítios energeticamente idênticos, ocupados por uma única molécula, de uma espécie química, como formação de camada superficial monomolecular e assume que as moléculas adsorvidas não sofrem interação entre si nem com o meio.

A equação de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento da concentração. É freqüentemente utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistema com superfície heterogênea assumindo que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial.

### 3.3.1.2. Adsorção em batelada

A adsorção de solutos orgânicos pode ser analisada experimentalmente através de processos de batelada onde uma massa do adsorvente é selecionada e misturada com um certo volume da solução de um soluto com concentração inicial conhecida. A mistura adsorvente/soluto é agitada, após o equilíbrio de adsorção ser alcançado, determina-se à concentração de equilíbrio (residual) do soluto na solução.

Relacionando-se a massa (ou mols) do soluto adsorvido no adsorvente, por unidade de massa de adsorvente, e obtém-se a capacidade de adsorção do material  $q_e$  (mg do adsorbato/g do adsorvente), através da equação:

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

Onde  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

#### 3.3.1.3. Adsorção em leito fixo

Experimentos em batelada são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente. Para sistemas aplicados em maiores escalas, empregam-se métodos de adsorção em leito fixo (Barros, 2005). Esta operação consiste basicamente em passar a solução em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes.

Neste sistema, o processo de adsorção ocorre ao longo do leito por meio das chamadas Zonas de Adsorção ou Zona de transferência de Massa (ZTM). Esta zona representa o primeiro contato entre o adsorbato e o adsorvente, movendo-se longitudinalmente desde a entrada até a saída do leito, como é representado na FIGURA 2. Nas duas primeiras etapas, observa-se que um afluente de concentração  $C_0$  sairá do leito com concentração nula, pois todo o soluto presente do fluxo líquido está sendo adsorvido. Na terceira etapa, a concentração do efluente do leito é indicada por  $C_b$  ou concentração de ruptura (Breakthrough), também conhecido como ponto de ruptura (Breakpoint). Este ponto representa o momento onde a zona de adsorção atinge a extremidade de saída da coluna e marcará o final do tempo de serviço do leito. A partir de então, a concentração do efluente cresce continuamente até atingir o valor de  $C_0$ , quando considera-se que ocorreu a saturação do material adsorvente (Gabai, 2000).

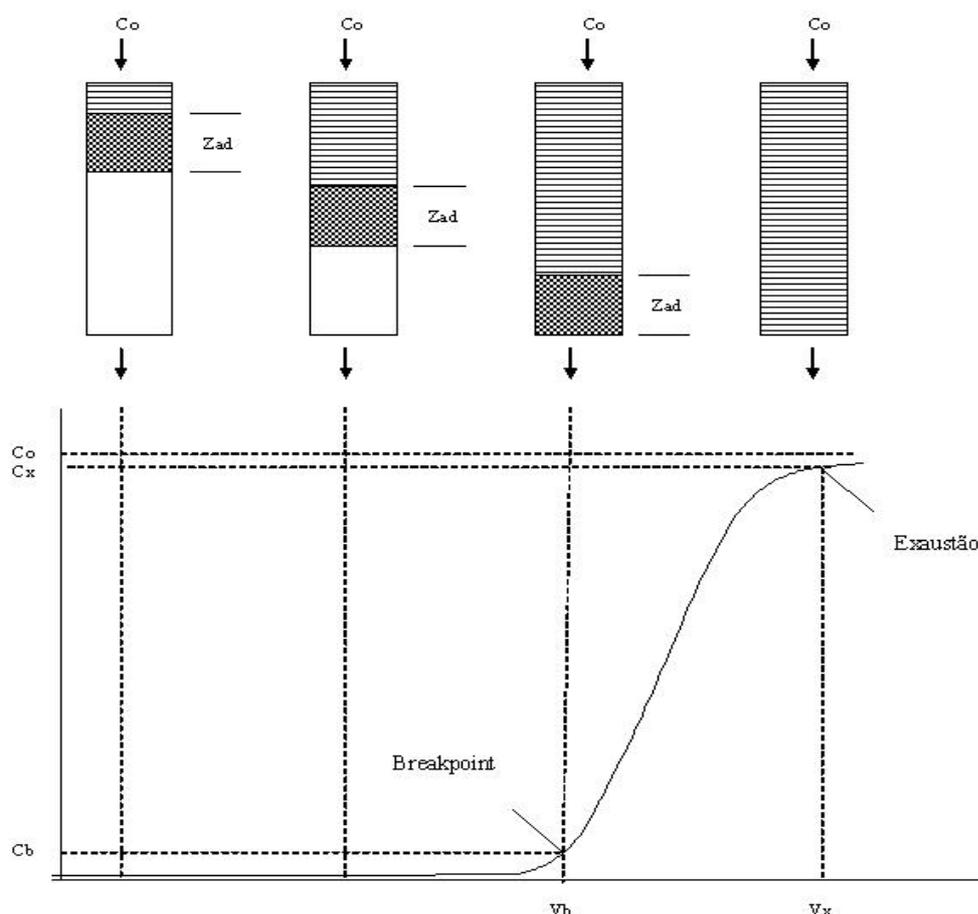


FIGURA - 2: Curva de ruptura (breakthrough)

O comportamento verificado pelo movimento da Zona de adsorção ao longo do leito gera uma curva chamada “curva de ruptura” (FIGURA 2). A partir deste gráfico é possível determinar a eficiência do leito através do cálculo da capacidade de adsorção para diferentes condições. Alguns fatores como altura do leito, fluxo, concentração inicial do soluto e tamanho da partícula adsorvente, influenciam na capacidade de adsorção.

#### 3.3.1.4. Adsorção de compostos fenólicos

A busca por um adsorvente adequado, geralmente corresponde ao primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de tratamento por adsorção. Os principais requisitos para a escolha de um adsorvente são: seletividade, capacidade de adsorção e durabilidade (Mckay, 1996).

Diversos adsorventes são empregados na remoção de compostos fenólicos de efluentes aquosos, tais como carvão ativado, aluminas, argilas, resinas orgânicas

e adsorventes silicosos. Materiais como turfa, bentonita e cinza volante têm sido estudados por Viraraghavan *et al* (1998) na adsorção de fenol de esgoto municipal. Os resultados obtidos por estes autores indicaram uma remoção de fenol de 46,1; 41,6 e 42,5% respectivamente para os materiais turfa, cinza volante e bentonita, para um tempo de contato máximo de 16 h e pH 4-5. Segundo os autores, a baixa capacidade de remoção obtida foi devida à competição de outros componentes orgânicos presentes no efluente, pelos sítios de adsorção.

Resinas poliméricas também são comumente empregadas nos processos de adsorção. Remoção de fenóis utilizando Amberlite XAD-4 (resina divinilbenzeno-poliestireno), foi estudada por Ku e Lee (2000). Estes pesquisadores observaram que a variação do pH influencia a capacidade de adsorção, a qual é dependente da distribuição de espécies fenólicas em solução. Assim concluíram que em pH ácido, predomina fenol na forma molecular, a remoção é mais eficiente. Entretanto, em pH alcalino, predomina a fração aniônica do fenol e a adsorção é menor.

Carvão ativado é um outro tipo de adsorvente, utilizado há décadas no tratamento de efluentes. Para a adsorção de compostos orgânicos geralmente utiliza-se carvão ativado com área superficial interna de aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g (Gabai, 2000).

Jung *et al* (2001) investigaram a remoção de fenol e clorofenóis em diferentes tipos de carvão ativado comerciais devidamente caracterizados. Os pesquisadores observaram que o carvão ativado é constituído de estrutura grafítica desordenada composta de vários grupos funcionais (carbonila, carboxílico, alcoólico, além de carbonos olefinicos). Também concluíram que o comportamento da adsorção de fenol e clorofenóis em carvão ativado são controlados por forças dispersivas entre os elétrons  $\pi$  do carvão ativado e das moléculas de fenóis. A ordem de adsorção observada fenol < 2-clorofenol < 4-clorofenol < 2,4-diclorofenol < 2,4,6-triclorofenol < pentaclorofenol foi justificada pelo aumento de cloro substituintes no anel aromático do fenol que provoca uma diminuição da densidade de elétrons  $\pi$  no anel, resultando numa maior afinidade por elétrons  $\pi$  das duplas ligações no carvão ativado.

Denizli *et al* (2001), avaliaram a remoção de clorofenóis em sistemas aquáticos em microbeads poliméricos. Os resultados obtidos revelaram que o tempo de equilíbrio de adsorção de clorofenóis foi em 20 min, e a capacidade máxima de adsorção obtida foi de 88,8  $\mu\text{mol/g}$  para fenol, 94,6  $\mu\text{mol/g}$  para 2,4,6-triclorofenol,

97,6  $\mu\text{mol/g}$  para p-clorofenol e 109,1  $\mu\text{mol/g}$  para m-clorofenol. Dessorção e regeneração de clorofenol foram alcançadas com solução de metanol 30% v/v, enquanto que os microbeads podem ser reutilizados até cinco ciclos sem perda de eficiência de remoção.

Bentonita modificada por surfactante catiônico, foi estudada por Shen (2002). O tratamento envolveu a dispersão de bentonita na água contaminada e adição de pequena quantidade de surfactante catiônico, resultando em flocos, capazes de se aglomerar com compostos orgânicos não polares, através do processo de adsorção–floculação. Estes flocos foram investigados por processos de adsorção e sedimentação, onde verificou-se a remoção de 90% de fenol.

O potencial de aplicação dos adsorventes sílica gel, alumina ativada, carvão ativado, Filtrasorb-400 e zeólitas (HiSiv 3000 e HiSiv 1000), na remoção de fenol em soluções aquosas, foi avaliado por Roostaei *et al* (2004). Estes autores realizaram experimentos cinéticos e de equilíbrio em batelada. Os resultados cinéticos mostraram que sílica e alumina têm baixa eficiência na adsorção de fenol, devido à alta capacidade dessecante e maior afinidade pelas moléculas de água. As zeólitas atingiram equilíbrio em menos de 3 horas, enquanto carvão e Filtrasorb, durante 30 dias não alcançaram nenhum equilíbrio, provavelmente, segundo os autores, devido sua distribuição de poros. Verificaram também que o tamanho da partícula adsorvente e a temperatura influenciavam a capacidade de adsorção de fenol. A regeneração térmica das zeólitas mostrou eficiência durante 14 ciclos. As isotermas seguiram os modelos de Langmuir-Freundlich.

A utilização de alumina modificada por surfactante como adsorvente tem sido investigada por Adak *et al* (2005). O material se mostrou capaz de remover solutos orgânicos do meio ambiente em um processo chamado de adsolubilização. Neste estudo o adsorvente foi utilizado para remover fenol de águas poluídas, sendo preparado pela mistura alumina e o SDS (dodecil sulfato de sódio). Estudos cinéticos revelaram que o equilíbrio foi atingido em 1,5h de contato, seguindo modelo de segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção para fenol foi de  $7,06 \times 10^{-5}$  mol/g. Ao final do trabalho, foi concluído que a dosagem ótima de adsorvente foi de 12 g/L em pH 4,4. Foi verificado também que a variação da temperatura entre 15 - 35°C e da velocidade de agitação entre 90-210 rpm não influenciavam na remoção de fenol.

Adsorção de fenol e 2,3,4-triclorofenol em carvão ativado nanoporoso, foi estudada por Lászlo *et al* (2004). O carvão preparado a partir de poliácridonitrila, apresentou área superficial de 544 m<sup>2</sup>/g, taxa do volume total de 0,278 cm<sup>3</sup>/g e taxa do volume de microporo 0,266 cm<sup>3</sup>/g. Tratamento aquoso reduziu sua área superficial para 364 m<sup>2</sup>/g. Em experimento para caracterização do material, comprovou-se que a presença de grupos funcionais contendo O e N na superfície, são responsáveis pelas características ácido-básicas do material em soluções aquosas. A influência deste comportamento na adsorção de compostos fracamente ácidos foi estudada. Em sua pesquisa, o autor sugere que as possibilidades de interação entre fenóis e a superfície do carvão são: (1) efeitos dispersivos entre o anel aromático e elétrons  $\pi$  da estrutura gráfica, (2) interações doador-aceptor de elétrons entre o anel aromático e os sítios da superfície do carvão, (3) atração e repulsão eletrostática quando íons estão presentes. Estas formas de interação são controladas pelo pH do meio.

Em estudo semelhante, Ayranci *et al* (2005) estudaram o efeito da ionização dos compostos fenólicos na adsorção, em soluções de pH variado, utilizando carvão ativado com alta área específica. Adsorção de fenol, hidroquinona, m-cresol, p-cresol e p-nitrofenol em soluções aquosas foi mais rápido em pH neutro do que em meio básico. A taxa diminui na ordem: p-nitrofenol ~ m-cresol > p-cresol > hidroquinona > fenol.

Ozkaya (2005) realizou estudos de adsorção e dessorção do fenol em carvão ativado comercial. Os autores observaram que para a adsorção, a dosagem ótima de carvão foi de 0,5 g/L, proporcionando remoção de 94% de fenol. A cinética de adsorção mostrou que depois de 1 h de tempo de contato ocorre saturação do adsorvente. O modelo de Langmuir representou melhor os dados experimentais do que os modelos de Redlich-Peterson e Toti. A recuperação (61%) do carvão foi realizada através da eluição com solução de NaOH 0,15N.

A capacidade de adsorção em carvão ativado depende fortemente do método de ativação e da natureza do material. Os processos de ativação podem ser divididos em dois tipos: ativação física e ativação química. A porosidade dos carvões preparados por ativação física é resultado da gaseificação do material carbonizado a elevadas temperaturas, enquanto a porosidade obtida por ativação química é gerada por reações de desidratação química realizadas a temperaturas mais baixas.

Nos últimos anos, tem havido um grande desenvolvimento de novos métodos de ativação química do carvão, utilizando ácido fosfórico (Gonzalez-Serrano, 2004), ácido nítrico e peróxido (Santiago, 2005), cloreto de zinco (Mohanty, 2005). Haydar *et al* (2003) estudaram a adsorção de p-nitrofenol por carvão obtido de caroço de azeitona, submetido a tratamento oxidativo com ácido nítrico ou hipoclorito de sódio. As amostras oxidadas apresentaram área superficial inferior a original. O tratamento introduziu grandes quantidades de grupos oxigenados, tais como CO<sub>2</sub> e CO na superfície do carvão. Porém a presença desses grupos na superfície do carvão não influenciaram na adsorção do p-nitrofenol.

Salame e Bandosz (2003) avaliaram o efeito da adsorção de fenol em dois tipos de carvão originados de madeira. As amostras foram oxidadas com persulfato de amônio e diferenciavam-se pela porosidade e superfície química. Os resultados indicaram que a oxidação diminui a adsorção de fenol, causado pela diminuição do volume do poro do adsorvente, bem como pelo aumento de grupos carboxílicos na superfície.

Wu *et al* (2005) prepararam carvão de diferentes porosidades a partir de madeira carbonizada e submetida à ativação química (com KOH) e ativação térmica. Carvão ativado quimicamente a uma taxa de KOH/carvão, variando de 0,5-6,0, exibiu uma área superficial de 891-2794 m<sup>2</sup>/g, com fração de volume microporo de 0,76-0,82. Por outro lado, os resultados revelaram que carvão ativado termicamente, a 900° C, por 5 e 7 h, apresentaram áreas de 1016 e 1131 m<sup>2</sup>/g, com fração de volume de microporo de 0,51 e 0,48 respectivamente. Estudos cinéticos mostraram que os carvões ativados quimicamente (de maior área superficial), exibiram maior capacidade de adsorver compostos fenólicos e corantes.

Atualmente as pesquisas têm avaliado diversas matérias-primas para produção de carvão, tais como madeira de Eucalipto (Tancredi, 2004), resíduo de pneu (Tanthapanichakoon, 2005), resíduo da agricultura (Nakagawa, 2004), PET (Lászlo 2005). A busca por materiais adsorventes não convencionais ou de baixo custo, como bagaços de cana e coco, palha de arroz, casca de amendoim, quitina e quitosana têm sido crescente.

Daifullah *et al* (1997) estudaram remoção de fenóis substituídos (fenol, m-, p-cresol, 2-clorofenol, 4-nitrofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4-dinitrofenol) em carvão preparado a partir de casca de caroço de damasco. O adsorvente foi ativado quimicamente com ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a baixas temperaturas (300-500° C). A

adsorção apresentou variação em função das dimensões da molécula de adsorbato (peso molecular, volume molecular, área e diâmetro), bem como das características do adsorvente (área superficial e volume do poro). Fenóis di-substituídos apresentaram maior capacidade de adsorção que os monosubstituído, fato que foi relacionado com o aumento do tamanho da molécula, acidez e diminuição da solubilidade.

O processo de adsorção utilizando biomassa, denominado biossorção, foi estudada por Asku e Yener (1998) os quais investigaram a remoção de fenol, o-fenol e p-fenol de esgotos por lodo ativado seco. Os autores observaram que a interação do adsorvente com os compostos fenólicos mostrou ser dependente de fatores como pH, concentração inicial e grupos substituintes do anel aromático. A capacidade de adsorção determinada foi de 86,1 mg/g para fenol, 102,4 mg/g para o-clorofenol e 116,3 mg/g para p-clorofenol, utilizando concentração inicial de 100 mg fenol/L.

Rao e Viraraghavan (2002), utilizaram biomassa fúngica de *Aspergillus niger* para remover fenol de soluções aquosas. Seus estudos em batelada e coluna foram conduzidos, utilizando diferentes tipos de biomassa tratada e solução fenólica aquosa de concentração inicial de 1000 µg fenol /L. Os resultados mostraram que a máxima adsorção em batelada foi verificada em pH 5,1 com biomassa tratada com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e aproximadamente 66% de fenol foi removido em operação de coluna, nas mesmas condições.

Carvão preparado a partir de seringueira tem sido investigado por Rengaraj *et al* (2002). O material foi caracterizado e empregado na remoção de fenol, sob diferentes condições, em sistema de batelada e coluna. Remoção de 96% foi alcançada em pH 6,2, para concentração inicial de 25 mg fenol /L, com dosagem mínima de carvão de 2,5g. Estudos cinéticos mostraram que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 3 h e que o processo de adsorção é controlado por mecanismo de difusão. Hidróxido de sódio (NaOH) mostrou ser aplicável na dessorção de fenol.

