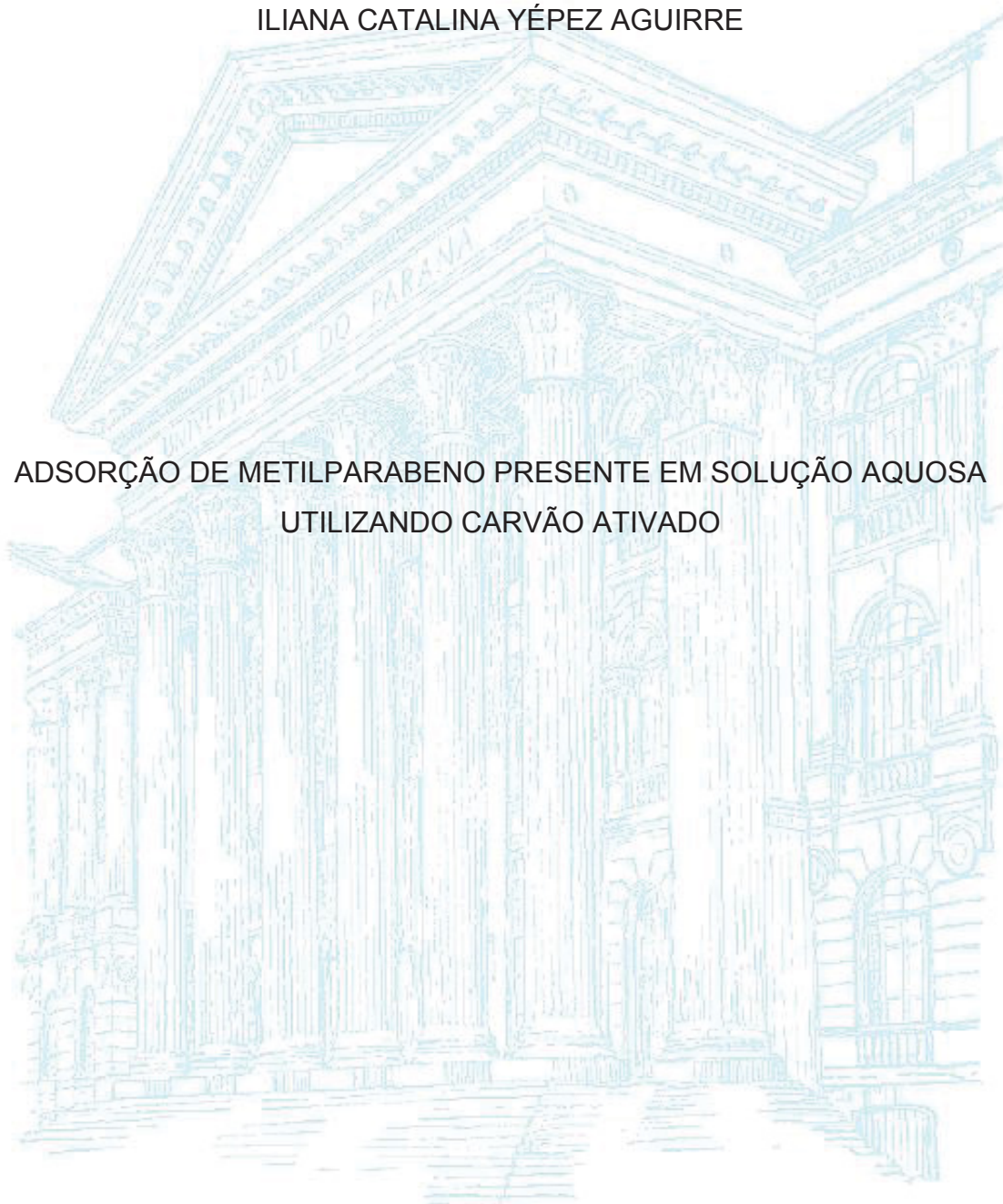


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ILIANA CATALINA YÉPEZ AGUIRRE

