

Tratamento numérico e ensaios experimentais da remoção de fenol em reator batelada e coluna de leito fixo utilizando carvão ativado

Numerical treatment and experimental tests of phenol removal in batch and fixed bed column using activated carbon

Ana Meneghini¹ , Ariane Simonatto¹ , Gean Delise Leal Pasquali¹ , Cleuzir Luz² , Adriana Dervanoski^{1*} 

RESUMO

Neste estudo, foram obtidas as cinéticas e isotermas de adsorção do fenol presentes em efluentes sintéticos em reator batelada e coluna de leito fixo, utilizando como adsorvente carvão ativado de casca de coco. O objetivo foi a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio do processo para simular diferentes condições operacionais em uma coluna de adsorção em leito fixo. Foram avaliadas a influência do pH, a massa de adsorvente, a concentração inicial de fenol e três diferentes temperaturas para os testes em reator batelada. Foi possível trabalhar no pH natural da solução e o aumento da temperatura indicou adsorção exotérmica, favorável e espontânea. Os dois modelos de isoterma (Langmuir e Freundlich) representaram bem os dados experimentais ($R^2 \approx 0,9$). Valores aproximados de capacidade máxima de adsorção foram encontrados para o reator batelada e para a coluna de leito fixo ($q_{\text{máx}} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$ para o reator batelada e $q_{\text{máx}} = 41,98 \text{ mg.g}^{-1}$ para a coluna de leito fixo). O método de Volumes Finitos foi utilizado na discretização das equações matemáticas e um algoritmo computacional foi implementado em linguagem FORTRAN. O código computacional foi validado com dados experimentais deste trabalho (erro médio de 13%), podendo-se assim simular diferentes condições operacionais do sistema de adsorção em coluna de leito fixo com vista a futuras aplicações industriais.

Palavras-chave: adsorção; fenol; reator batelada; coluna de leito fixo; método de volumes finitos.

ABSTRACT

In this study, the kinetics and adsorption isotherms of phenol present in synthetic effluents were obtained in a batch reactor and fixed bed column, using adsorbent coconut shell activated carbon. The objective was to obtain the kinetic and equilibrium parameters of the process to simulate different operating conditions in a fixed bed adsorption column. The influence of the pH, adsorbent mass, initial phenol concentration, and three different temperatures for the batch reactor tests were evaluated. It was possible to work on the natural pH of the solution and the temperature increase indicated exothermic, favorable, and spontaneous adsorption. Both isotherm models (Langmuir and Freundlich) represented the experimental data ($R^2 \approx 0.9$). Approximate values of maximum adsorption capacity were found for the batch reactor and for the fixed bed column ($q_{\text{max}} = 41.69 \text{ mg g}^{-1}$ for the batch reactor and $q_{\text{max}} = 41.98 \text{ mg g}^{-1}$ for the fixed bed column). The Finite Volume method was used in the discretization of the mathematical equations and a computational algorithm was implemented in FORTRAN programming language. The computational code was validated with experimental data of this work (mean error of 13%) and it was possible to simulate different operational conditions of the fixed bed column adsorption system for future industrial applications.

Keywords: adsorption; phenol; batch reactor; fixed bed column; finite volume method.

INTRODUÇÃO

A contaminação dos efluentes por compostos fenólicos ocorre principalmente pela disposição de efluentes provenientes de descargas industriais (por exemplo, petroquímica, siderúrgicas, agroquímicos, tintas e vernizes, plásticos e resinas, têxtil, farmacêutica, pesticidas, refinarias, processamento

de carvão, papel e celulose), além de outras que utilizam fenóis como produtos intermediários em processos (HERNÁNDEZ-FRANCISCO; PERAL; BLANCO-JEREZ, 2017; AUWAL; HOSSEN; RAKIB-UZ-ZAMAN, 2018; CHANNA *et al.*, 2019). Os compostos fenólicos podem ser de origem natural ou inseridos artificialmente ao meio, sendo, ao final dos processos industriais,

¹Universidade Federal da Fronteira Sul - Erechim (RS), Brasil.

²Universidade do Estado de Santa Catarina - Pinhalzinho (SC), Brasil.

*Autora correspondente: adriana.dervanoski@uffs.edu.br

Conflitos de interesse: os autores declaram não haver conflito de interesses.

Financiamento: nenhum.

Recebido: 11/07/2018 - Aceito: 18/06/2020 - Reg. ABES: 20180046

descartados juntamente com o efluente produzido (CHANNA *et al.*, 2019). Além dos problemas relativos à sua toxicidade à flora e à fauna, esses compostos apresentam efeitos nocivos à saúde humana, sendo considerados carcinogênicos, podendo ainda causar problemas neurológicos, diarreia, entre outros efeitos deletérios (AL-OBAIDI; KARA-ZAÏTRI; MUJTABA, 2017; AUWAL; HOSSEN; RAKIB-UZ-ZAMAN, 2018). A presença de vestígios desses compostos pode vir a restringir a reutilização de águas em diferentes aplicações industriais (AL-OBAIDI; KARA-ZAÏTRI; MUJTABA, 2017). Entre as diferentes técnicas que podem ser empregadas para a remoção de fenol do efluente, estão: oxidação e coagulação química (ORTEGA; PULIDO; FÉREZ, 2016), floculação iônica (CAVALCANTE, 2016), fotocatalise (ABID; ABDULLA; KADHIM, 2019), biodegradação (PASSOS *et al.*, 2009), filtração em carvão ativado, processos combinados de coagulação/floculação/sedimentação com a filtração em carvão ativado (BENDER; SOUZA; VIDAL, 2019) e adsorção (LUZ *et al.*, 2013; AHMADI; IGWEGBE, 2018).

A adsorção com carvão ativado apresenta inúmeras aplicações industriais. O carvão ativado é um adsorvente amplamente utilizado, pois é composto de uma estrutura microporosa homogênea e com elevada área superficial. Apesar de seu vasto uso, o carvão ativado continua sendo um material caro, pois quanto melhor sua qualidade, maior seu custo (LUZ *et al.*, 2013). Assim, há um interesse crescente em encontrar adsorventes alternativos, buscando redução no custo da operação, sem que haja diminuição da eficiência do processo de adsorção, sendo a casca de coco uma ótima alternativa para esse fim (MEENA *et al.*, 2005).

Para que se possa projetar equipamentos industriais para aplicação dessa tecnologia, é necessário o conhecimento dos dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos do adsorvente/adsorbato em reator batelada e em coluna de leito fixo, além de um estudo numérico das equações de transporte visando prever condições operacionais e diminuir a quantidade de experimentos realizados em laboratório.

Para o sistema batelada, a situação mais simples a respeito das cinéticas de adsorção é aquela em que a velocidade de adsorção é controlada pela difusão dentro da partícula (difusão homogênea). Nessas circunstâncias, para sistemas isotérmicos e partículas esféricas, considera-se que o único acúmulo acontece na fase sólida no interior dos poros (RUTHVEN, 1984).

A concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida, na interface sólida e líquida, pode ser relacionada por meio de uma isoterma de equilíbrio. Os modelos de isotermas de equilíbrio mais utilizados para o ajuste dos dados experimentais são a de Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1984; MEENA *et al.*, 2005; LUZ *et al.*, 2013).

Tendo-se os experimentos de equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos, tais como a variação de entalpia (ΔH°) e a ΔS° variação de entropia (ΔS°) de adsorção, são calculados da inclinação e do intercepto das curvas $\ln K_c$ versus $1/T$ do gráfico de Van't Hoff, usando a Equação 1 (CHANNA *et al.*, 2019):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1)$$

Em que:

R ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) = constante dos gases;

T (K) = temperatura absoluta;

K_c ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) = constante de equilíbrio termodinâmica padrão definida por $q_e C_e^{-1}$ (MEENA *et al.*, 2005).

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) é calculada pela Equação 2:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

Conhecendo-se os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos de adsorção em reator batelada, pode-se partir para o estudo da adsorção em coluna de leito fixo. Na coluna de leito fixo, as partículas adsorventes são empacotadas e o adsorbato contido em solução passa por meio da camada de adsorvente, em um escoamento descendente ou ascendente, em que é adsorvido. Para determinar a eficiência de uma coluna de adsorção, é necessário entender o funcionamento da Zona de Transferência de Massa (ZTM). A ZTM é a região dentro da coluna onde a concentração do adsorbato varia de 90% (ponto de exaustão) a 5% (ponto de ruptura) da sua concentração inicial, desenvolvendo-se entre a seção saturada e a não saturada da coluna. Para compreender o comportamento da curva de ruptura e da ZTM, é necessária a determinação de alguns parâmetros operacionais. Esses parâmetros estão descritos na Tabela 1 (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

Conforme a solução passa pela coluna, a zona de saturação aumenta, e quando o leito começa a atingir a saturação, a concentração da solução cresce até o ponto de ruptura (V_b = volume de ruptura (L)). Na saturação total do leito, a concentração do adsorbato no volume coletado iguala-se à concentração inicial dele, fazendo com que a razão C/C_0 seja igual a 1 (V_x = volume de exaustão (L)) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A densidade de empacotamento do leito — ρ_E (Equação 3) é a relação da massa total do leito de partículas dentro da coluna pelo volume total (interno) da coluna vazia. A partir do valor de ρ_E , determina-se a porosidade do leito — ϵ (Equação 4), que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (3)$$

Tabela 1 – Parâmetros operacionais do leito fixo de adsorvente.

Parâmetros operacionais do leito fixo		Equação
Densidade de empacotamento do leito (ρ_E)	$\rho_E = \frac{M_L}{V_L}$	3
Porosidade do leito (ϵ)	$\epsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L}$	4
Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x)	$t_x = \frac{V_x}{F_m}$	5
Tempo necessário para mover a ZTM na coluna (t_δ)	$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m}$	6
Tempo necessário para a formação inicial da ZTM (t_f)	$t_f = (1 - F)t_\delta$	7
Capacidade fracional do adsorvente (F)	$F = \frac{\int_{V_b}^V (C_0 - C) dV}{C_0(V_x - V_b)}$	8
Capacidade de remoção da coluna (Q)	$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$	9

ZTM: Zona de Transferência de Massa.

Fonte: elaborada pelos autores.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (4)$$

Em que:

M_L : massa total de partículas adsorventes no leito (g);

V_L : volume total interno da coluna vazia (leito) (cm³);

ρ_{ap} : densidade aparente do leito (g.cm⁻³);

V_{ap} : volume total de partículas do leito (volume aparente) (cm³).

As Equações 5, 6 e 7 representam tempos relacionados à ZTM. A capacidade fracional do adsorvente (F), adimensional, é dada pela Equação 8 e representa a capacidade em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura; e o percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 9, representando a quantidade de soluto que a coluna é capaz de reter (capacidade de remoção da coluna — Q (mg.g⁻¹)) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (5)$$

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad (6)$$

$$t_f = (1 - F)t_\delta \quad (7)$$

$$F = \frac{\int_{V_b}^V (C_0 - C) dV}{C_0(V_x - V_b)} \quad (8)$$

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (9)$$

Em que:

t_x : tempo para o estabelecimento da ZTM (min);

F_m : fluxo volumétrico (L.min⁻¹);

t_δ : tempo para mover a ZTM na coluna (min);

t_f : tempo para a formação inicial da ZTM (min);

V: volume da solução (cm³);

C_0 : concentração inicial da solução (mg.L⁻¹);

C: concentração do adsorbato na fase líquida (mg.L⁻¹);

m_s : massa de adsorvente (g).

A modelagem matemática é baseada no modelo descrito por Chatzopoulos e Varma (1995). O modelo matemático é um modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente.

Nesse caso, a concentração na fase líquida do soluto, C (mg.L⁻¹), muda com a posição axial (z) e o tempo (t), enquanto a concentração na fase sólida, q (mg.g⁻¹), é adicionada a uma função de posição radial (r) dentro da partícula. Presumindo-se um processo isotérmico, partículas de adsorvente esféricas, o balanço de massa do soluto na fase sólida é dado pela Equação 10:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right\} \quad (10)$$

Em que:

D_{ef} : coeficiente de difusão efetiva (cm².s⁻¹);

r: posição radial dentro da partícula (cm).

Com as seguintes condições iniciais e de contorno (Equações 10A, 10B e 10C):

$$CI: \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq z \leq L, \quad q = 0 \quad (10A)$$

$$Cc1: \quad t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (10B)$$

$$Cc2: \quad t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad D_{ef} \rho_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_e) \quad (10C)$$

Em que:

k_f : coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo à partícula (cm s⁻¹);

C_e : concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg.L⁻¹).

O k_f é definido como o inverso da resistência à transferência de massa experimentada pelo soluto para se mover do seio da fase fluida, por meio da camada limite da superfície (filme externo), para a superfície do adsorvente. Logo, um aumento no valor de k_f promove um decréscimo na resistência à transferência de massa (STEPHEN *et al.*, 2005).

O grupo adimensional apropriado para caracterizar a transferência de massa no filme líquido externo é o número de Sherwood, definido pela Equação 11:

$$Sh = \frac{d_p k_f}{D_{AB}} \quad (11)$$

Em que:

d_p : diâmetro da partícula (cm);

D_{AB} : difusividade molecular do adsorbato (cm².s⁻¹).

Para elevados números de Reynolds, o efeito convectivo torna-se significativo e a correlação toma a forma $Sh = f(Sc, Re)$ (RUTHVEN, 1984).