Namasivayam e Kavitha (2003) investigaram a adsorção de 2-clorofenol em resíduo de agricultura (250-500 µm) variando tempo de agitação (0-120 min), pH (2-10), temperatura (35-60° C), concentração inicial (10-40 mg/L), dose de adsorvente (25-500 mg/50 mL) e granulometria (250-500 µm). Estudos cinéticos mostraram que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 40, 60, 80 e 100 min para concentrações de

10, 20, 30 e 40 mg 2-clorofenol/L, respectivamente. A adsorção mostrou obedecer à cinética de segunda ordem e os dados de equilíbrio indicam que o processo segue o modelo da isoterma de Freundlich.

Carvão ativado granular (preparados a partir de caroço de damasco, casca de amêndoa, avelã e nozes) foi preparado a partir de resíduo de frutas por Aygun *et al* (2003). Nesta pesquisa foi analisada a remoção de fenol e azul de metileno. O material foi ativado quimicamente com cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), e posteriormente verificado o melhor tempo e temperatura de ativação. Através dos resultados os autores verificaram que os carvões de casca de avelã e noz apresentaram maiores capacidades de adsorção para fenol. Máximos de adsorção foram obtidos com tempo de ativação entre 10 e 18 h, em temperatura de 750° C. O tempo e a temperatura de ativação não influenciaram a adsorção de fenol em carvão de caroço de damasco e casca de amêndoa. As isotermas foram bem representadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Ahmaruzzaman *et al* (2005) avaliaram a adsorção de fenol, p-nitrofenol e p-clorofenol de águas residuárias em sistema de batelada e coluna, utilizando os adsorventes de baixo custo: casca de arroz, coque, carvão residual e sub-produtos do petróleo. O carvão residual tratado com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) obteve os melhores resultados para adsorver os compostos estudados. A capacidade de adsorção encontrada foi de 142,8 mg/g para fenol, 256,4 mg/g para p-nitrofenol e 243,9 mg/g p-clorofenol. A capacidade de adsorção dos fenóis em coluna, obtidas experimentalmente, foi maior que em batelada, para os diversos adsorventes.

A quitina, um resíduo derivado de crustáceos e quitosana, derivado da quitina, são materiais com capacidade adsorvente que tem mostrado grande aplicabilidade na remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos de águas residuárias, sendo possível sua utilização na remoção de compostos fenólicos (Kumar, 2000; Nascimento, 2005).

### 3.4. Adsorventes quitinosos

#### 3.4.1. Quitina

Quitina, é o segundo polímero natural mais abundante do planeta, isolado pela primeira vez a partir de fungos, por Frenchman Braconnot, em 1811. É obtida principalmente do exoesqueleto de crustáceos, moluscos e insetos. Cerca de 50-80% dos compostos orgânicos da carapaça de crustáceos e insetos consistem de quitina. Sua estrutura, formada por unidades  $\beta(1\rightarrow4)$ 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose, assemelha-se à celulose, com exceção do grupo hidroxila do C2 que são substituídos por grupos acetamida na quitina (FIGURA 3). A similaridade reflete na função que exercem na natureza, ambos atuando como material estrutural e protetor (Roberts, 1992).

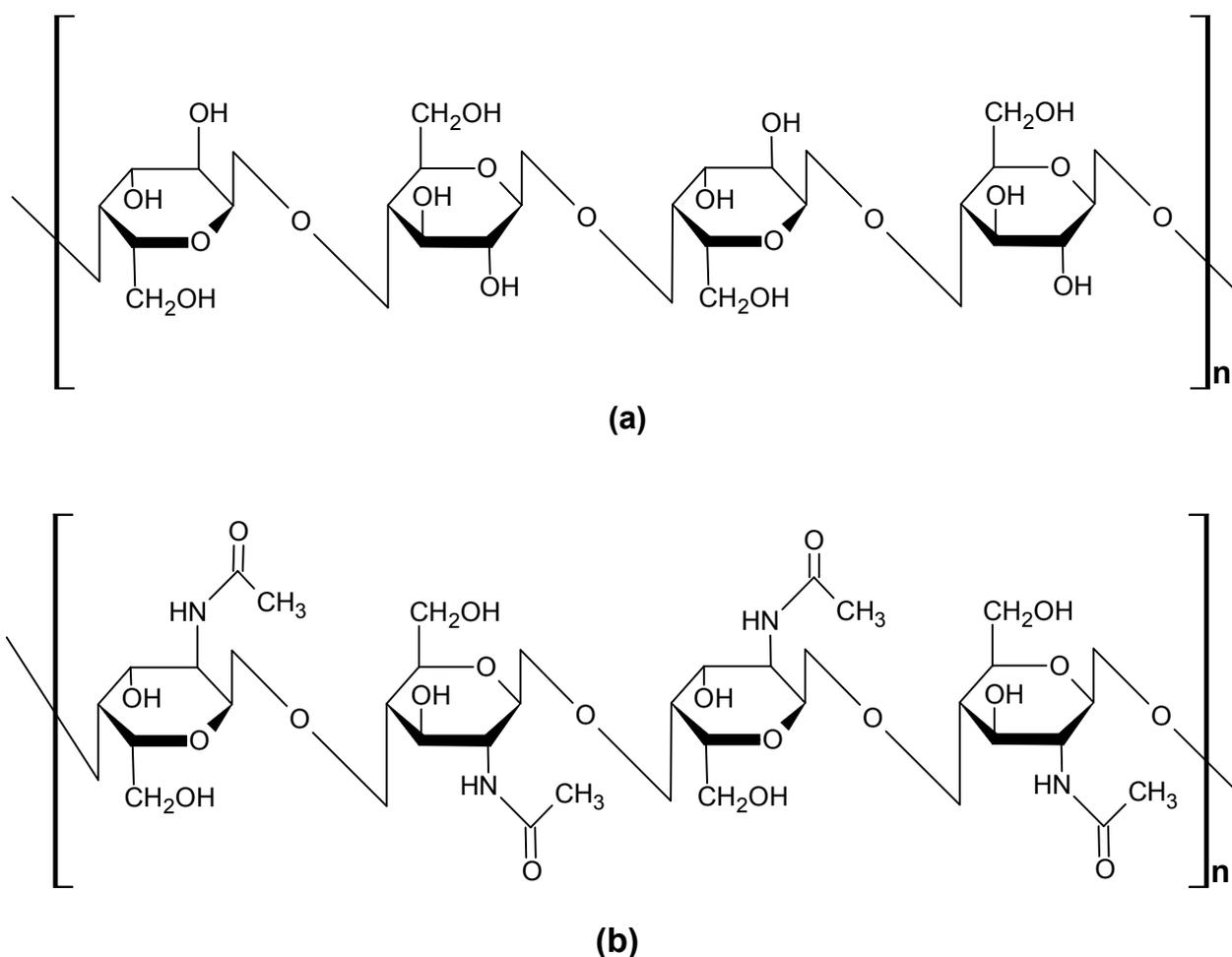


FIGURA - 3: Estruturas da celulose (a) e da quitina (b).

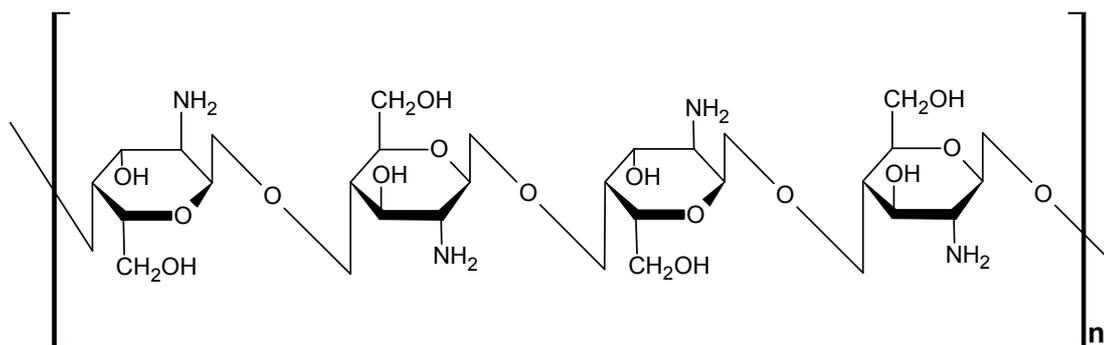
A quitina apresenta-se na forma de sólido amorfo, insolúvel em água, ácidos diluídos, álcalis e na maioria dos solventes orgânicos. É solúvel em hexafluoroisopropanol, hexafluoroacetona, cloroálcoois em conjugação com solução aquosas de ácidos minerais e dimetilacetamida contendo 5% de cloreto de lítio (LiCl). Ácidos minerais concentrados dissolvem com simultânea degradação do polímero em sacarídeos menores (Kumar, 2000).

A produção industrial da quitina é realizada basicamente através do tratamento de carapaças de camarão e caranguejo, com NaOH diluído para desproteinação, seguido de tratamento em meio ácido (HCl diluído) para desmineralização. Nos últimos anos tem havido um crescente interesse em investigar o potencial da quitina em diversas áreas. Dentre as aplicações da quitina podemos citar: tratamento de águas residuárias industriais (Benguella e Benaissa, 2002), medicamentos antiinflamatórios (Miyatake, 2003) e bactericidas (Je, 2006), fabricação de fibras e tecidos (Kumar, 2000; Khor, 2002).

Na área de tratamento de água, muitas pesquisas envolvendo quitina vem sendo desenvolvidas. Sua capacidade de formar filme, pode ser aplicada em sistemas filtrantes. Recentemente Yusof *et al* (2004), produziram um filme de quitina com potencial de uso como membrana em sistemas de osmose reversa. Quitina também pode ser aplicada na remoção de metais pesados (Sag e Aktay, 2001), sulfato (Assenhaimer, 2003), compostos orgânicos (Dursun, 2005), e corantes de efluentes têxteis (Figueiredo *et al*, 2005).

#### 3.4.2. Quitosana

Quitosana,  $\beta(1\rightarrow4)2$ -amino-2-desoxi-D-glicopirranose, constitui o principal derivado da quitina. Este biopolímero, foi descoberto por Rouget, em 1859, através da desacetilação da quitina usando uma solução de hidróxido de potássio (KOH). Durante a reação, parte das ligações N-acetil da quitina são rompidas, formando unidades de D-glicosamina, o qual possuem um grupo amínico livre. A FIGURA 4 representa a estrutura da quitosana.



Fonte: Barros, 2005.

FIGURA - 4: Estrutura da quitosana.

Quitosana é insolúvel em água, álcool, acetona, mas se dissolve em soluções aquosas de ácidos orgânicos, tais como ácido acético, fórmico e cítrico, além de ácidos minerais diluídos, produzindo uma solução viscosa. A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados ( $-\text{NH}_3^+$ ) na cadeia polimérica. As propriedades e aplicações da quitosana dependem fundamentalmente da massa molar e do grau de desacetilação, número de grupos amino em relação aos grupos acetamida da cadeia polimérica. A massa molar da quitosana comercial geralmente varia entre 100.000 a 1.200.000 g/mol e o grau de desacetilação de 70 a 95%. Porém, dependendo do método utilizado, é possível obter quitosana com uma larga variedade na distribuição do peso molecular e do grau de desacetilação (Goosen, 1997).

A disponibilidade de grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) na estrutura da quitosana, torna muito eficiente sua capacidade de absorver substâncias com grupamentos ácidos tais como taninos, flavanóides, proteínas e fenóis, além de poder interagir com moléculas como colesterol, ácidos graxos e íons metálicos. Com relação à interação com íons metálicos a quitosana atua de uma maneira diferente. O nitrogênio do grupo amino age como doador de elétrons, geralmente em pH elevado, formando um complexo com o íon metálico.

Recentemente foi relatado por Kumar (2000) e Guibal (2005), o potencial da quitosana em diversas áreas, podendo ser utilizada na forma de flocos, gel, beads, membranas ou fibras. Nestes estudos foram citadas aplicações de quitosana na produção de cosméticos, drogas e medicamentos para redução de peso, manufatura de lentes de contato, tratamento de lesões na pele, aditivos alimentícios, membranas

semipermeáveis, no desenvolvimento de biomateriais, tratamento de água, indústria fotográfica e de papel.

Uma das aplicações mais conhecidas da quitosana é sua utilização como cápsulas para emagrecimento, devido sua capacidade de absorver gordura. Quando ingerida antes das refeições, é solubilizada ao entrar em contato com o meio ácido do estômago, transformando-se em gel, capaz de reter moléculas de lipídeos. Na área biomédica já foram citados sua atuação na coagulação sanguínea (Okamoto, 2003), analgésicos (Okamoto, 2002), bactericida e cicatrizante. Algumas pesquisas têm sugerido a aplicação de quitosana como pele artificial (Kumar, 2000).

Pesquisas voltadas para a aplicação da quitosana no tratamento de água e efluentes, têm gerado maior interesse. Alguns tipos de membranas de quitosana estão sendo desenvolvidos para clarificação e purificação de água com boas propriedades semipermeáveis (Kumar, 2000).

Quitosana pode atuar como agente floculante, devido à alta densidade de carga dos grupos amino, capaz de interagir com substâncias carregadas negativamente. Divakaran e Pillai (2002) usaram quitosana como floculante para tratamento de água.

Inúmeras pesquisas utilizam quitosana como adsorvente para remoção de metais pesados, tais como chumbo (Ng, 2003), cobre (Nghah, 2002), níquel, zinco e cádmio (Becker, 2000) de águas residuárias industriais.

A habilidade da quitosana pode ser aumentada através de modificações em sua estrutura, por reações cross-linkage e complexação com outros polímeros. O polímero é susceptível a mudanças estruturais, devido à grande quantidade de grupos reativos como as hidroxilas e principalmente os grupos aminos. Barros (2005) produziu em sua pesquisa esferas de quitosana funcionalizada com o ligante 8-hidroxiquinolina, para adsorção de íons metálicos de efluentes industriais. Seus experimentos foram conduzidos em sistemas de batelada e coluna, para avaliar a remoção dos íons  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  e  $\text{Zn}^{+2}$ . A remoção foi satisfatória, e a capacidade de adsorção seguiu a ordem:  $\text{Ni}^{+2}$  (9,97 mg/g) >  $\text{Cu}^{+2}$  (7,96 mg/g) >  $\text{Zn}^{+2}$  (6,56 mg/g) >  $\text{Cd}^{+2}$  (1,41 mg/g).

A capacidade de adsorção de íons metálicos por materiais quitinosos, tem sido muito reportada. No entanto, pouca informação se tem sobre adsorção de compostos fenólicos por esse tipo de material.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes e solventes

Neste trabalho foram utilizados como reagente o fenol (VETEC, pureza > 95%) e os solventes, metanol, etanol, e acetona (MERCK, CARLO ERBA e ALDRICH, pureza > 99%).

### 4.2. Adsorventes

Foram utilizados como adsorventes quitina e quitosana em pó, ambos fornecidos pela empresa *DELTA - PRODUTOS NATURAIS E DIETÉTICOS* (Parnaíba-PI). As principais características destes materiais encontram-se na TABELA 2. O grau de desacetilação (GD) da quitosana foi obtido por titulação potenciométrica seguindo a metodologia descrita por Tan *et al* (1998). Os demais parâmetros foram encontrados seguindo o estudo de Lima (2001). As metodologias do grau de desacetilação e percentagem de insolúveis para quitosana não são aplicáveis para quitina.

TABELA - 2: Parâmetros físico-químicos do adsorvente

Parâmetro	Quitina	Quitosana
Aspecto	pó branco	pó amarelado
GD (%)	-	79,93
Granulometria (Mesh)	100	100
Perda por dessecação (%)	9,4	10,09
Peso Molecular (g/mol)*	-	21.877
Insolúveis (%)	-	0,07
Resíduo de ignição (%)	0,91	0,91

\*Dado fornecido pelo fabricante

### 4.3. Preparação das soluções

Uma solução estoque com concentração 1000 mg fenol/L foi preparada em água. A partir de diluição adequada (em água) da solução estoque preparou-se soluções padrões (10-50 mg fenol/L) para obtenção das curvas analíticas (padronização externa) e o estudo da adsorção. Soluções foram preparadas com ácido clorídrico - acetato de sódio 0,1M (pH 2 a 6) e com hidróxido de amônia - cloreto de amônio 0,1M (pH 7,5 a 10). A água utilizada no preparo das soluções foi purificada pelo sistema Milli-Q.

### 4.4. Análise cromatográfica do fenol

A determinação da concentração residual de fenol no estudo de adsorção foi realizada utilizando um Cromatógrafo Líquido de Alto Desempenho, modelo Shimadzu SPD-10A equipado com detector UV-VIS. A separação do composto foi realizada em coluna LiChrospher60 RP-selectB (12 cm x 5 mm  $\phi$ ), nas seguintes condições cromatográficas: sistema isocrático com fase móvel metanol 70% v/v, fluxo 1 mL/min, volume de injeção de 20  $\mu$ L e detecção em comprimento de onda de 270 nm.

### 4.5. Procedência da água residuária

A água residuária utilizada na pesquisa foi gerada na cadeia de processamento da LUBNOR – Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste, refinaria de petróleo da Petrobras localizada em Fortaleza. A amostra era cedida pelo LABOSAN - Laboratório de Saneamento da UFC, e estocada em recipientes de plástico para posterior análise. A água residuária bruta apresentou níveis de fenol não detectáveis no sistema HPLC, sendo necessária a dopagem do efluente com fenol, em concentração de 30 mg fenol/L.

#### 4.6. Adsorção em batelada

##### 4.6.1. Efeito da variação da massa

Alíquotas de 10 mL de solução 30 mg fenol/L, pH 6, foram adicionadas em cinco erlenmeyers contendo uma massa de adsorvente de 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação constante, durante 24 h (em temperatura ambiente). A solução foi então filtrada e, em seguida, foi determinada a concentração residual de fenol por HPLC.