ADSORÇÃO DE METILPARABENO PRESENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO



CURITIBA

2018

ILIANA CATALINA YÉPEZ AGUIRRE

ADSORÇÃO DE METILPARABENO PRESENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Profa. Dra. Luciana Igarashi Mafra
Co-orientadora: Profa. Dra. Myriam Lorena
Melgarejo Navarro Cerutti

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

A284a

Aguirre, Iliana Catalina Yépez

Adsorção de metilparabeno presente em solução aquosa utilizando carvão ativado / Iliana Catalina Yépez Aguirre. – Curitiba, 2018.
84 p. : il. color.

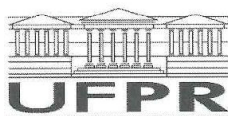
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

Orientador: Luciana Igarashi Mafra – Coorientador: Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti.
Bibliografia: p. 76-82.

1. Adsorção. 2. Carbono ativado. 3. Parabeno. 4. Alimentos – Conservação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Mafra, Luciana Igarashi. III. Cerutti, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. IV. Título.

CDD: 665.5384

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ILIANA CATALINA YÉPEZ AGUIRRE** intitulada: **Adsorção de Metilparabeno presente em Solução Aquosa utilizando Carvão Ativado**., após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 15 de Junho de 2018.


LUCIANA IGARASHI MAFRA

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


AGNES DE PAULA SCHEER

Avaliador Interno (UFPR)


RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Externo (UFPR)

Dedico este trabajo a mi papi que me dio su ejemplo de trabajo incansable por el bienestar de su familia, me enseñó a luchar aspirando siempre a lo mas alto, guardo sus palabras que desde el cielo me dijo “todo va a estar bien”, siempre te querré papi. Y a mi querida mami, que no midio esfuerzos en ayudarme para que pudiese concluir la maestria, pero sobre todo por sus enseñanzas, por cuidar siempre de mi, por ser una madre cariñosa y llena de virtudes. Gracias eternas.

AGRADECIMENTOS

Obrigado meu Deus por tudo.

A orientação da Professora Doutora Luciana Igarashi-Mafra, sou grata por ter tido a chance de conhecê-la, de trabalhar e aprender com ela. Por sua paciência e, acima de tudo, o esforço que ela dedicou para que terminasse com sucesso o trabalho.

A co-orientação da Professora Doutora Lorena Navarro Cerutti, pela forma como sempre me orientou, pela compreensão para com as minhas limitações de idioma e medos, e por toda a confiança, amizade, preocupação e carinho demonstrados.

Aos professores convidados a compor a banca de defesa, Prof. Dra. Agnes Scheer e Prof. Dr. Rafael Vieira, pela disponibilidade imediata em compor esta banca e pelas contribuições acerca do trabalho.

Um golpe de sorte me permitiu trabalhar com Anderson Canteli, com muita paciência me ajudou a entender a temática do trabalho, agradecer pelo seu profissionalismo e pelo conhecimento transmitido, sou imensamente grata.

Além disso, tenho uma dívida enorme para com meus colegas do grupo LATOS, desses primeiros momentos lembro-me principalmente de Carol e Filipe pelo apoio e amizade que me deram. Elaine, Thiago e Grazi que foram tão generosos com sua amizade e compreensão. Do mesmo modo, sou grata a Tâmisa, Fabi, Cíntia, Vane, Liz, Júlia, Eliana, Dani, Mari e José, todos que ofereceram apoio e orientação. À Sheila por seu apoio no laboratório, a aprendizagem do português e seus conselhos.

Minhas amigas do Equador, por nunca me faltar com um carinho, uma palavra de atenção, umas amigas sem igual, e para mim vocês são parte fundamental para minha felicidade. Lhes sou grata pelas suas amizades, pelos seus carinhos, por tudo!