Na ausência da dispersão axial do soluto no leito, o balanço de massa na fase fluida, juntamente com as condições iniciais e de contorno, é expresso pelas Equações 12, 12A e 12B, respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C - C_e) \quad (12)$$

Em que:

v_s : velocidade superficial do fluido (cm.s⁻¹);

ε_L : porosidade do leito (adim);

r_p : raio da partícula adsorvente (cm).

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$CI: \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C = 0; \quad (12A)$$

$$CC1: \quad t > 0 \quad z = 0, \quad C = C_0(t); \quad (12B)$$

Sob esse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmico em reator batelada e em coluna de leito fixo, e por meio de um algoritmo computacional e de sua validação, realizar uma análise de sensibilidade paramétrica das condições operacionais (SILVA *et al.*, 2015). Por meio dos dados cinéticos, pode-se estimar as condições operacionais do leito, como: o efeito da vazão de entrada na coluna, altura e

porosidade do leito para a remoção do fenol no tratamento de efluentes industriais sem a realização de excessivos ensaios experimentais.

METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados nas dependências do Laboratório de Efluentes e Resíduos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) – Campus Erechim. Todos os experimentos foram feitos em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

Materiais

O adsorvente utilizado foi o carvão vegetal produzido a partir de casca de coco ativado termicamente, cedido gentilmente pela indústria Carbomafra, sendo suas características apresentadas por Luz *et al.* (2013). O efluente sintético foi produzido utilizando soluções de fenol diluído em água destilada. Para ajuste do pH, foram utilizadas soluções de NaOH e HCl 0,1 N.

MÉTODOS

Antes dos ensaios laboratoriais, as amostras passaram por tratamento prévio, que consistiu no ajuste da granulometria do carvão ativado (18/20 mesh), na lavagem com água destilada e, em seguida, na secagem a 110°C por três horas. A determinação da concentração de fenol nas amostras foi realizada por meio da leitura da absorbância pelo método fotométrico. As amostras foram diluídas em água destilada na proporção 1:50 e, posteriormente, foram pipetados 5 mL de cada amostra para o tratamento, que consistiu na adição de 50 µL de NH₄OH 0,5 N e no ajuste imediato do pH para 7,9 ± 1 com KH₂PO₄. Depois de ajustado o pH, foram adicionados 50 µL de 4-aminoantipirina, misturados e adicionados 50 µL de solução de K₃Fe(CN)₆ às amostras. Após 15 minutos de contato, foram feitas as leituras de absorbância de cada amostra, com o comprimento de onda do espectrofotômetro fixado em 500 nm (APHA; AWWA; WPFC, 1995). O mesmo procedimento foi adotado na construção da curva padrão.

Efeito do pH

Em frascos do tipo Erlenmeyer, foi adicionada 1 g de massa de adsorvente em 100 mL de solução de fenol com concentração inicial de 188 mg.L⁻¹, sendo a faixa de pH estabelecida em 2 a 12. Os frascos foram acondicionados em agitador a 150 rpm e 25 ± 1°C durante 24 h. Ao final desse período, as amostras foram recolhidas, filtradas e analisadas.

Efeito do tempo de contato e da massa de adsorvente

A fim de analisar o efeito da massa de adsorvente e o tempo de contato para que o equilíbrio fosse atingido, realizaram-se testes cinéticos preliminares (AHMADI; IGWEGBE, 2018). Esses testes consistiram em variar a concentração do adsorvente (4 a 20 g.L⁻¹), utilizar uma concentração de 150 mg.L⁻¹ de fenol (concentração máxima do contaminante utilizada nos ensaios de adsorção), 120 rpm de agitação e pH natural da solução (pH = 7,5).

Cinética de adsorção em reator batelada

Os experimentos cinéticos foram realizados com massa de 0,5 g (melhor massa obtida de testes preliminares) em contato com um volume de 50 mL de uma solução de fenol com concentrações iniciais aproximadas de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹,

em pH inicial de 7,5 (pH natural da solução). As amostras foram levadas ao agitador orbital por 4 h (tempo de equilíbrio obtido dos testes preliminares) e retiradas periodicamente.

Isotermas de adsorção em reator batelada

Amostras com volume de 50 mL com concentrações iniciais de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg.L⁻¹ de fenol, pH da solução, foram transferidas para Erlenmeyers contendo 0,5 g de adsorvente em três diferentes temperaturas (25, 35 e 45 ± 1°C). Os frascos foram mantidos em agitação (150 rpm) por 400 min. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas, filtradas e analisadas. A quantidade de fenol removida por unidade de massa de adsorvente foi calculada por meio da Equação 13:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (13)$$

Em que:

q_e = quantidade de soluto adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g⁻¹);

V = volume da solução (L);

m = massa de adsorvente (g).

Todos os resultados obtidos experimentalmente para o equilíbrio de adsorção foram ajustados usando o método dos mínimos quadrados com o *software* STATISTICA 10, seguindo os modelos Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1984; LUZ *et al.*, 2013).

Cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo

As cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo foram realizadas em uma coluna de vidro de 15 cm de comprimento (altura do leito de 10 cm) por 2,04 cm de diâmetro interno. A massa de adsorvente utilizada foi de 20 g, disposta ao longo da coluna. O efluente sintético foi alimentado nas concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹, em pH natural da solução (7,5), bombeado de um reservatório em fluxo ascendente; as amostras foram coletadas manualmente no topo da coluna de maneira periódica, até a saturação.

Simulação numérica

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos obtidos em reator batelada e algumas cinéticas de adsorção em leito fixo foram utilizados para validação da metodologia numérica, para que, posteriormente, novas condições de operação da coluna fossem simuladas numericamente.

Assim, as equações que descrevem o processo de transferência de massa do fenol ao longo da coluna de adsorção (Equação 12) e da partícula adsorvente (Equação 10) junto das suas condições iniciais e de contorno foram discretizadas utilizando o Método de Volumes Finitos (MALISKA, 1995). Sua escolha deve-se ao fato de ele garantir a conservação das grandezas envolvidas tanto ao nível elementar quanto ao nível global. São utilizadas a formulação explícita e a malha estruturada unidimensional para armazenar os pontos discretos. Na malha computacional, foi utilizado o arranjo colocalizado das variáveis, em que todas as variáveis são armazenadas no centro dos volumes de controle (MALISKA, 1995). Para a avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle, são utilizadas as funções de interpolações WUDS ao longo da Coluna e Diferença Central (CDS) na partícula. As equações discretizadas foram implementadas em linguagem de programação FORTRAN.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação do pH de adsorção do fenol utilizando carvão ativado

O estudo realizado não apresentou diferenças na remoção de fenol com a variação do pH. Assim, optou-se por trabalhar com o pH natural da solução, em torno de 7,5.

Cinética de adsorção em reator batelada

Dos ensaios preliminares, observou-se que a porcentagem de remoção de fenol aumentou até a concentração de adsorvente de 10 g.L⁻¹, mantendo-se praticamente constante após essa concentração. O tempo médio encontrado para o equilíbrio foi em torno de 4 h para todos os testes preliminares analisados.