##### 4.6.2. Efeito da variação do pH

Em cinco erlenmeyers contendo 0,2 g de adsorvente, foram adicionados 10 mL de solução sintética 30 mg fenol/L, com pH de 2, 4, 6, 8 e 10. Os frascos foram vedados, colocados na mesa agitadora, e mantidos sob agitação por 24 h (sob temperatura ambiente). Após a agitação, a solução foi filtrada e em seguida determinou-se a concentração residual de fenol na solução por HPLC.

##### 4.6.3. Isotermas de adsorção

Em quatro erlenmeyers contendo 0,2 g de adsorvente, foram adicionados 10 mL de solução sintética de concentrações de 20, 30, 40 e 50 mg fenol/L, pH 6. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 24 h, até atingir o equilíbrio sob temperatura ambiente. A solução foi então filtrada, e a concentração residual de fenol determinada por HPLC.

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida em função de concentração do soluto na fase líquida) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich.

A isoterma de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos. O modelo de Langmuir é representado pela equação 2 ou por sua forma linearizada ( $Y = A + BX$ ), equação 3 :

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

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max} C_e} \quad (3)$$

onde  $q$  representa a quantidade adsorvida no leito,  $C_e$  é a concentração do adsorbato em fase fluida,  $q_{\max}$  indica a concentração máxima (ou de saturação) de adsorbato que pode ser retido no adsorvente e  $b$  é a constante de Langmuir.

Os valores de  $q_{\max}$  e  $b$  para quitosana e quitina são facilmente obtidos respectivamente, através dos coeficientes linear (A) e angular (B) da equação da reta resultante, do gráfico de  $1/q$  versus  $1/C_e$ .

Por outro lado, quando o modelo de Langmuir, não descreve o comportamento do equilíbrio de adsorção, o modelo de Freundlich pode ser aplicado com sucesso. Este assume adsorção heterogênea, onde a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, pelo menos em sistemas suficientemente diluídos. O modelo de isoterma de Freundlich é representado pela equação 4 ou por sua forma linearizada ( $Y = A + BX$ ), equação 5:

$$q = p C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q = \log p + (1/n) \log C_e \quad (5)$$

Onde  $q$  (mg/g) é capacidade de adsorção,  $p$  e  $n$  são constantes de Freundlich e  $C_e$  (mg/L) a concentração de equilíbrio do fenol na solução. Os valores de  $p$  e  $1/n$  são obtidos a partir dos coeficientes linear (A) e angular (B) da equação da reta resultante do gráfico de  $q$  versus  $\log C_e$ .

#### 4.6.4. Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção foi realizado utilizando-se erlenmeyers de 50 mL contendo 0,2 g de adsorvente e 20 mL de solução aquosa com concentrações de 10, 30 e 50 mg fenol/L, pH 6 . Os frascos foram mantidos sob

agitação, e em intervalos de tempo predeterminados, alíquotas (0,5mL) foram retiradas, filtradas e injetadas no sistema HPLC para a determinação da concentração residual de fenol.

Os dados foram aplicados aos modelos cinéticos para determinação das constantes de velocidade  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_i$ , obtidas através das equações de pseudo-primeira ordem (Equação 6), pseudo-segunda ordem (Equação 7) e difusão intrapartícula (Equação 8), respectivamente.

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \left( \frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (6)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

$$q = K_i t^{1/2} \quad (8)$$

Onde  $q$  é a capacidade individual em um determinado instante  $t$ ,  $q_e$  é a capacidade de adsorção em equilíbrio,  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_i$  são as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente.

A aplicabilidade dos três modelos foi avaliada pela construção dos gráficos lineares de  $\log(q_e - q)$  versus  $t$  para pseudo-primeira ordem,  $t/q$  versus  $t$  para pseudo-segunda ordem e  $q$  versus  $t^{1/2}$  para difusão intrapartícula para cada um dos adsorventes.

#### 4.7. Adsorção em coluna (Leito fixo)

O estudo da adsorção em leito fixo foi realizado em sistema constituído de recipiente contendo solução fenólica, bomba peristáltica (Modelo Masterflex Lis) para controle do fluxo e coluna de polietileno (30 cm x 11 mm  $\phi$ ) preenchida com adsorvente, intercalado com membranas porosas para evitar flutuações do material como ilustrado nas FIGURAS 5 e 6.

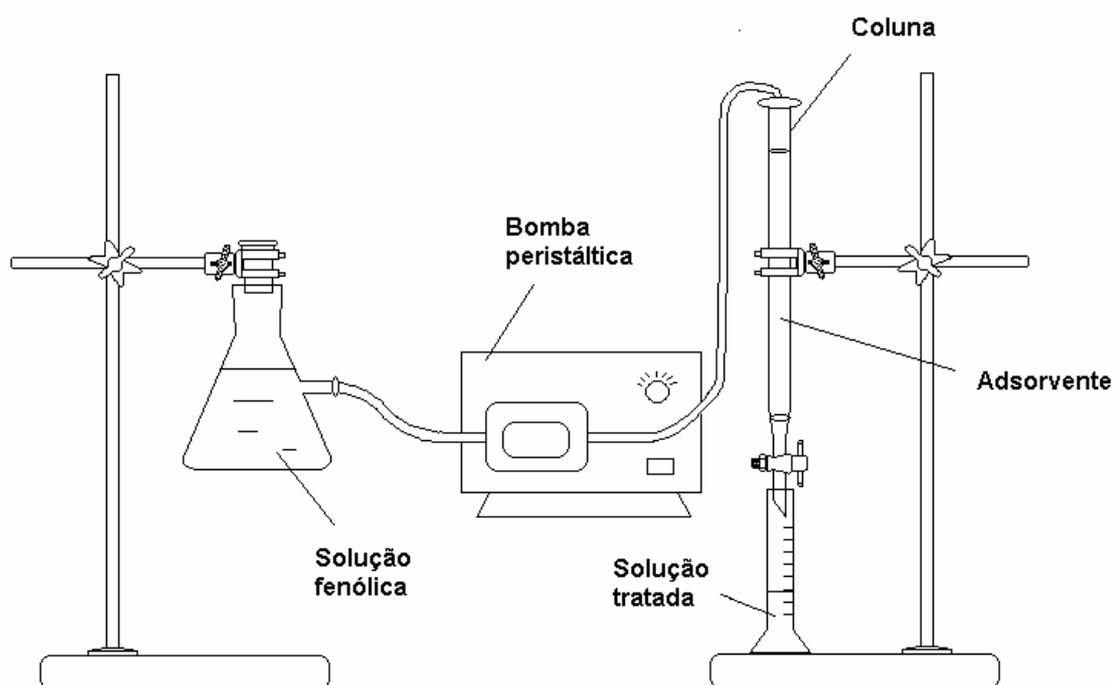


FIGURA - 5: Esquema da instalação experimental da coluna de adsorção.



FIGURA - 6: Imagem da instalação experimental da coluna de adsorção.

## 4.7.1. Caracterização do leito adsorvente

O leito adsorvente foi caracterizado através da determinação da distribuição média das partículas (granulometria), densidade e porosidade.

A faixa de granulometria para quitina e quitosana foi obtida colocando-se uma massa de 70 g de adsorvente, em peneiras do tipo Tyler 60-250 Mesh, em ordem decrescente de porosidade. Cada parcela de adsorvente retida nas peneiras foi pesada separadamente e relacionada com o valor da massa total inicial, fornecendo um valor de percentagem em massa para cada granulometria. A distribuição do tamanho das partículas para quitina e quitosana estão apresentados na TABELA 3.

TABELA - 3: Distribuição do tamanho de partículas do adsorvente.

<b>Granulometria</b>	<b>Quitosana (%)</b>	<b>Quitina (%)</b>
60 Mesh (0,246 mm)	39,49	15,53
100 Mesh (0,150 mm)	28,37	34,52
150 Mesh (0,106 mm)	19,46	25,72
200 Mesh (0,075 mm)	7,84	11,85
<250 Mesh (0,062 mm)	4,84	12,38

Segundo Gabai (2001), a determinação da densidade e da porosidade do leito é calculado inicialmente através da área e do volume da coluna vazia, utilizando os valores das suas dimensões (Comprimento, L e diâmetro, D). Em seguida obtém-se a densidade aparente, que corresponde à relação de peso por unidade de volume do adsorvente no leito. É determinado pelo método ASTM (América Society for Testing and Materials) no qual completa-se uma proveta graduada de 100 mL com o material adsorvente, e pesa-se o volume conhecido, obtendo-se a relação massa/volume. A partir da densidade aparente é possível calcular o volume aparente ( $V_{ap}$ ) para uma determinada massa.

Posteriormente determina-se a densidade de empacotamento do leito ( $\rho_E$ ), representada por:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (9)$$

onde  $M_L$  é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e  $V_L$  é o volume total (interno) da coluna vazia. A partir do valor de  $\rho_E$  determina-se a porosidade do leito, que representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente, e pode ser expressa por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (10)$$

onde  $\rho_E$  é a densidade de empacotamento,  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente,  $V_L$  é o volume total interno da coluna vazia,  $V_{ap}$  é o volume total de partículas do leito (volume aparente). A TABELA 4 mostra as propriedades do leito adsorvente.

TABELA - 4: Propriedades do leito adsorvente.

Propriedade	Quitosana	Quitina
Diâmetro (D) (cm)	1,1	1,1
Comprimento (L) (cm)	18,5	18,5
Área do cilindro ( $\pi R^2$ ) (cm <sup>2</sup> )	0,95	0,95
Volume do cilindro ( $Axh$ ) ( $V_L$ ) (cm <sup>3</sup> )	17,57	17,57
Massa de adsorvente na coluna (g)	3,90	3,36
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,24	0,22
Densidade de empacotamento ( $\rho_E$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	0,22	0,19
Volume de partículas ( $V_{ap}$ ) (cm <sup>3</sup> )	16,25	15,41
Porosidade do leito ( $\varepsilon$ )	0,08	0,12

#### 4.7.2. Estudo dos parâmetros operacionais (TDH, altura do leito, pH)

Massas conhecidas de adsorvente foram utilizadas no preenchimento da coluna (com 3,5, 8,5 e 18,5 cm de altura de leito). A coluna previamente condicionada com água, foi percolada com 20 mL de solução 30 mg fenol/L, em pH variando de 3 a 9, em fluxo descendente em diferentes vazões (1,5, 3,0 e 6,0 mL/min). A percentagem de remoção de fenol foi calculada determinando-se a concentração de fenol (por HPLC) na entrada e saída do leito.

#### 4.7.3. Curvas de ruptura

A capacidade de adsorção foi determinada a partir das curvas de ruptura de solução sintética contendo fenol e do efluente dopado. Um volume de 150 mL de amostra foi percolado em coluna preenchida com adsorvente (previamente lavada e condicionada). Alíquotas de 10 mL foram coletadas para monitoramento da concentração de fenol na saída do leito e obtenção das curvas de ruptura.

#### 4.7.4. Regeneração da coluna

Para o estudo da regeneração do adsorvente, foi feita uma análise prévia da dessorção do fenol utilizando os eluentes acetona, acetona 50% v/v, etanol e etanol 50% v/v. Em cartuchos de 10 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro (previamente condicionada), foram analisados dois ciclos de adsorção, percolando 20 mL de água, seguidos de 10 mL de solução sintética de fenol e 10 mL de eluente.

Após a escolha do melhor eluente, foi feito o estudo da regeneração do adsorvente, utilizando a coluna de 30 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro. Para isso, foram analisados cinco ciclos de adsorção na mesma coluna. Cada ciclo foram percolados 20 mL de água, seguido de 10 mL de solução de efluente dopado com fenol e 10 mL do eluente selecionado. Através da concentração de fenol na saída do leito, determinou-se a percentagem de remoção para cada ciclo.

#### 4.7.5. Análise dos parâmetros físico-químicos do efluente

Os parâmetros do afluente e efluente da coluna foram monitorados ao longo do tempo, através da determinação do pH, condutividade, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), teor de óleos e graxas (TOG) e sólidos dissolvidos (SD).

As análises dos parâmetros foram realizadas na Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial (NUTEC) conforme a recomendação dos procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters (APHA, 1995), apresentados na TABELA 5.

TABELA - 5: Parâmetros monitorados e métodos analíticos aplicados

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Referência</b>
pH	Potenciométrico	APHA, 4500H (1992)
Condutividade	Condutimétrico	APHA, 2510B (1992)
Turbidez	Nefelométrico	APHA, 2130B (1992)
DQO	Colorimétrico, Refluxo fechado	APHA, 5220D (1992)
TOG	Gravimétrico	APHA, 5520B (1992)
SD	Gravimétrico, Sólidos totais dissolvidos secos a 180° C	APHA, 2540C (1992)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Adsorção em batelada

#### 5.1.1. Efeito da variação da massa de adsorvente.

Com a finalidade de verificar a concentração mínima de adsorvente necessária para alcançar a máxima adsorção de fenol, variou-se a concentração do material em estudo, mantendo fixos o pH, o tempo de contato e a concentração inicial de fenol. Os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 7, o qual verifica-se que a remoção máxima de fenol ocorreu em 0,20 g adsorvente/10mL de solução, havendo remoção em torno de 40 e 55 % para quitosana e quitina, respectivamente. A partir deste valor a remoção se mantém praticamente constante indicando que houve saturação dos sítios ativos do material. Assim, todos os experimentos posteriores de adsorção em batelada foram realizados com 0,2 g de adsorvente.

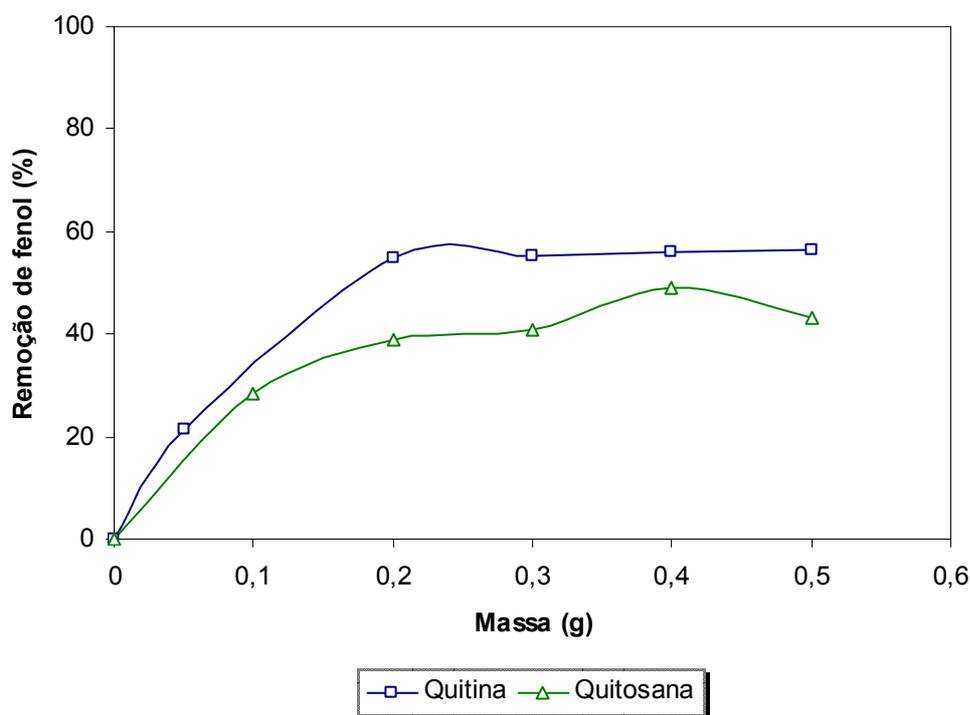


FIGURA - 7: Remoção de fenol em função da quantidade de adsorvente (Volume de solução 10 mL, concentração 30 mg fenol/L, pH 6, tempo de agitação de 24h)

## 5.1.2. Efeito do pH da solução

Experimentos de adsorção em batelada (frascos agitados) foram realizados com a finalidade de avaliar a influência do pH na adsorção de fenol pela quitosana e quitina em condições de temperatura ambiente (28° C). Os resultados são mostrados na FIGURA 8 para ambos os adsorventes e indicam uma variação significativa da porcentagem de adsorção do fenol para diferentes valores de pH. Apesar dos melhores resultados serem obtidos em baixos valores de pH, foi adotado para estudos posteriores o pH 6, devido à proximidade com o pH do efluente utilizado e pela dissolução da quitosana provocada pelo meio ácido, podendo haver perda do material quando aplicado em sistema de leito fixo.

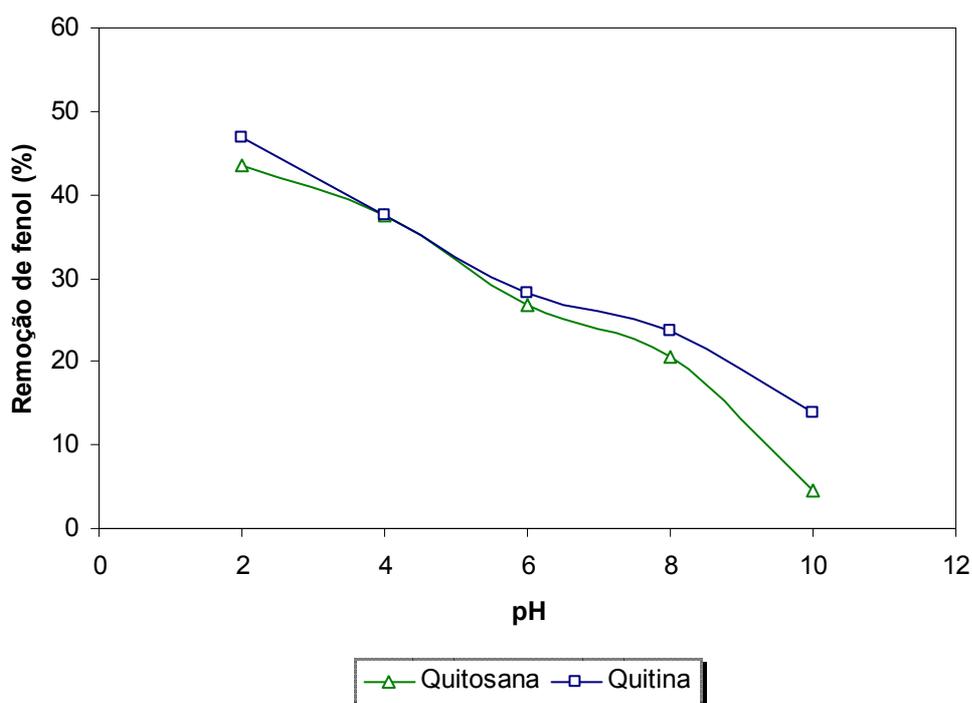


FIGURA - 8: Efeito da variação do pH na adsorção do fenol (0,2 g de adsorvente/10 mL; Concentração: 30 mg fenol/L; tempo de agitação: 24h)

De acordo com a FIGURA 8 observa-se que a quantidade adsorvida de fenol pelos adsorventes aumentou com a diminuição do pH. Isso ocorre devido à influência que a variação o pH exerce sobre o grau de ionização do fenol, bem como a carga da superfície do adsorvente. Para valores baixos de pH (muito menor que  $pK_a$ ) a forma molecular do fenol ( $C_6H_5OH$ ) predomina na solução,

conseqüentemente há maior interação com o adsorvente. Entretanto, quando o valor de pH aumenta (maior que  $pK_a$ ), a fração aniônica do fenol ( $C_6H_5O^-$ ) predomina, e sua adsorção diminui. Vários autores observaram o mesmo efeito em outros materiais (Srivastava, 2006; Kao 2000) e sugerem que isso ocorre devido a um aumento de cargas negativas na superfície adsorvente, causado pelo o acúmulo de íons  $OH^-$  em valores de pH elevados, produzindo repulsão eletrostática entre a espécie aniônica e o adsorvente, reduzindo a adsorção de fenol.