Por fim, minha gratidão mais profunda vai para minha família. Alicia, Galo e Daylin, Alexandra e Carlos. Minha mãe Inés, sempre contei com seu acompanhamento mesmo assim estando tão longe. Meus sobrinhos, Estephany, Franklin, Jonás, Salome, Emily e Sara Ilaria. Meu agradecimento eterno a todos vocês.

RESUMO

Um dos conservantes mais utilizados em produtos para cuidados pessoais, produtos alimentares e formulações farmacêuticas é o metilparabeno. O seu elevado consumo e descarte contínuo, tem despertado a atenção da comunidade científica, pois estudos recentes de monitoramento da qualidade da água têm detectado a presença do metilparabeno em águas superficiais e sugerido que este pode apresentar atividade estrogênica, sendo inclusive vinculado a doenças cancerígenas. O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção para a remoção de metilparabeno presente em solução aquosa. O efeito do pH do meio e da concentração de adsorvente foram avaliados nos experimentos em batelada à temperatura de 25 °C. Foram utilizados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para descrever a cinética de adsorção e os modelos de Langmuir e Freundlich para a isoterma. Na adsorção em coluna de leito fixo, o efeito dos parâmetros vazão de alimentação, altura do leito e concentração inicial foram analisados. Os resultados em batelada indicaram que o pH não exerceu influência significativa na adsorção do metilparabeno. Os dados cinéticos revelaram uma adsorção rápida na primeira hora de contato entre o metilparabeno e o carvão ativado sendo o equilíbrio atingido após 840 minutos alcançando 98 % de remoção do poluente. O modelo cinético que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Para os dados de isoterma, o modelo de Freundlich apresentou boa concordância com os dados experimentais e a capacidade máxima do adsorvente, obtida experimentalmente, foi de 192,12 mg g⁻¹ constatando o comportamento favorável do processo. O estudo em coluna de leito fixo mostrou que o aumento da altura do leito possibilita uma maior quantidade de metilparabeno adsorvido. Em baixas concentrações de metilparabeno e baixas vazões a remoção do metilparabeno foi favorecida. Estes resultados indicaram que o processo de adsorção com carvão ativado, apresenta grande potencial para a remoção do metilparabeno presente em solução aquosa em uma faixa ampla de pH, sendo que o processo em leito fixo pode auxiliar na sua aplicação industrial.

Palavras-chave: Leito fixo. Parabeno. Coluna. Batelada. Processo contínuo. Curvas de ruptura.

ABSTRACT

Methylparaben is one of the most used preservatives in personal care products, food products and pharmaceutical formulations. Its high consumption and continuous discarding has aroused the attention of the scientific community, since recent studies on the monitoring of water quality have detected the presence of methylparaben in surface waters and suggested that it may present estrogenic activity and are also linked to cancerous diseases. The aim of this work was to study the adsorption process for the removal of methylparaben present in aqueous solution. The pH effect of the aqueous solution and the adsorbent concentration were evaluated in the batch experiments. The pseudo-first and pseudo-second order models were used to describe the adsorption kinetics and the Langmuir and Freundlich models for the isotherm. In the fixed bed column adsorption, the effect of the parameters inlet flow, bed height and initial concentration of methylparaben were analyzed. Batch results indicated that pH did not have a significant influence on the adsorption of methylparaben. The kinetic data revealed a rapid adsorption in the first hour of contact between methylparaben and activated carbon and the equilibrium was reached after 840 minutes achieving 98% removal of the pollutant. The pseudo-second order model presented the best fit to the experimental data. The Freundlich model showed good agreement with the experimental data and the maximum capacity of the adsorbent, obtained experimentally, was 192.12 mg g⁻¹, confirming the favorable behavior of the process. The experiments with fixed bed column showed that the increase in bed height allows a greater amount of adsorbed methylparaben. At low concentrations of methylparaben and flowrate the removal of methylparaben was favored. The results obtained in this work indicated that the adsorption process with activated carbon presents great potential for the removal of the methylparaben present in aqueous solution over a wide range of pH, and the process in fixed bed can aid its industrial application.