Na Figura 1, são apresentadas as cinéticas experimentais da remoção de fenol obtidas para o sistema adsorvente/adsorbato e os resultados numéricos para o sistema batelada seguindo o modelo de difusão homogênea (RUTHVEN, 1984).

O objetivo dos experimentos cinéticos em reator batelada foi avaliar as características cinéticas do sistema, tais como a velocidade de remoção do fenol (coeficiente de difusão efetivo) e o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio.

Por meio da Figura 1 é possível observar que a adsorção é mais rápida no estágio inicial e mais lenta próximo ao equilíbrio final. De acordo com Sun e Xu (1997), a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

O equilíbrio para a remoção do fenol aconteceu em aproximadamente 2, 3 e 6 h para as concentrações de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹, respectivamente. Isso acontece porque inicialmente há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, e com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui, o que reduz o percentual de remoção do fenol até o equilíbrio (BARBOSA *et al.*, 2014). A modelagem da cinética é importante, pois a eficácia do processo de adsorção do fenol a partir de soluções aquosas depende fortemente da dinâmica de adsorção.

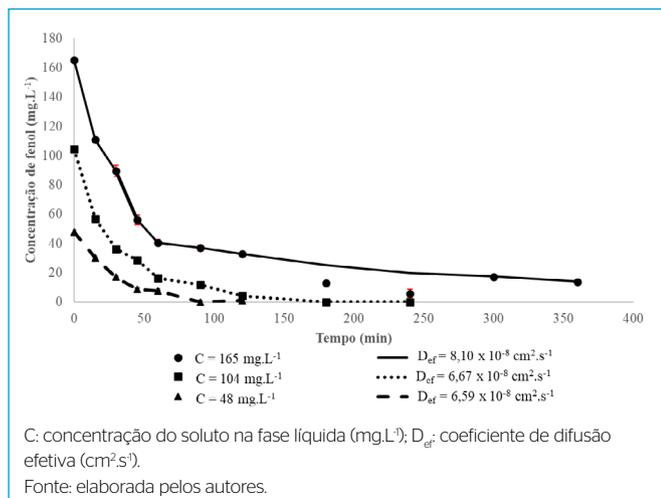


Figura 1 - Cinética de adsorção do fenol em reator batelada em diferentes concentrações ($m = 0,2 \text{ g}$, $T = 25 + 1^\circ\text{C}$, 150 rpm).

Assim, após a resolução do modelo de difusão homogênea, os coeficientes de difusão encontrados foram: $D_{ef} = 6,5973 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $D_{ef} = 6,6748 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $D_{ef} = 8,1047 \times 10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ para as concentrações de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹, respectivamente. De acordo com os valores de D_{ef} obtidos a partir do modelo é possível notar que quanto maior a concentração, menor a resistência à transferência de massa do contaminante para dentro do poro do adsorvente e maior a sua adsorção (GUELLI ULSON DE SOUZA *et al.*, 2012).

Isotermas de adsorção

As isotermas experimentais de adsorção para diferentes temperaturas (25, 35 e 45 ± 1°C) estão apresentadas na Figura 2, os parâmetros de cada modelo estão demonstrados na Tabela 2, e os parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção estão apresentados na Tabela 3.

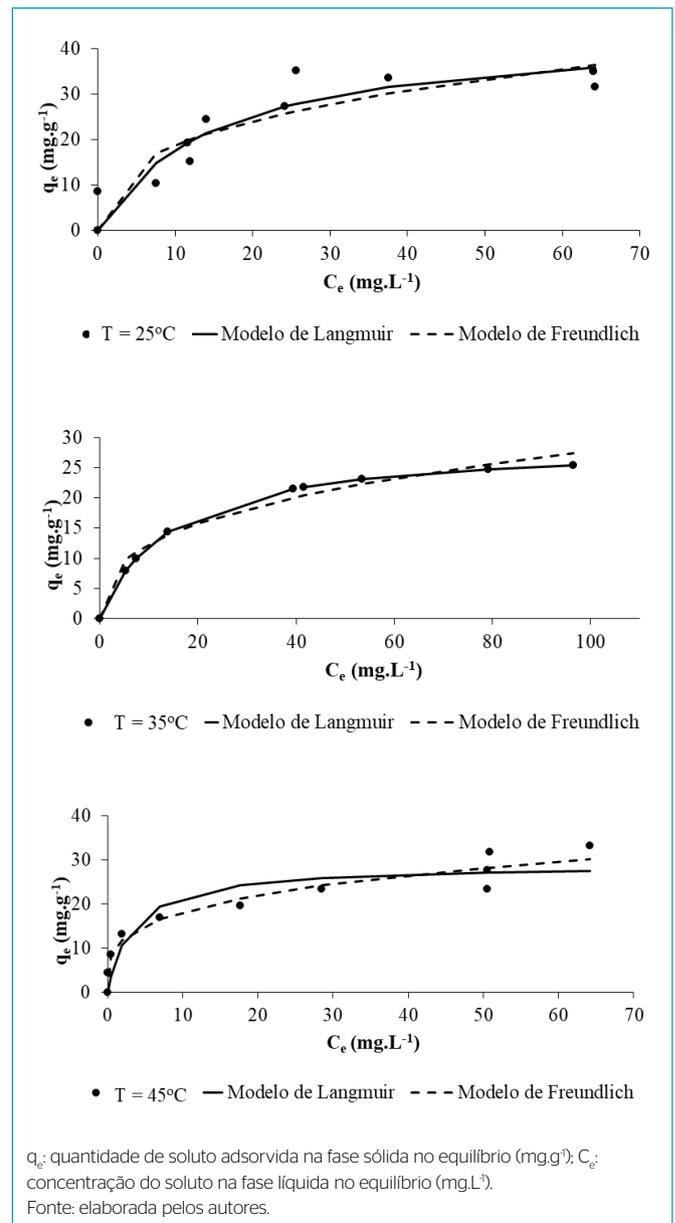


Figura 2 - Isotermas de adsorção do fenol obtida em diferentes temperaturas e ajustadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

T (°C)	Constantes Langmuir			Constantes Freundlich			
	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	R _L	R ²	n	K _f	R ²
25	44,15	0,07	0,22	0,93	0,36	8,20	0,90
35	29,01	0,07	0,23	0,85	0,35	5,48	0,83
45	28,98	0,29	0,14	0,94	0,27	9,86	0,97

q_{máx}: capacidade máxima de adsorção do soluto na fase sólida (mg.g⁻¹); b: parâmetro de afinidade da monocamada Langmuir (L.mg⁻¹); R_L: fator de separação (adim); R²: coeficiente de correlação (adim); n: expoente da isoterma de Freundlich (adim); K_f: constante pré-exponencial de Freundlich (adim).
 Fonte: elaborada pelos autores.

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção.