Por outro lado, mudanças no pH podem induzir processos de protonação ou desprotonação da quitosana, influenciando sua capacidade de adsorção. Zheng (2004) observou este efeito para adsorção de clorofenóis em quitosana. Em seu trabalho também afirma que as características do processo de adsorção da quitosana são devido à presença de grupos hidroxila e grupos amino, que atuam com sítios de adsorção. As possíveis interações dos adsorventes em estudo com o adsorbato presente em solução, serão mostrados no item 5.1.2.2.

#### 5.1.2.1. Influência do pH nas espécies de fenol em equilíbrio

O efeito da variação do pH na adsorção de fenol em solução aquosa pode ser melhor compreendida estudando-se a distribuição de suas espécies predominantes na solução, bem como suas interações moleculares com o adsorvente (Ku e Lee, 2000).

O fenol se comporta como um ácido fraco e em solução aquosa sofre dissociação segundo a equação:



Pela lei da ação das massas tem-se:

$$K_a = \frac{[C_6H_5O^-].[H^+]}{[C_6H_5OH]} \quad (12)$$

Onde  $K_a$  é a constante de dissociação do fenol, e  $[H^+]$ ,  $[C_6H_5O^-]$  e  $[C_6H_5OH]$  correspondem às concentrações de  $H^+$ , fenolato e fenol, respectivamente. Deste

modo, no equilíbrio a concentração de fenol remanescente, corresponde à diferença entre sua concentração inicial ( $C_0$ ) e a concentração de fenol dissociada:

$$[C_6H_5OH] = C_0 - [C_6H_5O^-] \quad (13)$$

De modo análogo ao cálculo de frações molares em soluções, a fração de fenol em equilíbrio é definida por:

$$\alpha_{C_6H_5OH} = \frac{[C_6H_5OH]}{C_0} \quad (14)$$

que pode ser reescrita, utilizando a equação 13:

$$\alpha_{C_6H_5OH} = \frac{[C_6H_5OH]}{[C_6H_5OH] + [C_6H_5O^-]} \quad (15)$$

Dividindo o numerador e o denominador por  $[C_6H_5OH]$ , tem-se:

$$\alpha_{C_6H_5OH} = \frac{1}{1 + \frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}} \quad (16)$$

A partir da equação 12, pode-se dizer que:

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]} \quad (17)$$

Substituindo na equação 16, tem-se:

$$\alpha_{C_6H_5OH} = \frac{1}{1 + \frac{[K_a]}{[H^+]}} \quad (18)$$

Sabendo-se que  $K_a = 10^{-pK_a}$  e  $[H^+] = 10^{-pH}$  e substituindo na equação 18, encontra-se que:

$$\alpha_{C_6H_5OH} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (19)$$

Substituindo ainda pela equação 14, obtém-se:

$$[C_6H_5OH] = \frac{C_0}{1 + 10^{(pH - pK_a)}} \quad (20)$$

Similarmente com obtido para a fração neutra de fenol, tem-se para a fração aniônica a seguinte à equação:

$$[C_6H_5O^-] = \frac{C_0}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} \quad (21)$$

onde  $pK_a$  é uma constante, sendo o pH a única variável. Através destas equações é possível calcular a concentração do fenol na forma molecular e aniônica presente em cada valor de pH, como é mostrado na FIGURA 9.

Através do gráfico mostrado na FIGURA 9 observa-se que para  $pH = pK_a$ , 50% das moléculas de fenol, estão na forma neutra e aniônica. Para  $pH > pK_a$  a concentração da fração aniônica do fenol predomina na solução, enquanto que para  $pH < pK_a$  a fração neutra de fenol predomina em solução.

Dessa forma é possível se compreender melhor as possíveis interações existentes entre a espécie fenólica e o adsorvente para cada valor de pH.

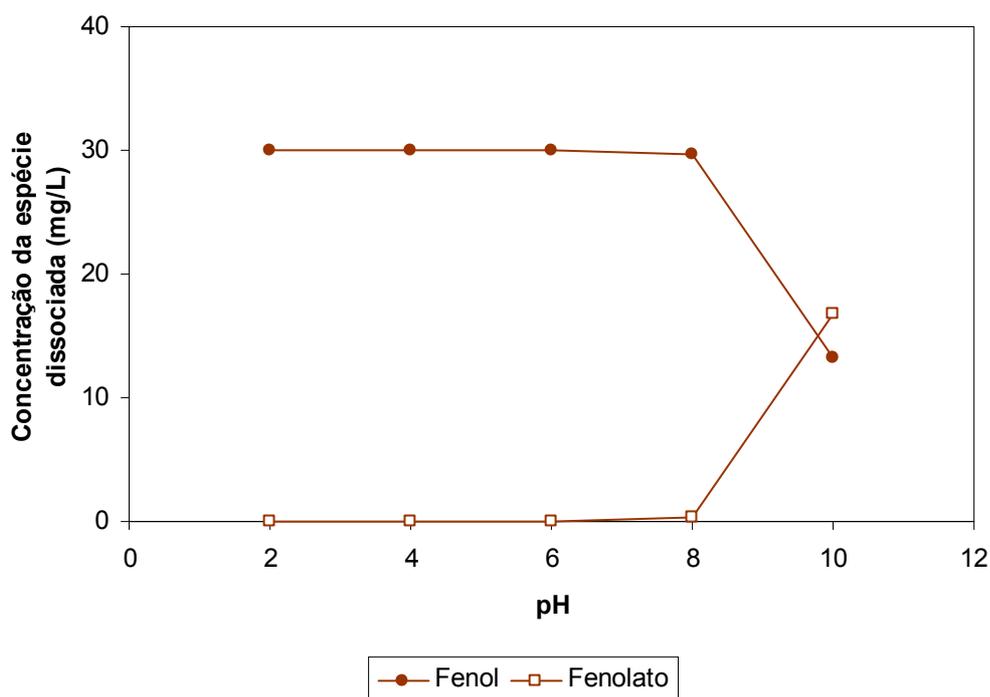
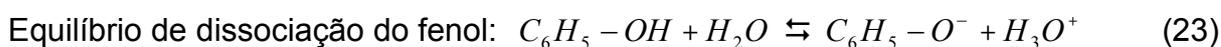
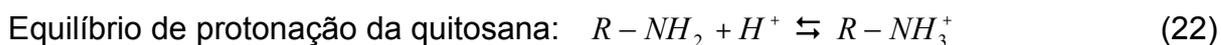


FIGURA - 9: Efeito do pH na dissociação do fenol (Concentração inicial: 30 mg fenol/L.)

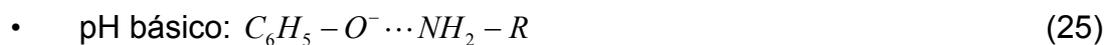
#### 5.1.2.2. Influência do pH nas interações fenol-adsorvente

O comportamento de adsorção do fenol, em relação ao efeito da variação do pH, depende principalmente de sua interação com os sítios de adsorção da quitosana (amino,  $\text{NH}_2$ ) e quitina (acetamida,  $\text{CH}_3\text{CONH}$ ).

Em pH ácido a quitosana encontra-se com os grupos amino protonados, e a forma molecular do fenol predomina em solução, segundo o equilíbrio mostrado nas equações 22 e 23. A protonação da quitosana declina gradualmente quando o pH da solução aumenta de 5 a 8. Em pH alcalino, quitosana encontra-se desprotonada e o fenol na forma dissociada.



Então, as possíveis interações que podem prevalecer no processo de adsorção entre fenol e quitosana são:



Com relação à influência do pH no processo de adsorção quitina - fenol em meio aquoso, Roberts (1992) sugere que interação em valores baixos de pH provavelmente ocorre pela ligação de hidrogênio formada entre o grupo hidroxila do fenol e o grupo acetamida da quitina (Equação 26). O mesmo tipo de interação pode contribuir para a adsorção do fenol em pH básico (Equação 27). Assim sendo, as possíveis interações que podem prevalecer no processo de adsorção fenol-quitina são:



### 5.1.3. Cinética de adsorção

O estudo de cinética do fenol foi investigado para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção, mantendo-se constante a concentração, o pH e a massa de adsorvente. As constantes de velocidade baseadas neste estudo foram determinadas aplicando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

O resultado da cinética de adsorção para quitosana encontra-se ilustrada na FIGURA 10. A partir do gráfico observa-se que o equilíbrio de adsorção do fenol é alcançado em 3 horas para uma concentração de 10 mg fenol/L. Para concentrações de 30 e 50 mg fenol/L o equilíbrio é alcançado somente em 5 e 6 horas, respectivamente.

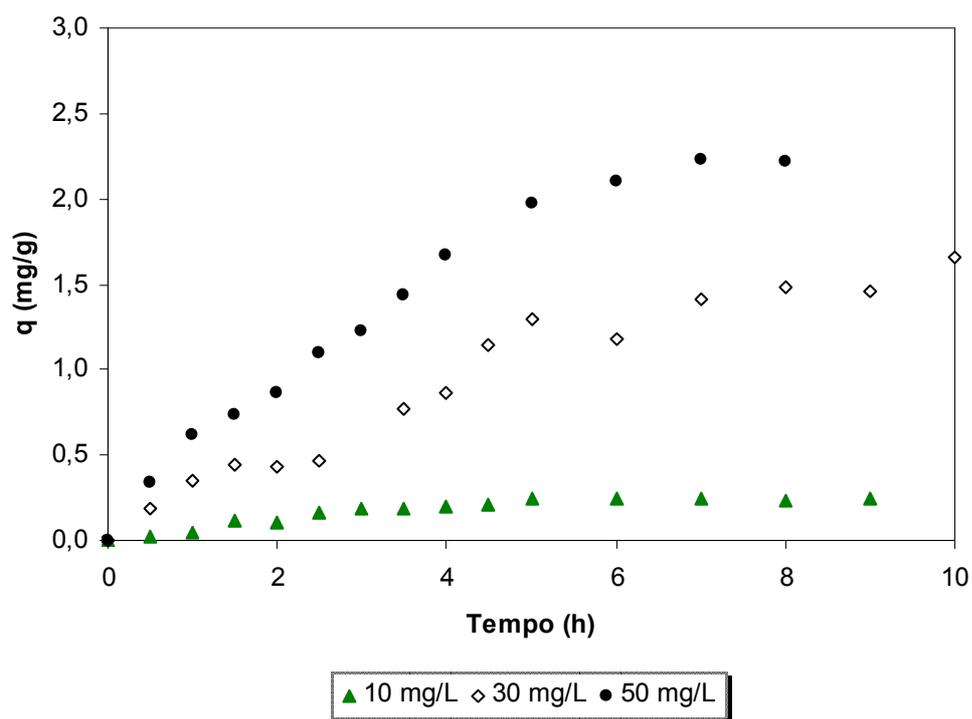


FIGURA - 10: Efeito do tempo de agitação e concentração de fenol na adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente).

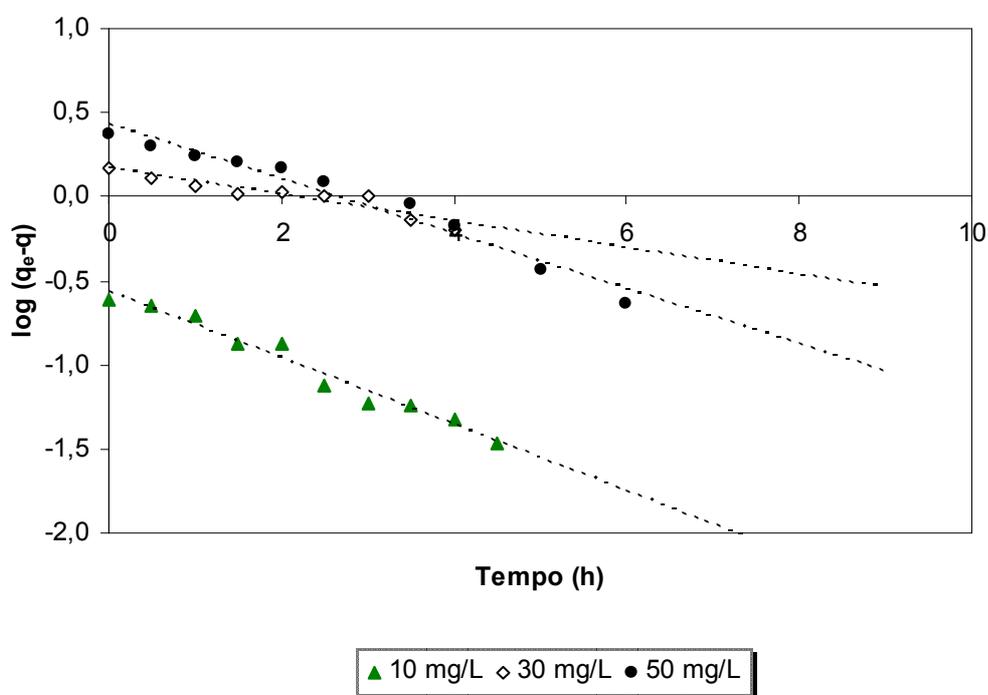


FIGURA - 11: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente)

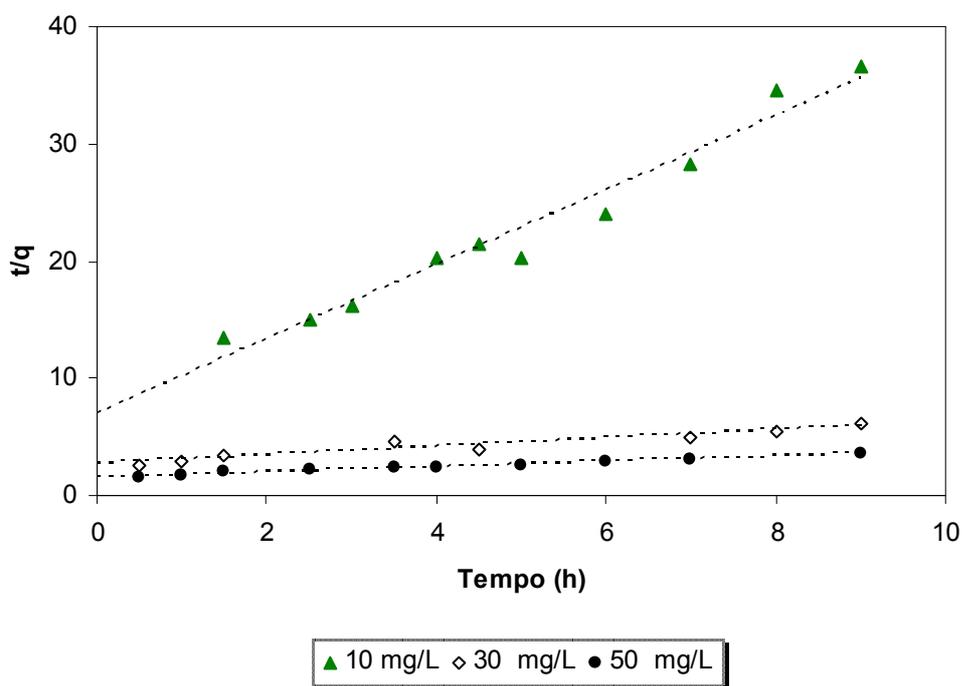


FIGURA - 12: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente)

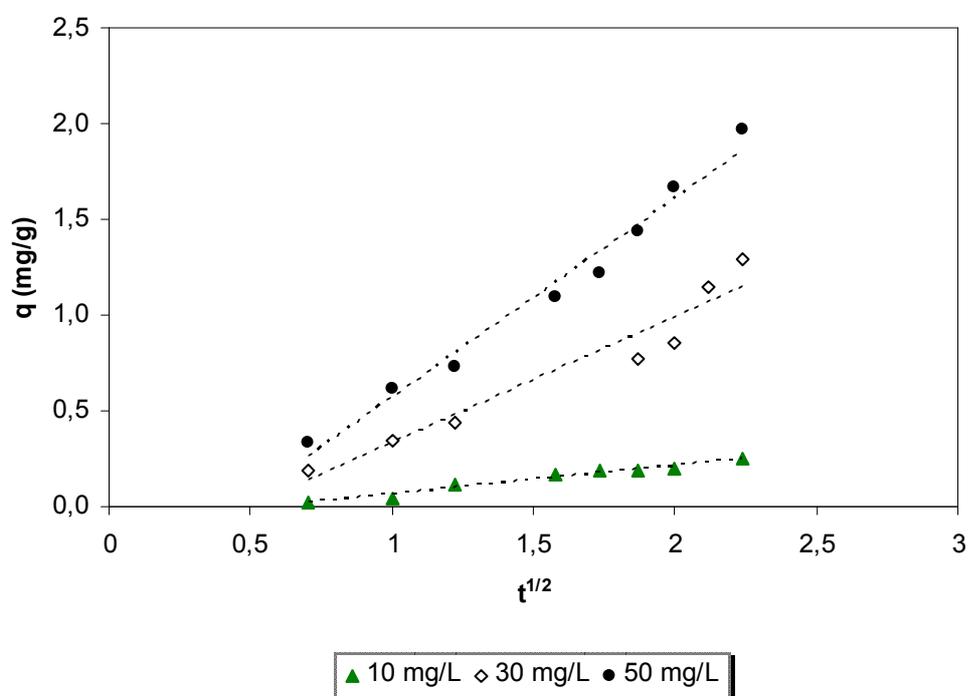


FIGURA - 13: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção com quitosana (pH 6,0; concentração de quitosana 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente)

As constantes de velocidade  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_i$  para diferentes concentrações de fenol em quitosana foram calculadas a partir dos coeficientes angular e linear de suas equações de retas (regressão linear) obtidas dos gráficos das FIGURAS 11, 12 e 13, respectivamente. Os valores das constantes e dos seus respectivos coeficientes de correlação, obtidos para quitosana, são apresentados na TABELA 6.