Keywords: Methylparaben. Fixed-bed column. Batch. Continuous adsorption. Breakthrough curves.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PARABENO.	177
FIGURA 2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	222
FIGURA 3 – CLASIFICAÇÃO ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	277
FIGURA 4 – ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM UM ADSORVENTE POROSO	300
FIGURA 5 – SATURAÇÃO DO LEITO ADSORVENTE	322
FIGURA 6 – FIGURA ILUSTRATIVA PARA A OBTENÇÃO DA CAPACIDADE DA COLUNA.....	333
FIGURA 7 – ESQUEMA DA COLUNA EMPACOTADA	411
FIGURA 8 – CURVA ANALITICA PARA A DETERMINAÇÃO DE METILPARABENO CORRESPONDENTE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,1 A 30,0 MG L ⁻¹ DE METILPARABENO.....	433
FIGURA 9 – CURVA ANALITICA PARA A DETERMINAÇÃO DE METILPARABENO CORRESPONDENTE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 30,0 A 120,0 MG L ⁻¹ DE METILPARABENO.....	444
FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DO PH NA REMOÇÃO DO METILPARABENO	477
FIGURA 11 – PONTO DE CARGA ZERO DO CARVÃO CARBOMAFRA 119.....	49
FIGURA 12 – ADSORÇÃO DO METILPARABENO EM DIFERENTES QUANTIDADES DE CARVÃO ATIVADO.....	500
FIGURA 13 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE METILPARABENO EM CARVÃO ATIVADO	533
FIGURA 14 – MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA ADSORÇÃO DE METILPARABENO A 25°C COM CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA 119.	544
FIGURA 15 – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO 3 ML MIN ⁻¹ E 11 ML MIN ⁻¹ NA REMOÇÃO DE METILPARABENO MANTENDO CONSTANTES A ALTURA DO LEITO E CONCENTRAÇÃO INICIAL	577
FIGURA 16 – EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA REMOÇÃO DE METILPARABENO.....	600
FIGURA 17 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL NA REMOÇÃO DE METILPARABENO.....	622

FIGURA 18 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (QLEITO): INTERAÇÃO ENTRE Z E C_0 , COM $Q = 7 \text{ ML MIN}^{-1}$	677
FIGURA 19 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (QLEITO): INTERAÇÃO ENTRE C_0 E Q, COM $Z = 6,5 \text{ CM}$	688
FIGURA 20 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (QLEITO): INTERAÇÃO ENTRE Z E Q, COM $C_0 = 65 \text{ MG L}^{-1}$	69
FIGURA 21 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (P(%)): INTERAÇÃO ENTRE C_0 E Z, COM $Q = 7 \text{ ML MIN}^{-1}$	711
FIGURA 22 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO METILPARABENO EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (P(%)): INTERAÇÃO ENTRE C_0 E Q, COM $Z = 6,5 \text{ CM}$	722
FIGURA 23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO METILPARABENO EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (P(%)): INTERAÇÃO ENTRE Z E Q, COM $C_0 = 65 \text{ MG L}^{-1}$	733
FIGURA 24 – CROMATOGRAMA OBTIDO DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE METILPARABENO A 30 MG L^{-1}	833
FIGURA 25 – CROMATOGRAMA OBTIDO DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE METILPARABENO A 120 MG L^{-1}	844