Temperatura (K)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
298	-47,62	0,0580	0,1696
308	-52,18		
318	-53,87		

ΔG°: variação de energia livre de Gibbs (kJ.mol⁻¹); ΔH°: variação de entalpia (kJ.mol⁻¹); ΔS°: variação de entropia (kJ.mol⁻¹.K⁻¹).
 Fonte: elaborada pelos autores.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se adsorção exotérmica. Analisando a média dos valores do coeficiente de correlação (R²) obtidos (aproximadamente 0,9), observou-se que ambos os modelos representaram bem os dados experimentais. Resultados semelhantes para adsorção do fenol foram encontrados por Channa *et al.* (2019) e Ahmadi e Igwegbe (2018). Os resultados encontrados para o fator de separação (R_L) indicaram adsorção favorável para todas as concentrações estudadas.

A ΔH° e a ΔS° do sistema são obtidas a partir do gráfico de Van't Hoff (Figura 3), em que a interseção e a inclinação da reta com o eixo das ordenadas fornecem os valores de ΔH° e ΔS°, respectivamente, conforme as Equações 1 e 2 (MEENA *et al.*, 2005; BARBOSA *et al.*, 2014).

Com base nos resultados apresentados, o valor positivo de ΔH° indica uma adsorção exotérmica, liberando calor durante o processo; os valores negativos de ΔG° indicam que o processo de adsorção é espontâneo; e o valor de ΔS° indica menor desordem no sistema (MEENA *et al.*, 2005).

Cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo

A eficiência de uma coluna de leito fixo pode ser descrita por meio da concentração efluente/afluente em função do tempo ou volume de líquido tratado. Esse processo resulta em uma curva de ruptura, também chamada de *breakthrough* (LUZ *et al.*, 2013). A Figura 4 representa o comportamento experimental da adsorção de fenol em coluna de leito fixo.

Por meio da curva de ruptura (Figura 4), pode-se perceber que quanto menor a concentração, maior será o tempo necessário para ocorrer a saturação da coluna, uma vez que o processo de adsorção se torna mais lento perto do ponto de exaustão. Normalmente, o ponto de ruptura é determinado como o ponto em que a concentração do adsorbato efluente à coluna é de 5% da concentração inicial, e o ponto de exaustão, 90% da concentração inicial (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os parâmetros utilizados para análise da eficiência da coluna estão apresentados na Tabela 4, para a menor e a maior concentração estudada (50 e 150 mg.L⁻¹).

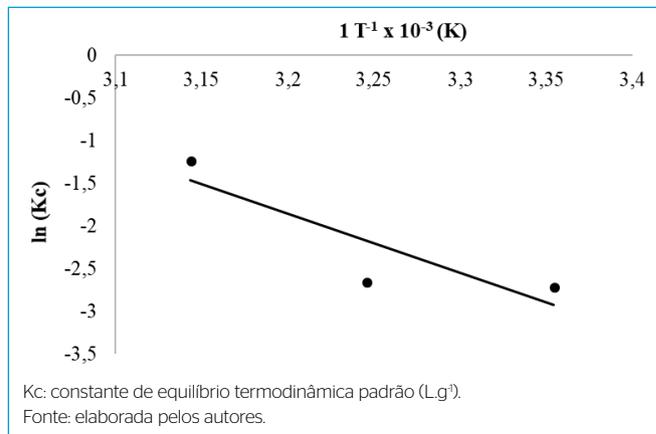


Figura 3 - Gráfico de Van't Hoff.

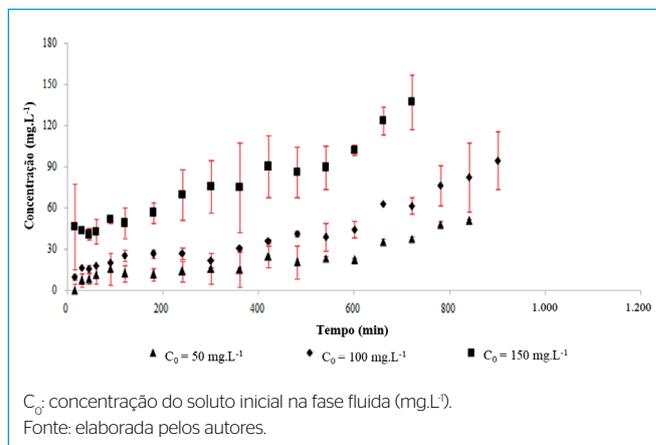


Figura 4 - Curva de ruptura experimental para as concentrações de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹ de fenol.

Por meio da Tabela 4, nota-se que no primeiro caso foi necessária maior quantidade de efluente para ocorrer a ruptura e a exaustão, quando comparado ao segundo caso. Além disso, o tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x), a uma vazão de 20 mL min⁻¹, também é maior no primeiro caso, quando a concentração é de 50 mg.L⁻¹, e menor no segundo caso, para a concentração de 150 mg.L⁻¹, assim como o tempo necessário para mover a ZTM na coluna (t_d) e o tempo necessário para a formação inicial da ZTM (t_i). Isso pode ser explicado, pois quanto menor a concentração, mais tempo levará para ocorrer a saturação do leito.

Tabela 4 – Parâmetros tempo para o estabelecimento da Zona de Transferência de Massa, tempo necessário para a formação inicial da Zona de Transferência de Massa, tempo necessário para mover a Zona de Transferência de Massa na coluna, capacidade fracional do adsorvente e capacidade de remoção da coluna para a menor e a maior concentração de fenol estudada.

Caso	Dados				$C/C_0 = 0,5$		Parâmetros				
	V_x (L)	V_b (L)	F_m (L.min ⁻¹)	D (cm)	C_0 (mg.L ⁻¹)	C (mg.L ⁻¹)	t_x (min)	t_b (min)	F (L.min ⁻¹)	t_f (min)	Q (mg.g ⁻¹)
1	15,26	0,398	0,02	10	50	22,51	763,1	743,3	0,014	732,7	41,98
2	14,21	0,048	0,02	10	150	78,63	710,3	707,9	0,154	598,3	57,55

V_x : volume de exaustão (L); V_b : volume de ruptura (L); F_m : fluxo volumétrico (L.min⁻¹); D: profundidade do leito (cm); C_0 : concentração inicial da solução (mg.L⁻¹); C: concentração do adsorbato na fase líquida (mg.L⁻¹); t_x : tempo para o estabelecimento da Zona de Transferência de Massa (min); t_b : tempo para mover a Zona de Transferência de Massa na coluna (min); F: capacidade fracional do adsorvente (adim); t_f : tempo para formação inicial da Zona de Transferência de Massa (min); Q: capacidade máxima de remoção da coluna (mg.g⁻¹).
Fonte: elaborada pelos autores.