Os dados mostram que os valores de capacidade de adsorção ( $q_1$ ) calculados pelo modelo de primeira ordem são muito próximos dos valores experimentais ( $q_e$ ). Em contraste, os valores de  $q_2$  calculados pelo modelo de segunda ordem não são concordantes com os valores experimentais ( $q_e$ ). Isso indica que a adsorção do fenol pela quitosana segue um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, sendo portanto a etapa limitante do processo de adsorção interações fracas, de caráter reversível.

Para que a difusão intrapartícula seja favorável, é necessário que a reta de  $q$  versus  $t^{1/2}$  passe pela origem. A partir do gráfico (FIGURA 13) verifica-se que a reta não passa pela origem, e portanto o modelo não é aplicável, ou seja o processo de adsorção não é controlado pela difusão existente entre os microporos do adsorvente.

TABELA - 6: Parâmetros cinéticos para adsorção em quitosana.

<b>Experimental</b>		<b>Cinética 1ª ordem</b>			<b>Cinética 2ª ordem</b>			<b>Difusão</b>	
$C_o$	$q_e$	$K_1$	$q_1$	$R^2$	$K_2$	$q_2$	$R^2$	$K_i$	$R^2$
(mg/L)	(mg/g)	(h <sup>-1</sup> )	(mg/g)		(g/mg.h)	(mg/g)		(mg/g.h <sup>-1/2</sup> )	
10	0,24	0,45	0,27	0,98	1,46	0,31	0,96	0,15	0,97
30	1,49	0,20	1,47	0,95	0,05	2,76	0,93	0,66	0,93
50	2,33	0,38	2,71	0,96	0,03	4,46	0,96	1,04	0,98

Com relação aos resultados cinéticos referentes à quitina observa-se uma similaridade aos apresentados para quitosana. Na FIGURA 14 é mostrado que em 3, 4 e 5 horas o tempo equilíbrio de adsorção do fenol na quitina é alcançado para concentrações de 10, 30 e 50 mg fenol/L respectivamente. A aplicação dos modelos de cinética de primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula são mostrados nas FIGURAS 15, 16 e 17 respectivamente. O gráfico ilustrado na FIGURA 17 revela que o mecanismo de adsorção não segue modelo de difusão

intrapartícula, uma vez que suas retas não passam pela origem. Então sugere-se o envolvimento de outros mecanismos além da difusão (Namasivayam, 2003).

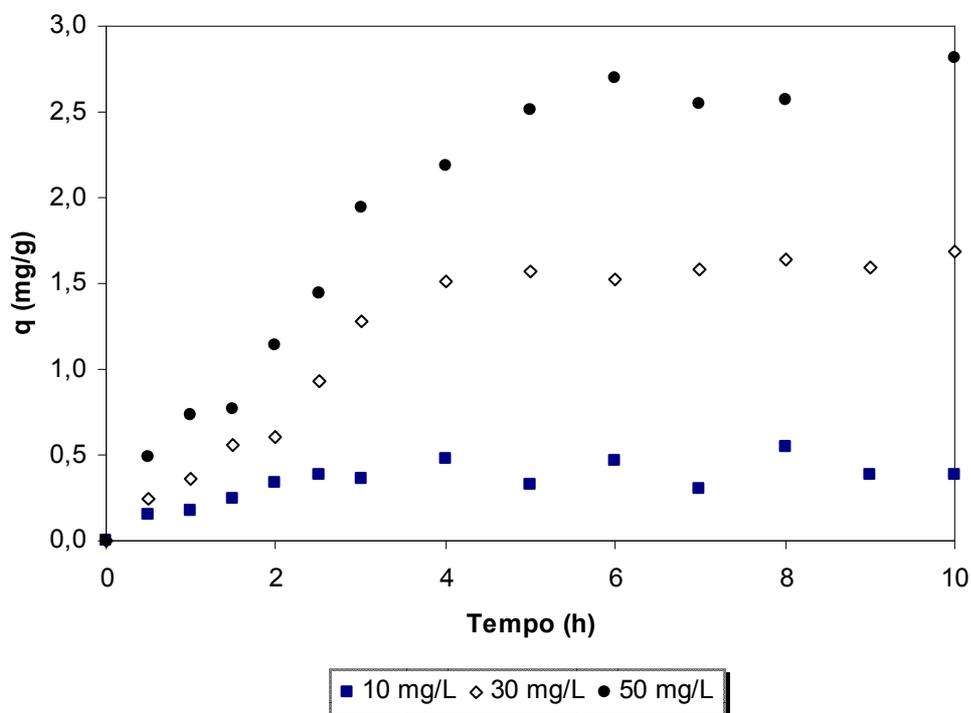


FIGURA - 14: Efeito do tempo de agitação e concentração de fenol na adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente)

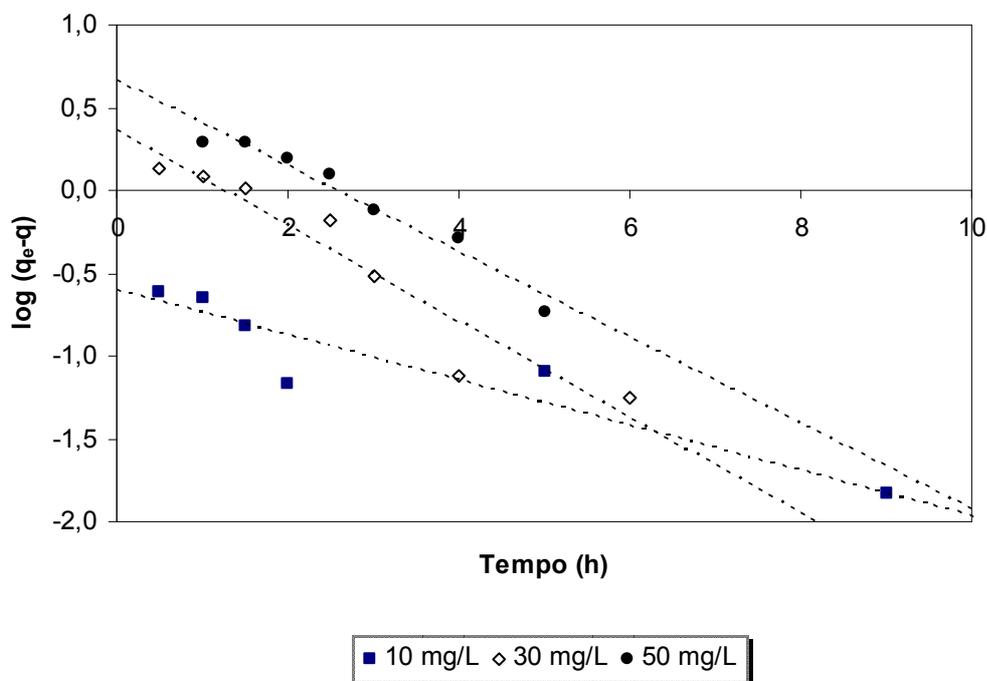


FIGURA - 15: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2 g/20 mL, temperatura ambiente)

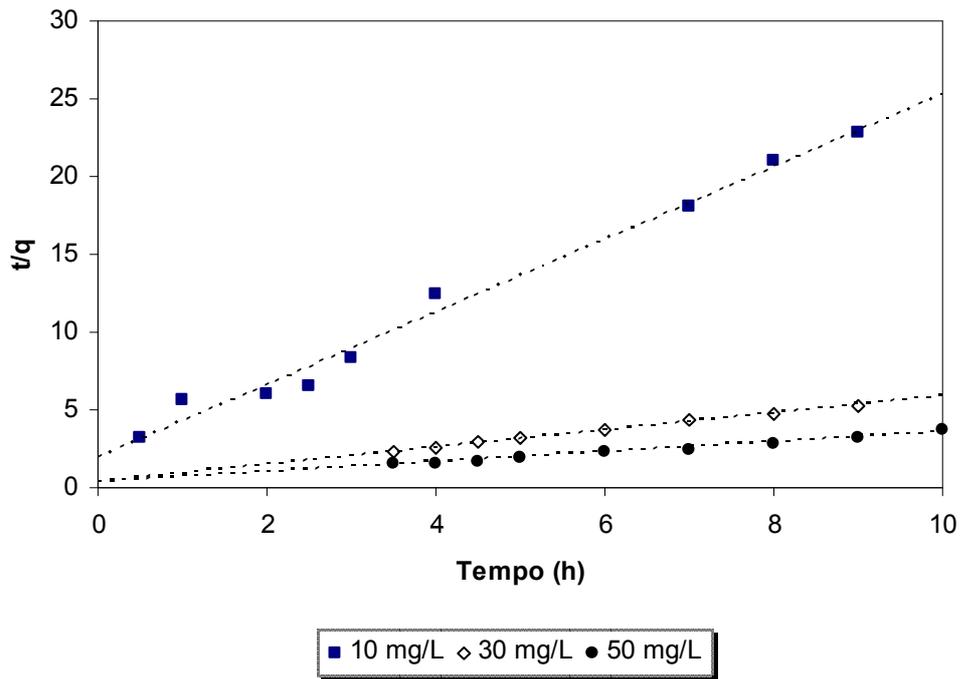


FIGURA - 16: Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/20 mL, temperatura ambiente)

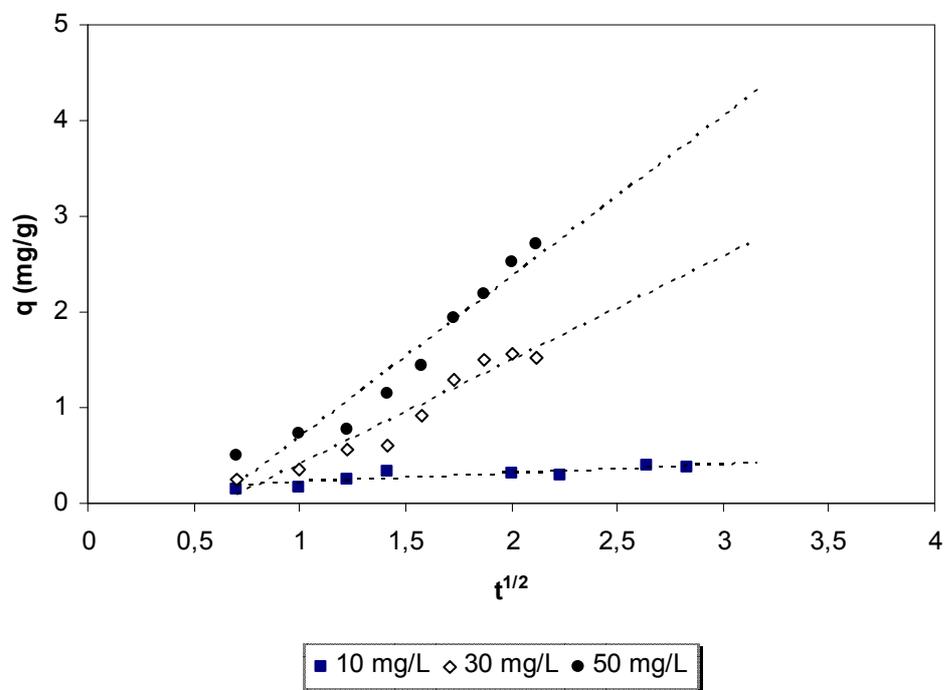


FIGURA - 17: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção com quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/20 mL, temperatura ambiente)

Os valores de constante de velocidade  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_i$  para quitina são apresentados na TABELA 7. Os dados revelam que os valores de capacidades de adsorção teórica ( $q_1$ ), calculados pelo modelo cinético de primeira ordem não são concordantes com os experimentais ( $q_e$ ). Entretanto, os valores de  $q_e$  e  $q_2$  calculado pelo modelo de segunda ordem são próximos, indicando este modelo é favorável para a adsorção de fenol na quitina. Portanto assume-se que a etapa limitante do processo de adsorção são interações químicas, existentes entre o fenol e o adsorvente (quimiossorção). O mesmo resultado foi obtido por Dursun (2005), o qual verificou que a adsorção em quitina segue modelo de segunda ordem.

TABELA - 7: Parâmetros cinéticos para adsorção em quitina.

$C_o$ (mg/L)	<i>Cinética 1ª ordem</i>				<i>Cinética 2ª ordem</i>			<i>Difusão</i>	
	$q_e$ (mg/g)	$K_1$ (h <sup>-1</sup> )	$q_1$ (mg/g)	$R^2$	$K_2$ (g/mg.h)	$q_2$ (mg/g)	$R^2$	$K_i$ (mg/g.h <sup>-1/2</sup> )	$R^2$
10	0,4	0,31	0,25	0,94	2,74	0,43	0,99	1,68	0,94
30	1,58	0,66	2,27	0,91	0,69	1,83	0,99	1,08	0,93
50	2,7	0,60	4,61	0,95	0,32	3,11	0,98	0,10	0,80

#### 5.1.4. Isotermas de adsorção

O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas, é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação. As isotermas experimentais para quitina e quitosana foram obtidas relacionando a quantidade de soluto adsorvido ( $q_e$ ) pela concentração de soluto na fase fluida no equilíbrio ( $C_e$ ) e os resultados são mostrados na FIGURA 18.

Modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados utilizando os dados das isotermas experimentais, permitindo melhor avaliação teórica do mecanismo de adsorção. As isotermas de Langmuir e Freundlich para quitina e quitosana são mostrados nas FIGURAS 19 a 22. Os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na TABELA 8, onde observa-se que a capacidade de adsorção da quitina foi maior que da quitosana, atingindo 1,96 mg/g.

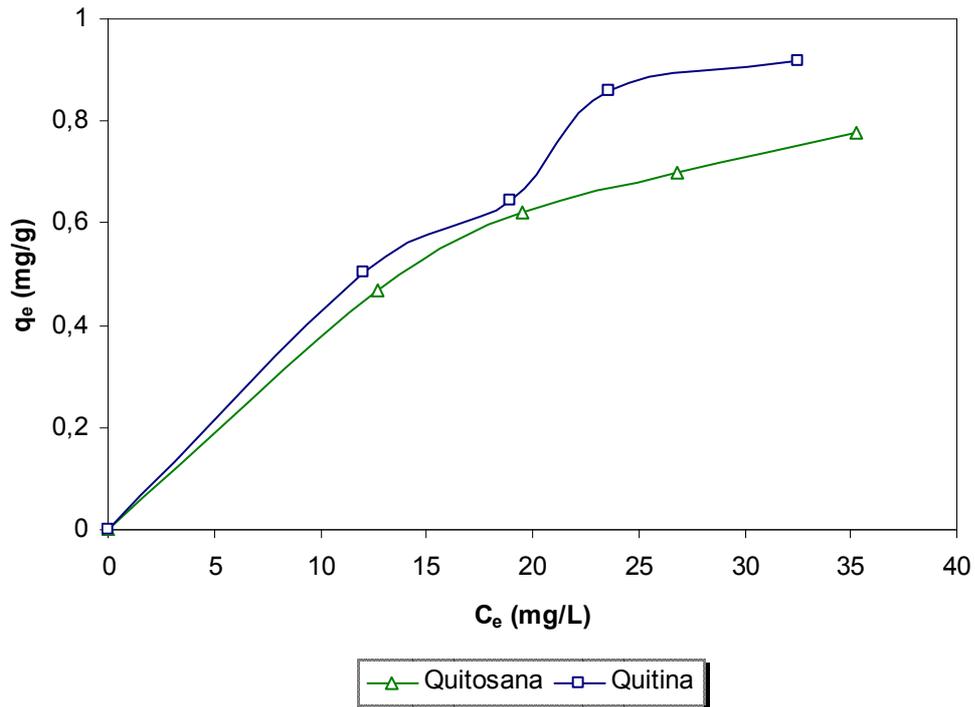


FIGURA - 18: Isotermas de adsorção experimentais para quitina e quitosana (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente)