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PARABENOS	188
TABELA 2 – FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE PARABENOS ENCONTRADA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS.....	200
TABELA 3 – ALGUNS TIPOS BASICOS DE ADSORVENTES INDUSTRIAIS.....	244
TABELA 4 – FICHA DE INFORMAÇÕES DO METILPARABENO.....	355
TABELA 5 – CARVÕES COMERCIAIS AVALIADOS	366
TABELA 6 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL, PARA ADSORÇÃO DE METILPARABENO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	400
TABELA 7 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DE REGRESSÃO LINEAR PARA A CURVA ANALÍTICA DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES (DE 0,1 MG L ⁻¹ A 30,0 MG L ⁻¹) E ALTAS CONCENTRAÇÕES (DE 30,0 MG L ⁻¹ A 120,0 MG L ⁻¹)	444
TABELA 8 – VALORES OBTIDOS PELA ANOVA PARA A ESCOLHA DO ADSORVENTE	455
TABELA 9 – QUANTIDADE DE METILPARABENO ADSORVIDO POR GRAMA DE ADSORVENTE (C ₀ : 50 MG L ⁻¹), EM SOLUÇÃO AQUOSA COM PH 3, 6 E 9	466
TABELA 10 – PARÂMETROS TEXTURAIIS DO CARVÃO CARBOMAFRA 119....	488
TABELA 11 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO METILPARABENO COM DIFERENTES QUANTIDADES DE CARVÃO ATIVADO	511
TABELA 12 – CONSTANTES DOS MODELOS ISOTÉRMICOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ADSORÇÃO DE METILPARABENO SOBRE CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA 119	522
TABELA 13 – PARÂMETROS AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS	555
TABELA 14 – POROSIDADE DO LEITO	566
TABELA 15 – TEMPO DE CONTATO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO	588
TABELA 16 – DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO ALTURA DO LEITO	59
TABELA 17 – DADOS OBTIDOS POR MEIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO CONCENTRAÇÃO INICIAL	600

TABELA 18 – ANÁLISE DA RUPTURA DO LEITO FIXO – EFEITOS DA Q, C ₀ , Z NAS RESPOSTAS T _{RUPTURA} , Q _{LEITO} , Q _{TOTAL} E P (%).....	633
TABELA 19 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O PONTO DE RUPTURA.....	644
TABELA 20 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE TOTAL DE ADSORÇÃO DE METILPARABENO ATRAVÉS DO DCC (95 % DE CONFIANÇA).....	655
TABELA 21 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DO LEITO.	656
TABELA 22 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO MODELO ESTATÍSTICO DA TABELA 21	666
TABELA 23 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE METILPARABENO.	700
TABELA 24 – ANÁLISE DA VARIANCI A PARA O AJUSTE DO MODELO ESTATISTICO DA TABELA 23	700