Já a F, que é a capacidade em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura, apresentou-se maior para a maior concentração, indicando que apesar de a saturação ocorrer mais rápido, a coluna ainda teria capacidade de continuar a remoção de soluto do efluente depois dela. Isso pode ser relacionado com a capacidade de remoção da coluna, que foi maior para a menor concentração, adsorvendo cerca de 41,98 mg de fenol por grama de adsorvente. Portanto, pode-se concluir que a F foi menor para a concentração de 50 mg.L⁻¹, pois o adsorvente teve maior capacidade de adsorção para essa concentração.

Esse experimento também foi testado em reator batelada, obtendo capacidade de remoção de 41,14 mg de fenol por grama de adsorvente, mostrando-se muito similar ao experimento realizado neste estudo, em coluna de leito fixo.

Validação da metodologia numérica

Com o objetivo de validar o modelo matemático proposto e a metodologia numérica desenvolvida, foram resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção do fenol, utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com os dados experimentais deste trabalho para três diferentes casos. A coluna utilizada para obter os dados experimentais possui 10 cm de comprimento de leito adsorvente e diâmetro interno de 2,04 cm. A difusividade molecular do fenol utilizada foi $D_m = 9,1 \times 10^{-6}$ cm².s⁻¹; a densidade do sólido, $r_s = 574,33$ g.L⁻¹; e o diâmetro da partícula, $dp = 0,23$ cm. Demais parâmetros de entrada do modelo são apresentados na Tabela 5.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de equilíbrio termodinâmico e cinéticos obtidos experimentalmente em reator batelada, em que serão utilizados para simulação das curvas de ruptura do fenol em diferentes concentrações de alimentação. O modelo de equilíbrio utilizado foi o modelo de Langmuir, que para a temperatura de $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ obteve melhor coeficiente de correlação de ajuste aos dados experimentais.

Neste trabalho, a solução numérica para a variação da concentração de fenol na fase líquida ao longo da coluna é obtida utilizando-se uma malha de 30 volumes de controle na direção axial e 10 volumes de controle na direção radial. A solução obtida com tais malhas está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

A Figura 5 apresenta a curva de ruptura do fenol para a validação do modelo matemático utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 5, em que se comparam os resultados experimentais deste trabalho com os obtidos por meio da simulação numérica.

Analisando os resultados apresentados na Figura 5, é possível observar que os resultados experimentais e os resultados numéricos tiveram boa aproximação,

Tabela 5 – Parâmetros utilizados para a obtenção das curvas de ruptura do fenol.

Parâmetros e unidades	Caso 1	Caso 2	Caso 3	
C_0	(mg.L ⁻¹)	50	100	150
Q	(mL.min ⁻¹)	20	20	20
D_{ef}	(cm ² .s ⁻¹)	$6,59 \times 10^{-8}$	$6,67 \times 10^{-8}$	$8,10 \times 10^{-8}$
k_f	(cm ² .s ⁻¹)	$1,73 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$1,99 \times 10^{-3}$
$q_{m\max}$	(mg.g ⁻¹)	41,69	41,69	41,69
b	(L.g ⁻¹)	0,09	0,09	0,09
ϵ_L	(adim)	0,44	0,44	0,44

C_0 : concentração do soluto inicial na fase fluida (mg.L⁻¹); Q: vazão volumétrica do fluido (mL.min⁻¹); D_{ef} : coeficiente de difusão efetiva (cm².s⁻¹); k_f : coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo à partícula (cm.s⁻¹); $q_{m\max}$: capacidade máxima de adsorção do soluto na fase sólida (mg.g⁻¹); b: parâmetro de afinidade da monocamada Langmuir (L.mg⁻¹); ϵ_L : porosidade do leito (adim).
Fonte: elaborada pelos autores.

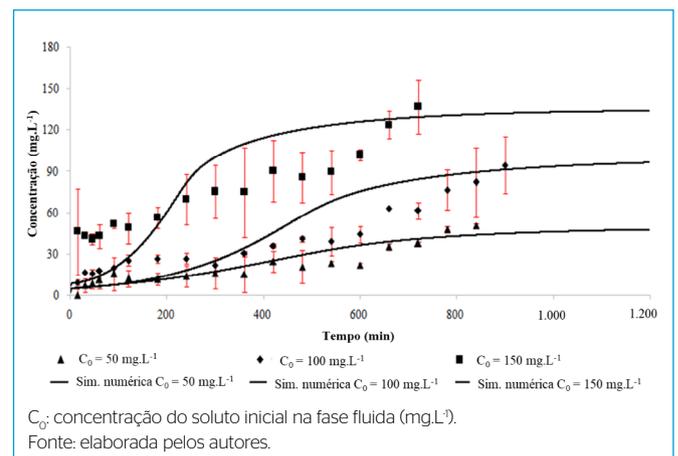


Figura 5 – Curva de ruptura do fenol; resultado experimental obtido neste trabalho.

erro médio de 13%, corroborando o modelo matemático e a metodologia numérica utilizados, e confirmando que esses representam, com certa precisão, o processo adsorptivo. Verifica-se também, por meio da Figura 5, que existe certa concentração do contaminante imediatamente na saída da coluna após o início da operação, para as três concentrações de fenol estudadas. Essa concentração de fenol logo na saída do leito pode ser explicada em razão de o leito ser

considerado curto e a vazão, alta, não tendo o tempo de residência satisfatório para que ocorra a adsorção nos microporos do adsorvente. Assim, com os dados validados, é possível, por meio da simulação numérica, determinar as melhores condições do sistema de adsorção e as melhores condições geométricas da coluna, e projetar um sistema de adsorção para uso industrial que permitirá a construção de um sistema mais robusto, evitando tais problemas operacionais.

Simulação numérica

Com o objetivo de predizer algumas das condições de operação no processo de adsorção do fenol, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: diferentes vazões de alimentação, alturas e porosidades do leito, ambos para a concentração de 50 mg.L⁻¹. Este valor foi escolhido para representar a concentração do efluente, pois está mais próximo dos valores encontrados em efluentes reais após o tratamento convencional. Ainda, essa concentração é relativamente alta quando comparada à concentração máxima permitida para o lançamento de efluentes, conforme consta na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011 (BRASIL, 2011).

A experimentação numérica foi realizada para três casos especificados apresentados na Tabela 6, sendo utilizados os parâmetros necessários apresentados na Tabela 5. Para o caso 1, variou-se a vazão volumétrica na alimentação; para o caso 2, a altura do leito; e para o caso 3, a porosidade do leito.

A Figura 6 apresenta os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do fenol em diferentes vazões de entrada na coluna (C₀ = 50 mg.L⁻¹, comprimento do leito de adsorvente — L_c = 10 cm e ε_L = 0,44); e as Figuras 7 e 8 apresentam os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do fenol em diferentes alturas do leito (C₀ = 50 mg.L⁻¹, Q = 20 mL.min⁻¹ e ε_L = 0,44) e diferentes porosidades do leito (C₀ = 50 mg.L⁻¹, Q = 20 mL.min⁻¹ e L_c = 10 cm).