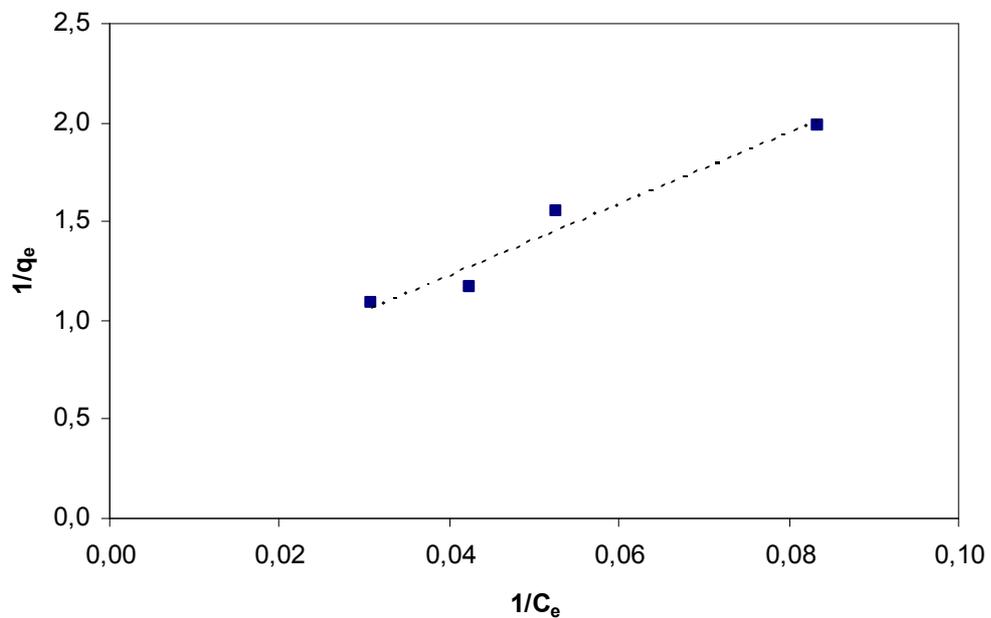


FIGURA - 19: Isoterma de Langmuir quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente)

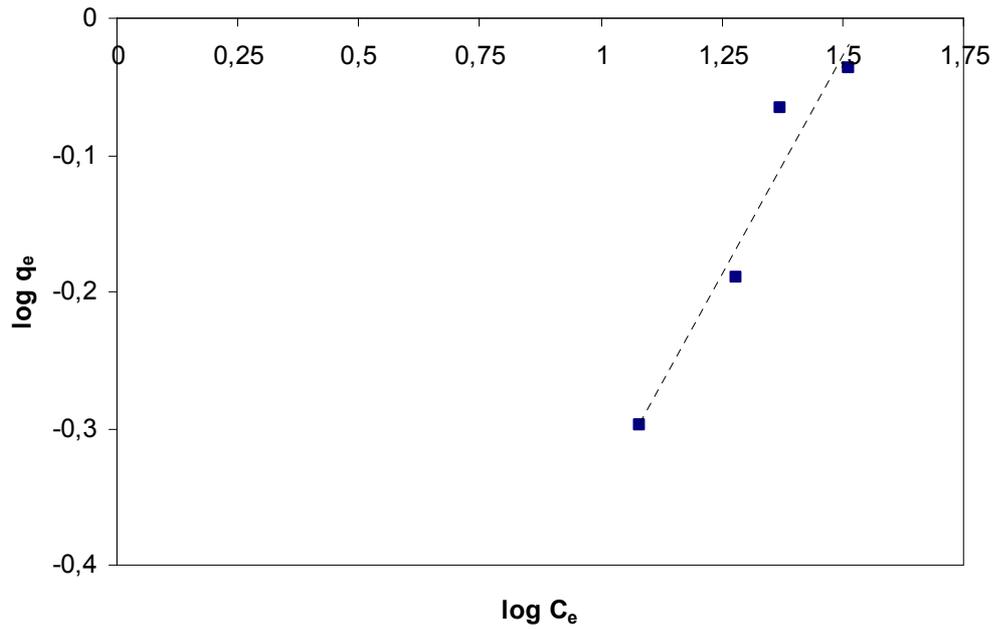


FIGURA - 20: Isoterma de Freundlich quitina (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente)

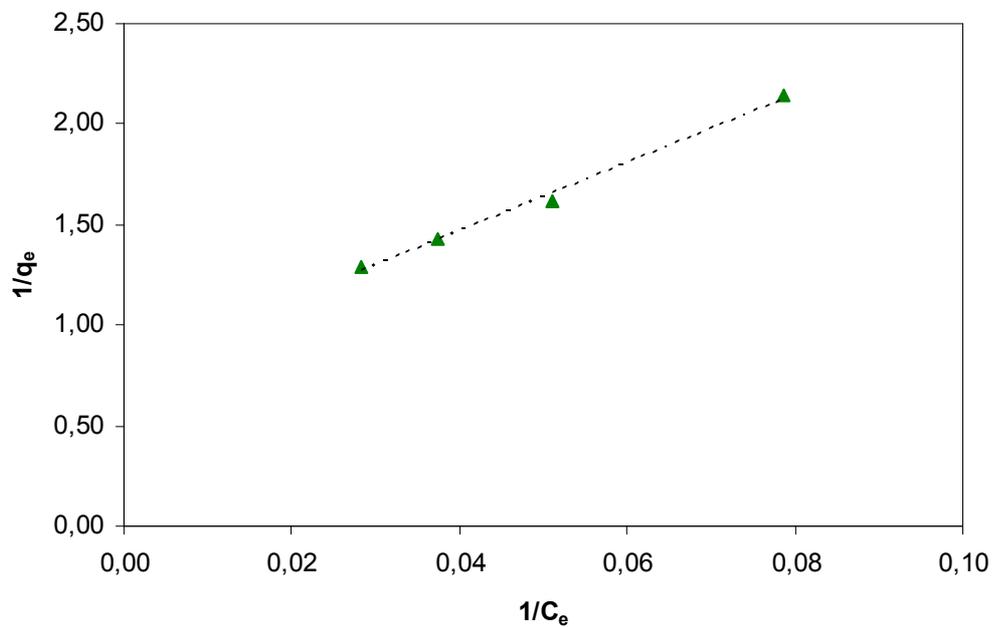


FIGURA - 21: Isotermas de adsorção Langmuir em quitosana (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente)

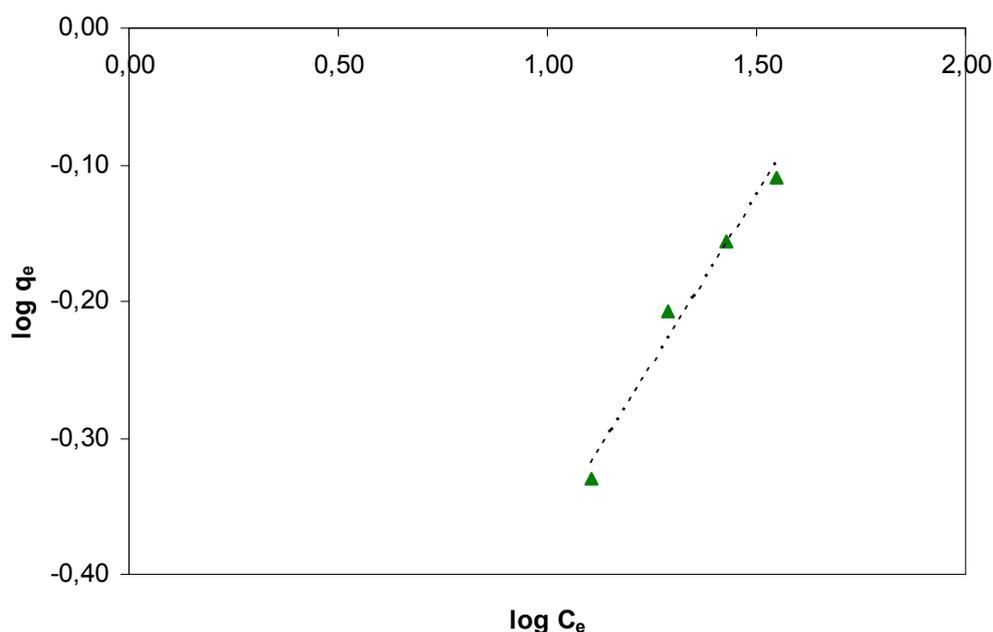


FIGURA - 22: Isotermas de adsorção Freundlich em quitosana (pH 6,0; concentração de quitina 0,2g/10 mL, temperatura ambiente)

TABELA - 8: Parâmetros das isotermas de adsorção .

Adsorvente	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	$b$	$R^2$	$p$	$1/n$	$R^2$
Quitina	1,96	0,03	0,96	0,10	0,65	0,94
Quitosana	1,26	0,05	0,99	0,14	0,49	0,98

Os valores experimentais de  $C_e$ , juntamente com os parâmetros de Langmuir ( $q_{\text{Max}}$  e  $b$ ) e de Freundlich ( $p$  e  $1/n$ ) foram aplicadas respectivamente às equações 3 e 5 para a determinação dos valores da capacidade de adsorção teóricos de Langmuir ( $q_L$ ) e de Freundlich ( $q_F$ ). Estes, por sua vez foram comparados com as capacidades de adsorção experimentais ( $q_e$ ), como é mostrado na TABELA 9. Os dados mostram uma proximidade entre os valores das capacidades de adsorção experimentais e teóricas, indicando que ambos descrevem o equilíbrio de adsorção.

TABELA - 9: Comparação entre as capacidades de adsorção experimentais e teóricas.

<b>Adsorvente</b>	<b>C<sub>e</sub> (mg/L)</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b>	<b>q<sub>L</sub> (mg/g)</b>	<b>q<sub>F</sub> (mg/g)</b>
Quitosana	<b>12,72</b>	<b>0,47</b>	0,47	0,48
	<b>19,53</b>	<b>0,62</b>	0,60	0,59
	<b>26,80</b>	<b>0,70</b>	0,70	0,69
	<b>35,31</b>	<b>0,78</b>	0,79	0,80
Quitina	<b>12,00</b>	<b>0,50</b>	0,50	0,51
	<b>19,00</b>	<b>0,65</b>	0,69	0,68
	<b>23,58</b>	<b>0,86</b>	0,79	0,78
	<b>32,48</b>	<b>0,92</b>	0,94	0,96

O melhor critério adotado para decidir qual o modelo mais adequado para representar os dados experimentais, segundo Ayranci (2005), é determinar o desvio percentual normalizado, calculado através da expressão:

$$P = \left( \frac{100}{N} \right) \sum \left( \frac{|q_e - q_{teor}|}{q_e} \right) \quad (28)$$

Onde q<sub>e</sub> é a capacidade de adsorção experimental, q<sub>teor</sub> é a capacidade de adsorção teórica, N o número de ensaios. Quanto menor o valor de P, maior a correlação entre os parâmetros experimental e teórico, sendo aceitáveis quando P < 5. Os valores de P foram calculados para as isotermas de Langmuir e Freundlich para ambos os adsorventes, como mostra a TABELA 10. Nesta observa-se que todos os valores de P foram menores que 5, sendo portanto aceitáveis.

TABELA - 10: Desvio percentual normalizado dos adsorventes.

<b>Adsorvente</b>	<b>P<sub>Langmuir</sub></b>	<b>P<sub>Freundlich</sub></b>
Quitosana	1,34	1,57
Quitina	4,52	4,96

Os resultados ainda apresentaram-se muito próximos, sendo os de Langmuir ligeiramente menores que os de Freundlich. Estes resultados sugerem que o processo de adsorção em ambos os adsorventes segue modelo de Langmuir, ocorrendo em superfície de adsorção de monocamada

A natureza favorável de um modelo de equilíbrio de adsorção pode ser expressa em termos de um parâmetro chamado fator de separação ( $R_L$ ), o qual é definido como:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (29)$$

Onde  $b$  é constante de Langmuir e  $C_0$  a concentração inicial do fenol na solução. O parâmetro  $R_L$  pode ser usado para prever a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato de acordo com os critérios mostrados na TABELA 11.

TABELA - 11: Características de adsorção de isothermas de adsorção de Langmuir.

<b>Fator de separação, <math>R_L</math></b>	<b>Características da isoterma de Langmuir</b>
$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A TABELA 12 mostra os dados obtidos de  $R_L$ , para quitina e quitosana. Os valores calculados se encontram entre 0 e 1, indicando que adsorção em ambos os adsorventes é favorável. Também pode ser notado que a adsorção do fenol se torna mais favorável para ambos adsorventes à medida que a concentração do fenol aumenta.

TABELA - 12: Valores de fator de separação ( $R_L$ ) calculados para quitina e quitosana.

<b><math>C_0</math> (mg/L)</b>	<b><math>R_L</math> Quitina</b>	<b><math>R_L</math> Quitosana</b>
20	0,64	0,52
30	0,54	0,42
40	0,47	0,35
50	0,41	0,30

## 5.1.4.1. Comparação da capacidade de adsorção entre adsorventes

Os resultados das capacidades de adsorção dos materiais do presente trabalho foram comparados com os da literatura e encontram-se apresentados na TABELA 13. Além do tipo de adsorvente, as condições utilizadas em cada pesquisa podem influenciar na capacidade de adsorção, sendo desta forma também citada. Quitina e quitosana se mostraram com eficiência comparável a outros adsorventes utilizados para adsorção de fenóis.

TABELA - 13: Comparação entre as capacidades de adsorção entre adsorventes.

Adsorvente	Condições	$q_{\text{máx}}(\text{mg/g})$	Referência
Quitina	pH 6, 28°C, partícula 100Mesh (0,15 mm), 24 h de contato	1,96	presente trabalho
Quitosana	pH 6, 28°C, partícula 100 Mesh (0,15 mm), 24 h de contato	1,26	presente trabalho
Casca de arroz	Porosidade 68% 72 h de contato	4,50	Ahmaruzzaman (2005)
Coque em pó	Porosidade 38%, 72 h de contato	0,18	Ahmaruzzaman (2005)
Quitina	Partícula 0,147-0,3 mm 40°C	25,06	Dursun (2005)
Resíduo da agricultura	24 h de contato, 20°C	6,69	Lászlo (1997)
Bentonita	pH 5	1,71	Banat (2000)
Cinza volante	30°C	23,83	Srivastava (2006)
Carvão ativado (comercial)	Partícula 1,4 mm 2h de contato	49,72	Ozkaya (2005)
Biomassa	21°C	0,33	Rao (2002)

## 5.2. Adsorção em Leito fixo

Experimentos iniciais para investigar a influência do tempo de detenção hidráulico (TDH), altura do leito e pH na adsorção do fenol, foram realizados para otimização das condições operacionais da coluna.

### 5.2.1. Efeito do tempo de detenção hidráulica (TDH)

O resultado obtido para TDH, para ambos adsorventes encontra-se ilustrado na FIGURA 23. Observa-se que os percentuais de remoção alcançados aumentaram consideravelmente tanto para quitosana como para quitina à medida que a o TDH aumenta de 3,3 a 13,3 min, devido o maior tempo de contato do adsorbato com o leito fixo. Também nota-se que a diferença de desempenho entre os adsorventes foi muito pequena.

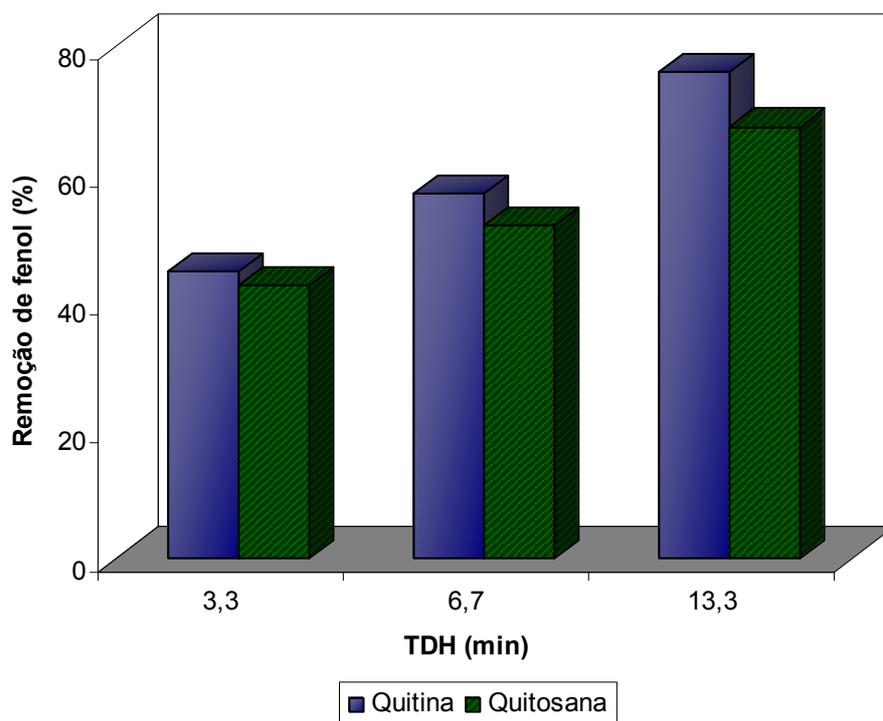


FIGURA - 23: Influência do TDH na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L, pH 6, altura do leito: 8,5 cm).

O TDH de 13,3 min foi escolhido para os estudos posteriores com os adsorventes devido a sua maior performance. A TABELA 14 apresenta os tempos de detenção hidráulica (TDH) juntamente com as vazões e suas respectivas cargas hidráulicas.

TABELA - 14: Parâmetros operacionais na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; pH 6; altura do leito: 18,5 cm; Área 0,95 cm<sup>2</sup>, Volume: 20 mL).

TDH (min)	Vazão (mL/min)	Carga hidráulica (mL/min.cm <sup>2</sup> )
13,3	1,5	1,58
6,7	3,0	3,16
3,3	6,0	6,32

#### 5.2.2. Efeito da altura do leito

A FIGURA 24 representa a influência da variação da altura do leito na adsorção do fenol. Nesta observa-se que quando a altura do leito aumenta de 3,5 cm para 18,5 cm praticamente duplica a percentagem de remoção do fenol, atingindo em torno de 80%. Similarmente aos resultados de efeito de TDH, o desempenho dos adsorventes é equivalente. Entretanto, em contraste com o ocorrido em sistema de batelada, a variação da massa de adsorvente em sistema de leito fixo tem influência significativa no processo de adsorção do fenol. Isso se deve a maior influência da granulometria do adsorvente quando em sistema de leito fixo, também observado nos estudos de Assenhaimer (2003), na adsorção de sulfato em materiais quitinosos. No estudo de leito fixo foram utilizadas diferentes proporções de granulometria de ambos os adsorventes (TABELA 3), provavelmente afetando o processo de adsorção.