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e	– Concentração do adsorvato em equilíbrio (mg L^{-1});
C_o	– Concentração do adsorvato em solução no tempo inicial (mg L^{-1});
C_t	– Concentração do adsorvato em qualquer tempo (mg L^{-1});
D	– Diâmetro interno da coluna (cm);
k_1	– Constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem (1 min^{-1});
k_2	– Constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$);
K_F	– Constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}/(\text{mg L}^{-1})^n$);
K_L	– Constante relacionada à afinidade entre um adsorvato e adsorvente (L mg^{-1});
K_L	– Constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1});
m	– Massa seca de adsorvente (g);
$m_{\text{água}}$	– Massa de água que ocupa a área do adsorvente presente no leito (g);
m_{total}	– Massa total de MeP alimentada na coluna (mg);
n	– Parâmetro de intensidade de Freundlich (sem dimensões);
P	– Desempenho da coluna (%);
Q	– Vazão de alimentação da coluna (mg min^{-1});
$Q^{\circ \text{max}}$	– Capacidade máxima de adsorção de monocamada saturada de um adsorvente (mg g^{-1});
q_e	– Quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em equilíbrio (mg g^{-1});
Q_{leito}	– Capacidade do leito por massa de adsorvente (mg g^{-1});
q_t	– Quantidade de adsorvato adsorvido por massa de adsorvente em um tempo (mg g^{-1});
q_{total}	– Quantidade total de adsorvato recuperada na coluna (mg);
R^2	– Coeficiente de correlação (sem dimensões);
R_L	– Fator constante de separação (sem dimensões);
t_{sat}	– Tempo para que o leito seja saturado (min);
V	– Volume da solução (L);
V_L	– Volume total do leito (mL);
V_v	– Volume vazio (mL);
Z	– Altura do leito (cm);
ε	– Porosidade (adimensional);
ρ	– Densidade da água (g mL^{-1}).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVO GERAL.....	16
1.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	PARABENOS	17
2.2	METILPARABENO	19
2.3	ADSORÇÃO	22
2.3.1	Adsorventes.....	23
2.3.1.1	Carvão ativado	24
2.3.1.2	Ponto de carga zero do adsorvente (pH _{PZC})	25
2.3.2	Desempenho do processo de adsorção	25
2.4	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	26
2.4.1	Modelo de Langmuir.....	28
2.4.2	Modelo de Freundlich	29
2.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	29
2.5.1	Modelo de pseudo-primeira ordem.....	30
2.5.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	31
2.6	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	31
3	MATERIAL E MÉTODOS	35
3.1	MATERIAIS	35
3.1.1	Adsorvato	35
3.1.2	Adsorvente	36
3.2	MÉTODOS	36
3.2.1	Metodologia analítica para a quantificação do metilparabeno	36
3.2.2	Escolha do adsorvente e avaliação do efeito do pH.....	37
3.2.3	Determinação do ponto de carga zero (pH _{PZC}) do adsorvente	37
3.2.4	Avaliação do efeito da massa de adsorvente	38
3.2.5	Isotermas de Adsorção.....	38
3.2.6	Cinética de Adsorção	38
3.2.7	Adsorção em Leito Fixo.....	39
3.2.7.1	Análise da ruptura do leito	39
3.2.7.2	Empacotamento da Coluna	40

3.2.7.3	Porosidade do Leito	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	QUANTIFICAÇÃO DO METILPARABENO	43
4.2	ESCOLHA DO ADSORVENTE	45
4.2.1	Especificações do carvão ativado Carbomafra 119 20x50	48
4.2.2	Ponto de carga zero (pH_{PZC}).....	48
4.2.3	Efeito da massa de adsorvente	49
4.3	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO METILPARABENO	51
4.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO METILPARABENO.....	54
4.4.1	Modelagem Cinética.....	54
4.5	ENSAIO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	55
4.5.1	Porosidade do leito.....	56
4.5.2	Efeito da vazão de alimentação.....	56
4.5.3	Efeito da altura do leito	58
4.5.4	Efeito da concentração inicial	60
4.5.5	Análise da zona de ponto de ruptura.....	62
4.5.5.1	Análise do tempo de ruptura	63
4.5.5.2	Resposta quantidade total (q_{total})	64
4.5.5.3	Resposta capacidade do leito (Q_{leito})	65
4.5.5.4	Resposta porcentagem de remoção P (%)	69
5	CONCLUSÕES	74
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE	83

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas endócrinos do corpo cumprem um papel fundamental na regulação a curto e longo prazo dos processos metabólicos. Os processos nutricionais, reprodutivos, assim como o crescimento, a função intestinal, cardiovascular e as respostas a todas as formas de estresse são intrinsecamente regulados pelos sistemas endócrinos. Desordens de qualquer um dos sistemas endócrinos, resultam inevitavelmente em doenças até colocar a vida em risco. (IPCS et al., 2002). Visto sob essa perspectiva geral, a ameaça representada por resíduos químicos, com atividade endócrina, nos corpos hídricos é potencialmente séria.

Os parabenos são amplamente utilizados principalmente como agentes conservantes em alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos, mas também nos produtos de higiene pessoal e produtos industriais. Os parabenos podem ter riscos relacionados com a desregulação endócrina e sua possível vinculação com doenças cancerígenas. Por sua ampla gama de aplicações, o consumo dos parabenos têm aumentado substancialmente o que gera uma grande quantidade de resíduos os quais tem sido inadequadamente lançado nos corpos de água. Desta forma, são denominados de poluentes ou contaminantes emergentes. Um dos mais utilizados e encontrado em águas superficiais é o metilparabeno. Esta substância possui uma alta estabilidade química, o que dificulta a sua degradação com processos tradicionais. Os processos de adsorção surgem como alternativa para remoção ou redução desse contaminante.