Na Figura 6, observa-se que as curvas de ruptura obtidas pela variação das vazões de entrada apontam que o aumento da vazão de alimentação ocasiona maior volume de solução por tempo, o que diminui o tempo de operação do sistema e resulta na saturação mais rápida do adsorvente (VASQUES et al., 2009). Isso pode ser observado quando o tempo de saturação para a menor vazão é de aproximadamente 1.800 min e para a maior vazão é de 1.000 min.

Por meio da Figura 7 é possível observar que quanto maior o comprimento do leito, maior é o tempo para a saturação da coluna. Isso ocorre porque um

leito maior demandará maior quantidade de adsorvente, aumentando o tempo de operação, visto que o comportamento do leito é proporcional à altura do leito (VASQUES et al., 2009; SILVA et al., 2015).

Na Figura 8, observa-se que, dentro dos parâmetros definidos, a porosidade do leito pouco influenciou no tempo de adsorção para remoção do fenol, considerando que, para os três valores de porosidade estudados, a saturação da coluna ocorreu praticamente no mesmo intervalo de tempo.

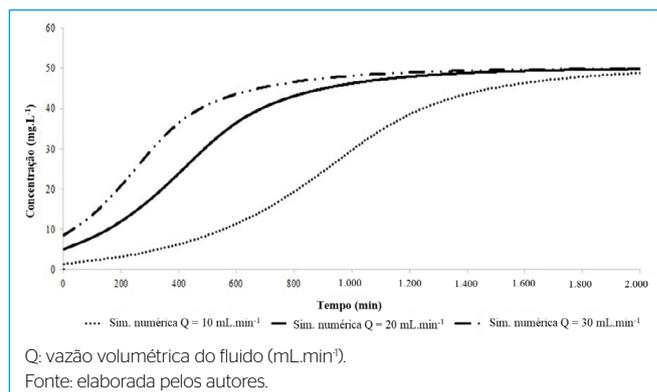


Figura 6 - Curvas de ruptura do fenol para diferentes vazões de entrada do leito (C₀ = 50 mg.L⁻¹, L_c = 10 cm).

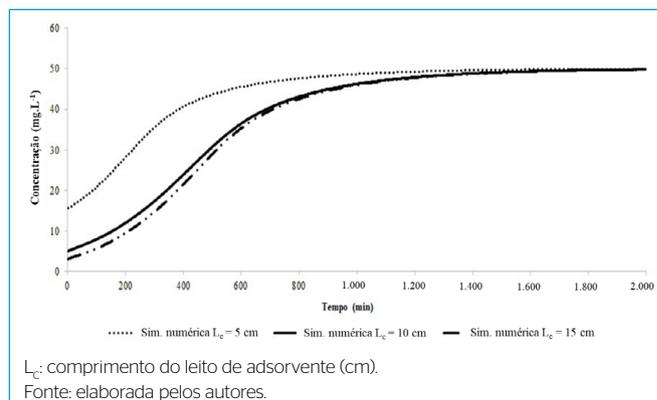


Figura 7 - Curva de ruptura do fenol para diferentes alturas do leito (C₀ = 10,8 mg.L⁻¹, Q = 20 mL.min⁻¹ e ε_L = 0,44).

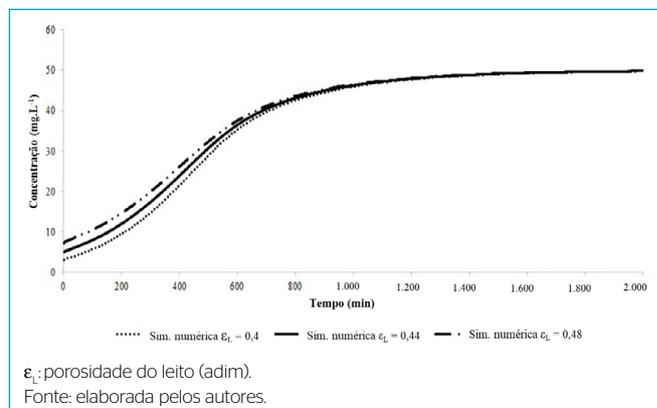


Figura 8 - Curva de ruptura do fenol para diferentes porosidades de leito (C₀ = 10,8 mg.L⁻¹, Q = 20 mL.min⁻¹ e L_c = 10 cm).

Tabela 6 - Condições de operações utilizadas na simulação numérica.

Casos	Condições simulação	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Q (mL.min ⁻¹)	L _c (cm)	ε _L (adimensional)
1	1	50	10	10	0,44
	2	50	20	10	0,44
	3	50	30	10	0,44
2	1	50	20	5	0,44
	2	50	20	10	0,44
	3	50	20	15	0,44
3	1	50	20	10	0,40
	2	50	20	10	0,44
	3	50	20	10	0,48

C₀: concentração do soluto inicial na fase fluida (mg.L⁻¹); Q: vazão volumétrica do fluido (mL.min⁻¹); L_c: comprimento do leito de adsorvente (cm); ε_L: porosidade do leito (adim).

Fonte: elaborada pelos autores.

O tempo de saturação do leito está diretamente ligado à difusividade efetiva e ao coeficiente de transferência de massa no filme líquido. Enquanto a difusividade efetiva depende apenas da concentração (50 mg.L^{-1}), o k_f depende da vazão volumétrica. Quanto maior a vazão do sistema, maior o k_f e menor a resistência experimentada pelo soluto para ser transferido para o adsorvente.

A forma da curva de ruptura do leito fixo está relacionada com a concentração inicial do soluto e o número de Biot — Bi_M (Equação 14). Conforme o Bi_M aumenta, a taxa de adsorção diminui, causando um formato mais plano das curvas de ruptura e menor *breakpoint* (LUZ *et al.*, 2013), o que pode ser explicado em razão do menor tempo de contato até a saturação e da baixa resistência intrapartícula (SULAYMON; AHMED, 2008).

A Tabela 7 apresenta os valores dos k_f como uma função da vazão volumétrica e Bi_M . O Bi_M é um número adimensional e representa a relação entre as resistências à transferência de massa interna por difusão e a resistência à transferência de massa externa por convecção (LUZ *et al.*, 2013), conforme a Equação 14.

$$Bi_M = \frac{k_f L_c}{D_{ef}} \quad (14)$$

Em que:

L_c = comprimento do leito de adsorvente (cm).

Observa-se que os valores de k_f aumentam com o aumento da vazão e o Bi_M diminui, reduzindo a resistência ao transporte em razão da baixa resistência intrapartícula, o que explica a curva de ruptura mais plana para vazões menores (Figura 6) (SULAYMON; AHMED, 2008).

Tabela 7 - Valores do coeficiente de transferência de massa no filme líquido como uma função da vazão volumétrica e número de Biot.

Vazão (mL.min ⁻¹)	k_f (cm.s ⁻¹)	Bi_M
10	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,62 \times 10^5$
20	$1,87 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^5$
30	$1,99 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^5$

k_f : coeficiente de transferência de massa no filme líquido; Bi_M : número de Biot.