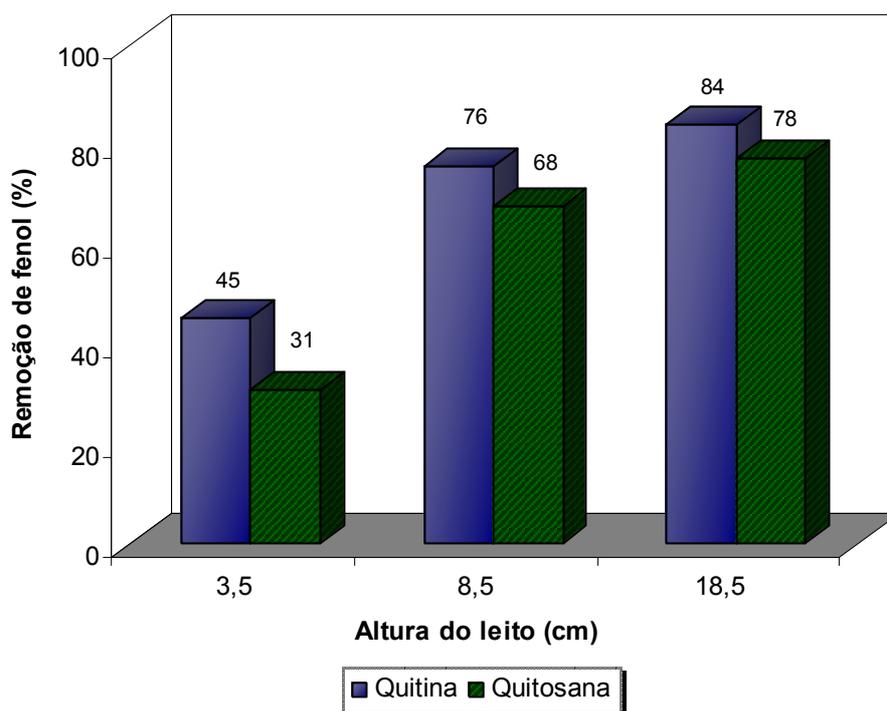


FIGURA - 24: Influência da altura do leito na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; pH 6; TDH 13,3 min).

### 5.2.3. Efeito do pH

Os resultados de efeito de variação do pH da solução percolada na coluna são ilustrados na FIGURA 25. Observa-se que a percentagem de remoção de fenol diminuiu consideravelmente para quitina quando o pH aumentou de 3 para 9. O mesmo comportamento é observado para quitosana quando o pH da solução varia de 6 para 9. Estes resultados são concordantes com os obtidos com sistema de batelada. Assim, também em leito fixo, pode-se creditar que o mecanismo de protonação/desprotonação do adsorvente e o caráter ácido-base do fenol (dependentes do pH), influenciam o processo de adsorção do fenol.

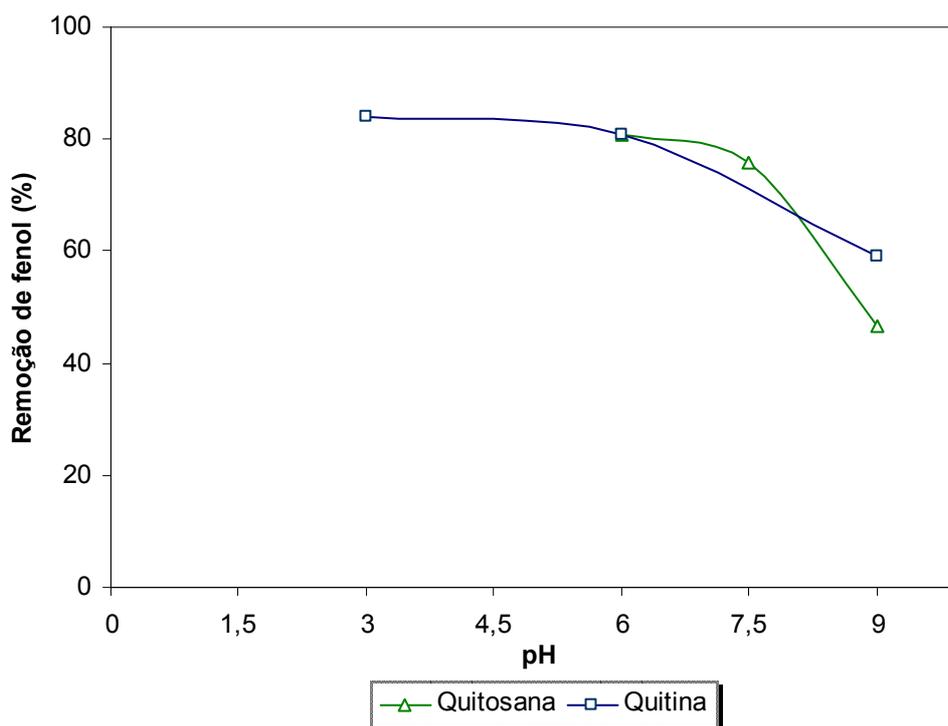


FIGURA - 25: Influência do pH inicial na adsorção de fenol em quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; TDH 13,3 min; Altura do leito: 18,5 cm).

#### 5.2.4. Curvas de ruptura

Após o conhecimento das condições ótimas de operação em coluna (TDH 13,3 min, leito de 18,5 cm, pH 6), realizaram-se experimentos para determinação da capacidade de adsorção do leito.

As FIGURAS 26 e 27 mostram as curvas de ruptura obtidas para quitina e quitosana, respectivamente, utilizando solução sintética de fenol e com o efluente dopado. Através das curvas observa-se que um volume de aproximadamente 70 mL para a solução aquosa sintética e efluente satura o leito fixo da coluna. As percentagens de saturação foram 90 e 96 %, respectivamente para quitosana e quitina. As capacidades de adsorção em coluna, foram determinadas pela curva de ruptura, considerando  $C/C_0 = 0,5$ .

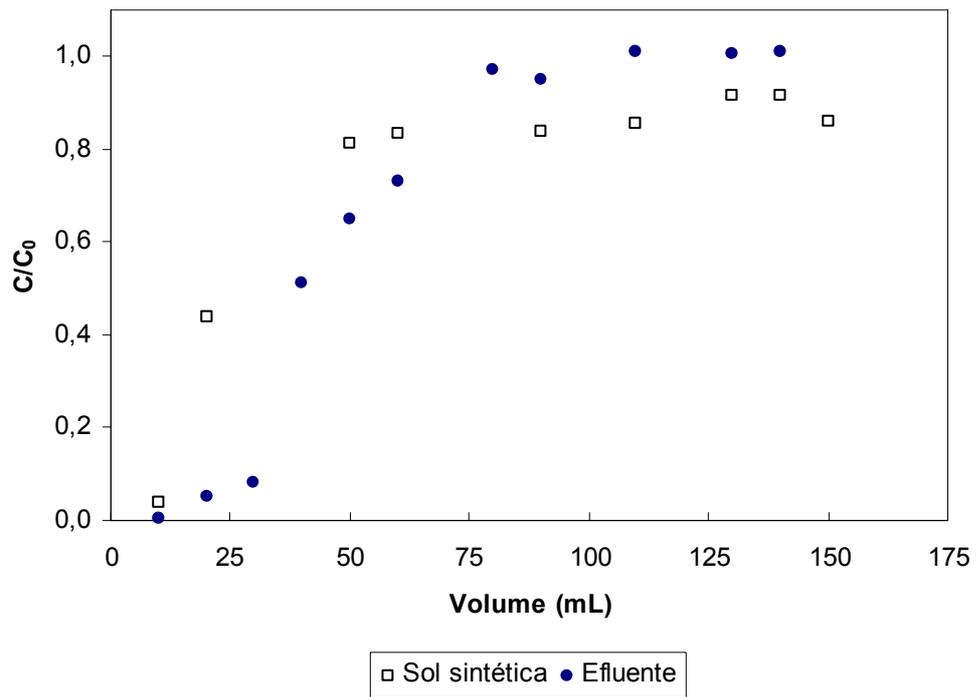


FIGURA - 26: Curva de ruptura quitina (Concentração inicial: 30 mg fenol/L, pH 6, TDH 13,3 min, altura do leito: 18,5 cm).

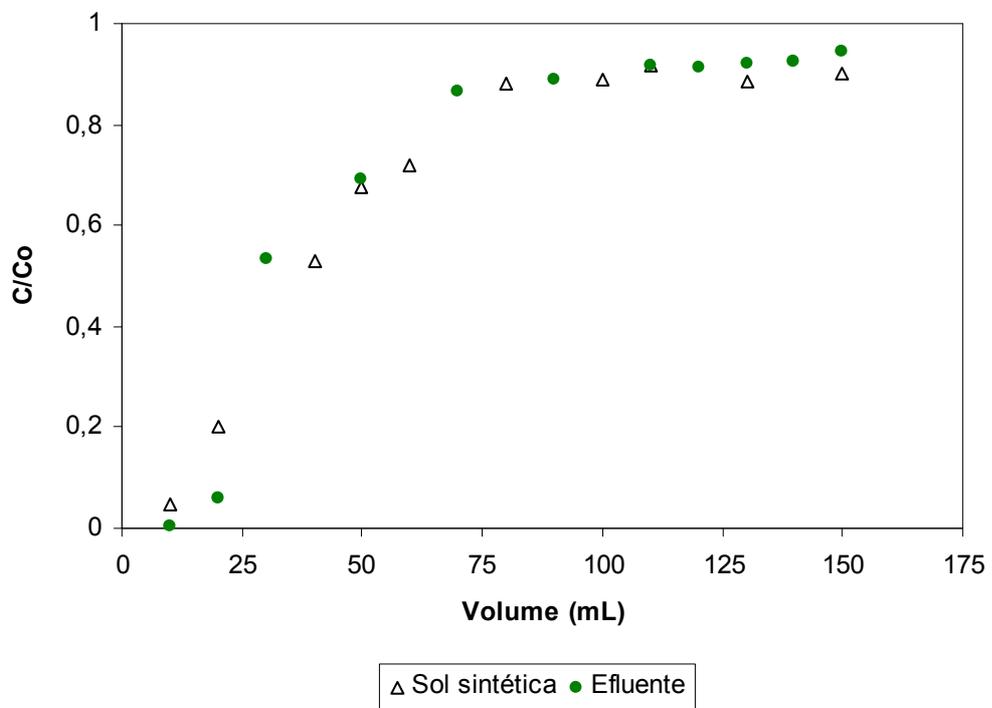


FIGURA - 27: Curva de ruptura quitosana. (Concentração inicial: 30 mg fenol/L, pH 6, TDH 13,3 min, altura do leito: 18,5 cm).

Os parâmetros de adsorção em coluna, comprimento de leito não usado (LUB), volume de ruptura ( $V_b$ ), volume de saturação ( $V_x$ ), tempo de saturação ( $t_x$ ) e capacidade de adsorção ( $q$ ) foram calculados para ambos adsorventes e encontra-se na TABELA 15. O LUB é calculado através da equação:

$$LUB = L \times \left(1 - \frac{V_b}{V^*}\right) \quad (30)$$

onde L é o comprimento do leito (cm),  $V_b$  o volume de ruptura (mL) e  $V^*$  é o volume estequiométrico (mL), que corresponde à metade do volume de saturação ( $V_x$ ).

TABELA - 15: Parâmetros de adsorção em leito fixo.

Adsorvente	LUB (cm)	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)	$t_x$ (min)	$q$ (mg/g)
Quitina	2,6	30,0	70,0	46,7	0,1
Quitosana	7,9	20,0	70,0	46,7	0,1

As capacidades de adsorção para quitina e quitosana foram menores que as obtidas em sistema de batelada. Isso se deu, provavelmente, porque não houve saturação total dos sítios ativos dos adsorventes devido ao limitado TDH, dificultando o processo de adsorção atingir o equilíbrio, sendo somente alcançado a longo tempo.

#### 5.2.5. Regeneração do adsorvente

A TABELA 16 mostra os resultados na análise prévia para escolha do melhor eluente a ser utilizado na recuperação (dessorção) do fenol retido no leito. Os eluentes apresentaram eficiências semelhantes na remoção do fenol. No entanto a solução etanol 50% v/v foi adotada, por apresentar uma remoção considerável, tanto no primeiro, quanto no segundo ciclo de adsorção, além de ser economicamente mais viável.

TABELA - 16: Testes preliminares para escolha do eluente para regeneração do adsorvente, (Condições: 30 mg fenol/L, 0,8 g adsorvente, pH 6, fluxo 2mL/min)

Eluente	Ciclo	Remoção com quitina (%)	Remoção com quitosana (%)
Acetona	1 <sup>o</sup>	52,0	45,8
	2 <sup>o</sup>	25,4	48,4
Acetona 50%	1 <sup>o</sup>	38,2	42,4
	2 <sup>o</sup>	8,8	23,8
Etanol	1 <sup>o</sup>	-	44,3
	2 <sup>o</sup>	-	47,5
Etanol 50%	1 <sup>o</sup>	47,2	50,0
	2 <sup>o</sup>	40,0	41,2

Após o teste de dessorção do fenol foi feito um estudo para verificar a regeneração do adsorvente, utilizando-se solução etanol 50%. Para isso, foram analisados cinco ciclos de adsorção em uma mesma coluna. Os resultados são mostrados na FIGURA 28, onde observa-se que o adsorvente diminui sua a percentagem de remoção de fenol, somente após o quarto ciclo de adsorção.

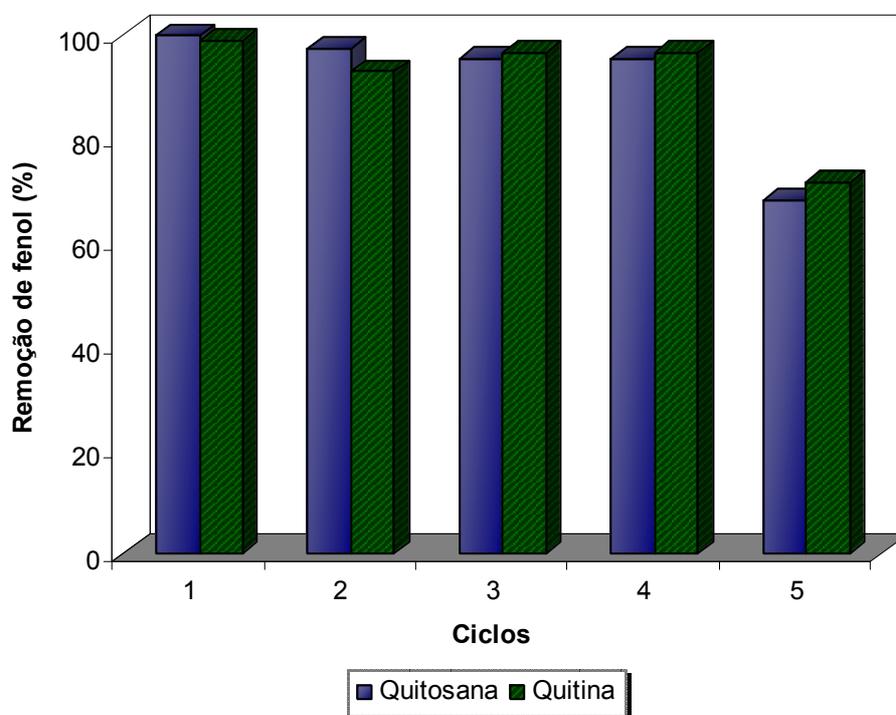


FIGURA - 28: Estudo da regeneração da coluna com quitina e quitosana (Concentração inicial: 30 mg fenol/L; pH 6; TDH 13,3 min; altura do leito: 18,5 cm).

Os dados indicam que a solução etanol 50% v/v, pode ser utilizada como eluente para regeneração do adsorvente, até o quarto ciclo de adsorção, sem haver perda da eficiência de remoção de fenol.

#### 5.2.6. Análise dos parâmetros do efluente

O efluente petroquímico (LUBNOR) dopado com fenol, utilizado nos experimentos em leito fixo foi recolhido antes e após tratamento com adsorvente, para análise de alguns parâmetros físico-químicos. Os resultados das análises de pH, condutividade, turbidez, DQO, TOG e SD encontram-se na TABELA 17.

Segundo Félix (2005) as características das águas residuárias de refinarias estão relacionadas ao processamento do petróleo e normalmente ocorre variação dos seus parâmetros físico-químicos. De acordo com a TABELA 17 verifica-se que o efluente bruto dopado apresenta elevada carga de matéria orgânica (DQO) e alto teor de óleos e graxas (TOG) e sólidos dissolvidos (SD). Após tratamento com os adsorventes houve uma significativa variação dos parâmetros analisados. O efluente tratado com quitina apresentou redução de 92% de TOG, atingindo uma concentração de 49,6 mg/L no final do processo. Os valores de turbidez e DQO também foram bastante reduzidos do inicial, cerca de 80 e 50 %, respectivamente.

Com relação a quitosana foi verificada maior remoção de DQO (65%), chegando a 168 mg/L ao final do tratamento.

Analisando os valores de pH e condutividade, foi verificado que quitina e quitosana apresentaram eficiência comparável, uma vez que a variação do pH e condutividade finais foram próximas. A condutividade diminuiu cerca de 40% após tratamento com os adsorventes. A FIGURA 29 mostra a eficiência dos adsorventes quitina e quitosana com relação à remoção dos parâmetros físico-químicos do efluente.

TABELA - 17: Parâmetros do efluente bruto dopado e tratado por adsorção.

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente Tratado	
	dopado	Quitina	Quitosana
pH	7,0	7,1	7,9
Condutividade (mS/cm)	1,4	0,8	0,8
Turbidez (UT)	27	6	3
DQO (mg/L)	490	233	169
Óleos e graxas (mg/L)	653	50	210
SD (mg/L)	862	700	615

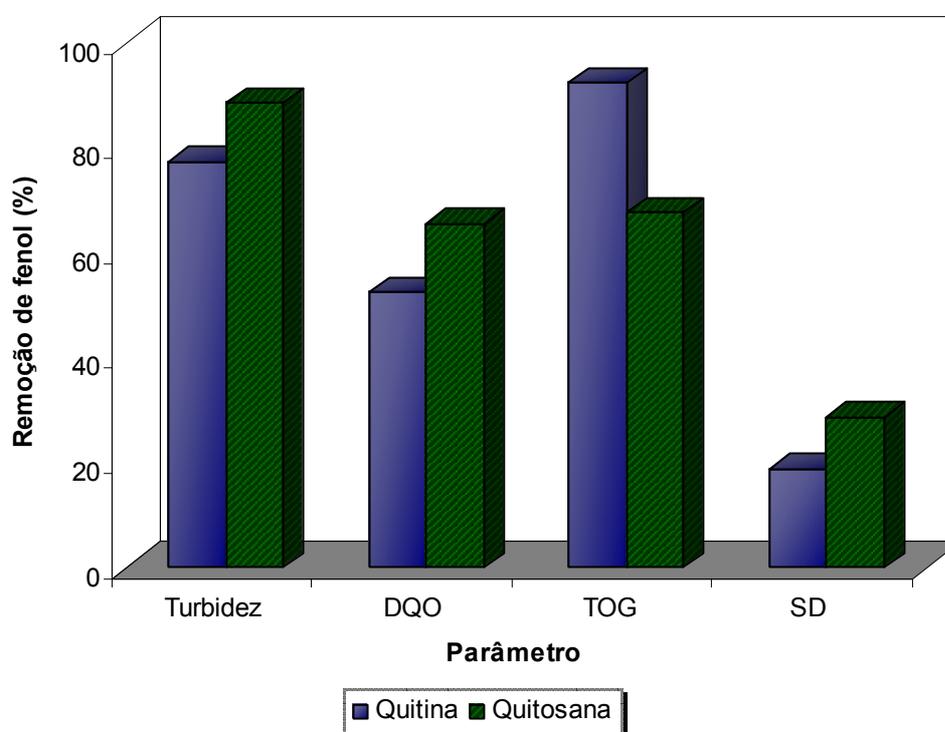


FIGURA - 29: Histograma comparativo da remoção dos parâmetros físico-químicos do efluente após tratamento com quitina e quitosana – Efluente dopado (30 mg fenol/L), Leito 18,5 cm; TDH 13,3 min

De acordo com a FIGURA 29 verifica-se que os valores das percentagens de remoção foram próximas, exceto para valores de TOG para quitina. Ambos adsorventes apresentam uma melhoria considerável da qualidade do efluente, através da redução da turbidez, DQO, TOG e SD.

## 6. CONCLUSÕES

As condições ótimas de adsorção de fenol no sistema em batelada foram: dosagem de adsorvente 0,2 g/10 mL e pH 6, alcançando remoção de 40% em quitosana e 55% em quitina.

A maior taxa de remoção de fenol, para ambos adsorventes, é obtida em pH ácido, quando o fenol encontra-se na forma molecular. As interações do fenol com quitina e quitosana são devido aos grupos acetamidas e aminas, respectivamente.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de 5 h para quitina e 6 h para quitosana. Os estudos de cinética sugerem a atuação de outros mecanismos além da difusão intrapartícula, no controle da velocidade de adsorção do fenol.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção indicam que o modelo de Langmuir é favorável aos dados das isothermas experimentais. As capacidades de adsorção para quitina e quitosana foram 1,96 e 1,26 mg/g respectivamente.

A maior eficiência de remoção de fenol em sistema de leito fixo utilizando TDH de 13,3 min, altura de leito 18,5 cm e pH ácido.

As máximas percentagens de remoção do fenol de soluções sintéticas e de efluente industrial, obtidas nos estudos em coluna foram em torno de 70 - 80% para quitina e quitosana.

A regeneração do adsorvente foi mais adequada usando solução de etanol 50% v.v. O adsorvente mostrou viabilidade de reutilização até quatro ciclos de adsorção sem comprometimento da eficiência de remoção.

A análise comparativa da eficiência dos adsorventes em estudo indica que ambos são eficientes na redução de turbidez (75-90%), DQO (50-65%), TOG (60-90%) e condutividade (40%). Os resultados apontam uma melhoria da qualidade do efluente após tratamento por adsorção com quitina e quitosana em leito fixo.

Em sistema de batelada foi verificada menor percentagem de remoção de fenol que em sistema de leito fixo.

A partir dos experimentos realizados, verificou-se que o processo de adsorção de fenol foi mais viável utilizando como adsorvente quitina, em sistema de leito fixo, com 18,5 cm de leito, TDH de 13,3 min, pH 6.

**7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES**

Visando a contribuição para a realização de pesquisas posteriores relacionadas ao tratamento de águas residuárias de refinaria de petróleo, são apresentadas as seguintes sugestões:

- Avaliar capacidade de adsorção de fenol em diferentes tipos de quitosana (beads, flocos, pó)
- Analisar a influência do grau de desacetilação da quitosana e da granulometria dos adsorventes empregados no processo de adsorção.
- Aplicar outros modelos de equilíbrio de adsorção aos dados das isotermas experimentais, para se compreender melhor o mecanismo de adsorção.
- Utilizar diferentes eluentes na regeneração do adsorvente, bem como avaliar a possibilidade de recuperação do solvente.
- Elaborar um melhor dimensionamento do reator em leito fixo, visando aumentar a capacidade de adsorção do material.
- Estudar a possibilidade de aplicar adsorventes mistos (quitina e quitosana) no sistema em leito fixo.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAK, A.; PAL, A.; BANDYOPADHYAY, M. Removal of phenol from water environment by surfactant-modified Alumina through adsolubilization. **Colloids and Surfaces A**. 2005.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of colloid and Interface Science** v. 287, p. 14-24. 2005.

AKSU, Z.; YENER, J. Investigation of the biosorption of phenol and monochlorinated phenols on the dried activated sludge. **Process Biochemistry**. v. 33, n. 6, p. 649-655. 1998.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and wastewater**. 19<sup>th</sup> edition. Washington. 1995.

ASSENHAIMER, C. Purificação de águas contendo íons sulfato usando resíduos do processamento do camarão. **XIX Prêmio Jovem Cientista**. 2003.

ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry. **Phenol**. Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaq.html>. Documento atualizado junho de 1999. Consultado em 13 de junho de 2005.

AYGUN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 66, p 189-195. 2003.

AYRANCI, E.; DUMAN, O. Adsorption behaviors of some phenolic compounds onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Hazardous Materials**. 2005.

BANAT, F. A.; AL-BASHIR, B.; AL-ASHEH, S.; HAYAJNEH, O.; Adsorption of phenol by bentonite. **Environmental Pollution**. v.107, p. 391-398. 2000.

BARROS, F. C. F. **Adsorção dos íons Cu (II), Ni (II), Cd (II) e Zn (II) por esferas de quitosana funcionalizada com 8-hidroxiquinolina**. Dissertação de Mestrado em Química Inorgânica - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2005

BECKER, T.; SCHLAAK, M.; STRASDEIT, H. Adsorption of nickel (II), zinc (II) and cadmium (II) by new chitosan derivatives. **Reactive & Functional Polymers**. v. 44, p. 289-298. 2000.

BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H.; Cadmium removal from aqueous solutions by chitin kinetic and equilibrium studies. **Water Research**. v. 36, p. 2463–2474. 2002.

BRAILE, P. M. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB. 1993.

CARMONA, M.; LUCAS, A. L.; VALVERDE, J. L.; VELASCO, B.; RODRIGUEZ, J. F. Combined adsorption and ion Exchange equilibrium of phenol on Amberlite IRA-420. **Chemical Engineering Journal**. 2006.

COLLINS, G.; FOY, C.; McHUGH, S.; MAHONY, T.; O'FLAHERTY, V. Anaerobic biological treatment of phenolic wastewater at 15-18°C. **Water Research**. v. 39, p. 1614-1620. 2005.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Ed. CRC Press LLC. 1999.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S.; Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. **Water Research**. v. 32, n. 4, p. 1169-1179. 1997.

DENIZLI, A.; ÖZKAN, G.; UÇAR, M. Removal of chlorophenols from aquatic systems with dye-affinity microbeads. **Separation and Purification Technology**. v. 24, p. 255-262. 2001.

DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of river silt using chitosan. **Water Research**. Technical note. v. 36, p. 2414-2418. 2002.

DURSUN, A. Y.; KALAYCI, Ç.S. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. **Journal of Hazardous Materials**. v. B123, p. 151-157. 2005.

ECKENFELDER JR, W. W. **Industrial water pollution control**. Second edition, Ed. McGraw-HillBook Company. 1989.

EPA - Environmental Protection Agency. **Toxicological Review- Phenol-Integrated risk information system (IRIS)**. Washington. 2000.

FÉLIX, J. P. L. **Remoção de DQO e fenóis totais de água residuária de refinaria de petróleo aplicando reatores aeróbios inoculados com *Aspergillus niger***. (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará- UFC. Fortaleza. 2005.

FIGUEIREDO, S. A.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs. **Water Research**. v. 39, p. 4142–4152. 2005.

GABAI, B. **Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, área de concentração em Saneamento Ambiental) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará – UFC. Fortaleza. 2000.

GARCIA, I. G.; PENA, P. R. J.; VENCESLADA, J. L. B.; MARTIN, A. M.; SANTOS, M. A. M.; GOMEZ, E. R. Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*. **Process Biochemistry**. v. 35, p. 751–758. 2000.

GONCHARUK, V. V.; KUCHERUK, D. D.; KOCHKODAN, V. M.; BADEKHA, V. P. Removal of organic substances from aqueous solutions by reagent enhanced reverse osmosis. **Desalination**. v. 143, p. 45-51. 2002.

GONZALEZ-SERRANO, E.; CORDERO, T.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; COTORUELO, L.; RODRIGUEZ, J. J. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors. **Water Research**. v. 38, p. 3043–3050. 2004.

GOOSEN, M. F. A. **Applications of chitin and chitosan**. Technomic. 1997.

GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. **Progress in Polymer Science**. v. 30, p. 71-109. 2005.

HAYDAR, S.; FERRO-GARCIA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; JOLY, J. P.; Adsorption of p-nitrophenol on an activated carbon with different oxidations. **Carbon**. v. 41, p. 387–395. 2003.

HSIEN, T-Y.; LIN, Y-H. Biodegradation of phenolic wastewater in a fixed biofilm reactor. **Biochemical Engineering Journal**. v. 27, p. 95-103. 2005.

IPEK, U. Phenol removal capacity of RO with and without pre-treatment. **Research article**. 2004.

JE, J.; KIM, S. Antimicrobial action of novel chitin derivative. **Biochimica et Biophysica Acta**. v. 1760, p. 104-109. 2006.

JIANG, H. L.; TAY, J. H.; TAY, S. T. L. Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol. **Letters in Applied Microbiology**. v.35, p. 439-445. 2002.

JUNG, M-W.; AHN, K-H.; LEE, Y.; KIM, K-P.; RHEE, J-S.; PARK, J. T.; PAENG, K-J. Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). **Microchemical Journal**. v. 70, p. 123-131. 2001.

KAO, P-C.; TZENG, J-H.; HUANG, T-L. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. **Journal of Hazardous Materials**. v. 76. p. 237-249. 2000.

KHOR, E. Chitin: a biomaterial in waiting. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 6, p. 313-317. 2002.

KIDAK, R.; INCE, N. H. Ultrasonic destruction of phenol and substituted phenols: A review of current research. **Ultrasonics Sonochemistry**. 2005.

KÖRBAHTI, B.; TANYOLAÇ, A. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. **Water Research**. v. 37, p. 1505-1514. 2003.

KU, Y.; LEE, K. Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin. **Journal of Hazardous Materials**. 2000.

KUJAWSKI, W.; WARSZAWSKI, A.; RATAJCZAK, W.; POREBSKI, T.; CAPATA, W.; OSTROWSKA, I. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. **Desalination**. v. 163, p. 287-296. 2004.

KUMAR, R.; MAJETI, N. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**. v. 46, p. 1-27. 2000.

LÁSZLO, K.; TOMBÁCZ, E.; KEREPESI, P. Surface chemistry of nanoporous carbon and the effect of pH on adsorption from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions. **Colloids and Surfaces A : Physicochem, Eng, Aspects**. v. 230, p. 13-22. 2004.

LÁSZLO, K.; BOTA, A.; NAGY, L. G. Characterization of activated carbons from waste materials by adsorption from aqueous solutions. **Carbon**. v. 35, n. 5, p. 593-598. 1997.

LÁSZLO, K.; PODKOSCIELNY, P.; DABROWSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**. 2005.

LIMA, M. B. **Produção de perolas de quitosana e de N-feniltiocarbomoilquitosana reticuladas para uso de adsorção de Pb(II) e Hg(II)**. Monografia de estágio supervisionado, em Química Industrial - Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará - UFC. Fortaleza. 2001.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. Tese de Doutorado em Ciências em planejamento energético – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/RJ. 2001.

McKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters**. CRC Press LLC. 1996.

MIYATAKE, K.; OKAMOTO, Y.; SHIGEMASA, Y.; TOKURA, S.; MINAMI, S. Anti-inflammatory effect of chemically modified chitin. **Carbohydrate Polymers**. v. 53, p. 417–423. 2003.

MOHANTY, K.; DAS, D.; BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Chemical Engineering Journal**. v. 115, p. 121-131. 2005.

NAKAGAWA, K.; NAMBA, A.; MUKAI, S. R.; TAMON, H.; ARIYADEJWANICH, P.; TANTHAPANICHAKOON, W. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes. **Water Research**. v. 38, p. 1791–1798. 2004.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. **Journal of Hazardous Materials**. v. B98, p. 257-274. 2003.

NASCIMENTO, R. F.; MILHOME, M. A. L.; RIBEIRO, J. P. **Remoção de fenol de efluente industrial por adsorventes naturais**. VII Curso – Taller Iberoamericano *Adsorventes para proteção ambiental*, Livro de Resumos. Fortaleza. 2005.

NASCIMENTO, R. F., CRISAFULLI, R., **Remoção de PHAs de efluente aquoso de refinaria de petróleo por adsorventes naturais abundantes**. 12<sup>o</sup> Encontro Nacional de Química Analítica, Cd. São Luís. 2003a.

NASCIMENTO, R. F., OLIVEIRA, A. M. **Remoção de fenóis clorados de efluente de refinaria de petróleo com bagaço de cana**. 12º Encontro Nacional de Química Analítica, Cd. São Luís. 2003b.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. **Chemosphere**. v. 52, p. 1021-1030. 2003.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**. v. 50, p. 181-190. 2002.

OKAMOTO, Y.; KAWAKAMI, K.; MIYATAKE, K.; MORIMOTO, M.; SHIGEMASA, Y.; MINAMI, S. Analgesic effects of chitin and chitosan. **Carbohydrate Polymers**. v. 49, p. 249-252. 2002.

OKAMOTO, Y.; YANO, R.; MIYATAKE, K.; TOMOHIRO, I.; SHIGEMASA, Y.; MINAMI, S. Effects of chitin and chitosan on blood coagulation. **Carbohydrate Polymers**. v. 53, p. 337-342. 2003.

OZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**. 2005.

PETROBRÁS, **Boleto Técnico**. Rio de Janeiro. v. 43, n. 2, p. 129-136. 2000.

RAO, J.; VIRARAGHAVAN, R. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**. v. 85, p. 165-171. 2002.

RENGARAJ, S.; MOON, S-H.; SIVABALAN, R.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. **Waste Management**. v. 22, p. 543-548. 2002.

ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. The MacMillan Press Ltda. 1992.

RODRIGUEZ, I.; LLOMPART, M. P.; CELA, R. Solid-phase extraction of phenols. **Journal of Chromatography**. v. 885, p. 291-304. 2000.

ROJAS, M. L. B. **Tratamento de fenol em reator anaeróbio horizontal de leito fixo (RAHLF) sob condições mesofílicas**. Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2001.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**. v. 70, p. 157-164. 2004.

SAG, Y.; AKTAY, Y. Application of equilibrium and mass transfer models to dynamic removal of Cr(VI) ions by chitin in packed column reactor. **Process Biochemistry**. v. 36, p. 1187–1197. 2001.

SALAME, I. I.; BANDOS, T.J. Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 264, p. 307–312. 2003.

SANTIAGO, M.; STUBER, F.; FORTUNY, A; FABREGAT, A.; FONT, J. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. **Carbon**. v. 43, p. 2134–2145. 2005.

SARFARAZ, S.; THOMAS, S.; TEWARI, U. K.; IYENGAR, L. Anoxic treatment of phenolic wastewater in sequencing batch reactor. **Water Research**. v. 38, p. 965-971. 2004.

SHEN, Y-H. Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. **Water Research**. v. 36, p. 1107-1114. 2002.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. v. 272, p. 89–104. 2006.

TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: advocating the first derivative UV-spectrophotometry method of determination. **Talanta**. v. 45, p. 713-719. 1998.

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

TANTHAPANICHAKOO, W.; ARIYADEJWANIC, P.; JAPTHON, P.; NAKAGAWA, K.; MUKAI, S. R.; TAMON, H. Adsorption–desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires. **Water Research**. v. 39, p. 1347–1353. 2005.

VIRARAGHAVAN, T.; ALFARO, F. M. Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite. **Journal of Hazardous Materials**. v. 57, p. 59-70. 1998.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their of their ecological impacts on the aquatic environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 62, p. 131-140. 2005.

WEI, W.; HU, H.; QIN, G.; YOU, L. A.; CHEN, G. Pore structure control of phenol–formaldehyde based carbon microfiltration membranes. **Carbon**. v. 42, p. 667–691. 2004.

WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**. v. 34, p. 51–57. 2004.

WU, C.; LIU, X.; WEI, D.; FAN, L.; WANG, L. Photosonochemical degradation of Phenol in water. **Water research**. v. 35, n. 16, p. 3927-3933. 2001.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. **Separation and Purification Technology**. v. 47, p. 10–19. 2005.

WU, J.; RUDY, K.; SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. **Advances in Environmental Research**. v. 4, p. 339-346. 2000.

YANG, C.; QIAN, Y.; ZHANG, L.; FENG, J. Solvent extraction process development and on-site trial-plant for phenol removal from industrial coal-gasification wastewater. **Chemical Engineering Journal**. 2006.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S. Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode. **Journal of Hazardous Materials**. 2005.

YUSOF, N. L. B. M.; LIM, L. Y.; KHOR, E. Flexible chitin films structural studies. **Carbohydrate Research**. v. 339, p. 2701–2711. 2004.

ZHENG, S.; YANG, Z.; JO, D.H.; PARK, Y. H. Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. **Water Research**. v. 38, p. 2315-2322. 2004.