Por meio do uso da solução computacional, foi possível reproduzir adequadamente a situação de ruptura de uma coluna de adsorção nas condições prescritas nos experimentos. A partir dessas simulações, é possível extrapolar as condições geométricas do leito e as condições operacionais da coluna, para obter uma solução em qualquer escala industrial.

CONCLUSÕES

O carvão de casca de coco ativado termicamente mostrou-se eficiente na remoção de diferentes concentrações de fenol de efluente sintético, indicando adsorção favorável para todas as concentrações estudadas. Os dois modelos de equilíbrio representaram bem os dados experimentais. Os experimentos cinéticos indicaram que a capacidade de remoção da coluna aumentou com a menor concentração de adsorbato, servindo de base para os testes de simulação numérica. De posse dos dados cinéticos em coluna de leito fixo, foi possível avaliar, por modelos da literatura, a densidade do empacotamento, a porosidade do leito, o tempo de estabelecimento da ZTM e a capacidade de remoção da coluna ($41,98 \text{ mg.g}^{-1}$), que foi similar ao obtido em reator batelada ($q_{\text{max}} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$). Os resultados mostraram que quanto maior a vazão volumétrica e menor a altura do leito, mais rápido o adsorvente atinge a saturação para determinada condição de processo. A porosidade do leito não influenciou a taxa de adsorção para o sistema carvão ativado/fenol. De forma geral, os resultados, tanto experimentais quanto numéricos (erro médio de 13%), apresentaram uma adsorção eficiente na remoção de fenol, podendo servir de base para projetos de leitos de adsorventes industriais.

CONTRIBUIÇÕES DOS AUTORES

Meneghini, A.: Conceituação, Metodologia, Curadoria de Dados, Escrita – Primeira Redação. Simonatto, A.: Conceituação, Metodologia, Curadoria de Dados, Escrita – Primeira Redação. Pasquali, G. D. L.: Administração do Projeto, Obtenção de Financiamento, Supervisão, Escrita – Revisão e Edição. Luz, C.: Obtenção de Financiamento, Supervisão, Escrita – Revisão e Edição. Dervanoski, A.: Administração do Projeto, Análise Formal, Validação.

REFERÊNCIAS

- ABID, M.F.; ABDULLA, O.N.; KADHIM, A.F. Study on removal of phenol from synthetic wastewater using solar photo catalytic reactor. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, v. 31, n. 2, p. 131-139, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2017.03.002>
- AHMADI, S.; IGWEGBE, C.A. Adsorptive removal of phenol and aniline by modified bentonite: adsorption isotherm and kinetics study. *Applied Water Science*, v. 8, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0826-3>
- AL-OBAIDI, M.A.; KARA-ZAÏTRI, C.; MUJTABA, I.M. Removal of phenol from wastewater using spiral-wound reverse osmosis process: Model development based on experiment and simulation. *Journal of Water Process Engineering*, v. 18, p. 20-28, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.05.005>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION (WPCF). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19^a ed. Washington, DC.: American Public Health Association, 1995.
- AUWAL, M.A.; HOSSEN, J.; RAKIB-UZ-ZAMAN, M. Removal of Phenol From Aqueous Solution Using Tamarind Seed Powder As Adsorbent. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, v.12, n. 3, p. 41-48, 2018. <https://doi.org/10.9790/2402-1203014148>
- BARBOSA, C.S.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. *Química Nova*, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140066>

- BENDER, A.F.; SOUZA, J.B.; VIDAL, C.M.S. Advanced treatment technologies for the removal of color and phenol from the effluent of paper industry wastewater. *Ciência Florestal*, v. 29, n. 2, p. 571-582, 2019. <https://doi.org/10.5902/1980509832503>
- BRASIL. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasil, 2011.
- CAVALCANTE, P.R.M. *Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- CHANNA, A.M.; BAYTAK, S.; MEMON, S.Q.; TALPUR, M.Y. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of removal of phenol from aqueous solution using surface engineered chemistry. *Heliyon*, v. 5, n. 6, e01852, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01852>
- CHATZOPOULOS, D.; VARMA, A. Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 1, p. 127-141, 1995. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)00195-W](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)00195-W)
- GUELLI ULSON DE SOUZA, S.M.A.; LUZ, A.D.; SILVA, A.; ULSON DE SOUZA, A.A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 18, p. 6461-6469, 2012. <https://doi.org/10.1021/ie2026772>
- HERNÁNDEZ-FRANCISCO, E.; PERAL, J.; BLANCO-JEREZ, L.M. Removal of phenolic compounds from oil refinery wastewater by electrocoagulation and Fenton/photo-Fenton processes. *Journal of Water Process Engineering*, v. 19, p. 96-100, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.010>
- LUZ, A.D.; GUELLI ULSON DE SOUZA, S.M.A.; LUZ, C.; REZENDE, R.V.D.P.; ULSON DE SOUZA, A.A. Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 23, p. 7896-7911, 2013. <https://doi.org/10.1021/ie302849j>
- MALISKA, C.R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional: fundamentos e coordenadas generalizadas*. Rio de Janeiro: LTC, 1995.
- MEENA, A.K.; MISHRA, G.K.; RAI, P.K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, n. 1-2, p. 161-170, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.024>
- NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária*, Fortaleza, 2014.
- ORTEGA, M.D.V.; PULIDO, J.M.O.; FÉREZ, A.M. Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: kinetics and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, v. 160, p. 136-144, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.023>
- PASSOS, C.T.; BURKERT, J.F.M.; KALIL, S.J.; BURKERT, C.A.V. Biodegradação de fenol por uma nova linhagem de *Aspergillus* sp. isolada de um solo contaminado do sul do Brasil. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 950-954, 2009. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400023>
- RUTHVEN, D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. Nova York: John Wiley & Sons, 1984. 432 p.
- SILVA, R.T.S.; DERVANOSKI, A.; HAUPENTHAL, L.D.; ULSON DE SOUZA, S.M.A.G.; ULSON DE SOUZA, A.A. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, n. 4, p. 653-663, 2015. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020040112681>
- STEPHEN, J.A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A. Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 44, n. 6, p. 1942-1949, 2005. <https://doi.org/10.1021/ie0489507>
- SULAYMON, A.H.; AHMED, K.W. Competitive adsorption of fulfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. *Environmental Science & Technology*, v. 42, n. 2, p. 392-397, 2008. <https://doi.org/10.1021/es070516j>
- SUN, G.; XU, X. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 36, n. 3, p. 808-812, 1997. <https://doi.org/10.1021/ie9603833>
- VASQUES, A.R.; ULSON DE SOUZA, S.M.G.; VALLE, J.A.B.; ULSON DE SOUZA, A.A. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, n. 8, p. 1146-1155, 2009. <https://doi.org/10.1002/jctb.2147>