A adsorção em sólidos adsorventes porosos é um dos melhores métodos de remoção de poluentes de águas residuárias e soluções aquosas (CHOY; MCKAY, 2005). As suas vantagens envolvem o baixo custo de implantação e a facilidade na sua operação frente aos demais métodos, além de apresentar elevada eficiência em muitos sistemas (DRAMAN et al., 2015).

Em processos industriais, a adsorção geralmente é conduzida de forma contínua em coluna de leito fixo. Neste sentido, a condução de testes rápidos de coluna em pequena escala é importante para compreender a dinâmica de adsorção do poluente e possibilitar a sua aplicação em maior escala (GARCÍA-MATEOS et al., 2015; NGUYEN et al., 2011).

Diante das implicações do uso generalizado do metilparabeno e seu efeito no meio ambiente e em águas residuais, o trabalho de pesquisa realizado tem como objetivo a remoção de metilparabeno presente em solução aquosa no processo em batelada e em coluna.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi estudar a remoção de metilparabeno presente em solução aquosa, por meio de adsorção em carvão ativado, avaliando o processo batelada e em coluna de leito fixo.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

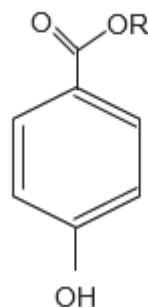
- Selecionar o adsorvente para os ensaios de adsorção em processo batelada e contínuo.
- Estudar a influência do pH do meio e concentração de adsorvente na adsorção em batelada do metilparabeno.
- Analisar a cinética de adsorção por meio dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e a isoterma de adsorção por intermédio dos modelos de Freundlich e Langmuir.
- Avaliar o efeito da vazão, altura do leito e concentração inicial do metilparabeno na sua remoção empregando coluna de leito fixo utilizando o adsorvente selecionado na etapa inicial do trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 PARABENOS

Os parabenos são compostos orgânicos, polares e constituem um grupo formado por uma série homóloga ao ácido 4-hidroxidobenzóico diferindo apenas no grupo éster o qual pode ser um grupo metil, etil, propil ou butil resultando nos compostos metilparabeno (MeP), etilparabeno (EtP), propilparabeno (PrP) ou butilparabeno (BuP) (SONI et al., 2005). A FIGURA 1 apresenta a estrutura química dos parabenos.

FIGURA 1 – ESTRUTURA QUÍMICA DO PARABENO.



FONTE: SONI et al. (2005).

LEGENDA: R pode representar o grupo metil (CH₃), etil (C₂H₅), propil (C₃H₇), butil (C₄H₈)

Estes compostos possuem uma alta estabilidade química em um intervalo amplo de temperaturas e pHs, o que confere resistência à hidrólise. É comum a combinação de dois ou mais parabenos homólogos em um produto. À medida que aumenta-se o número de carbonos na cadeia, ocorre um aumento na atividade antimicrobiana e na solubilidade em óleo, entretanto reduz-se a sua solubilidade em água. (BLEDZKA et al., 2014; SONI et al., 2005; SONI et al., 2002 e TAVARES et al., 2009).

A TABELA 1 apresenta algumas propriedades físico químicas dos parabenos.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PARABENOS

Características	Metil	Etil	Propil	Butil
CAS	99-76-3	120-47-8	94-13-3	94-26-8
Fórmula	C ₈ H ₈ O ₃	C ₉ H ₁₀ O ₃	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
Massa molar (g/mol)	152,16	166,18	180,21	194,23
Ponto de fusão (°C)	131	116 - 118	96 - 98	68 – 69
Ponto de ebulição (°C)	270 – 280	297 – 298	–	–
Índice de refração	1,525	1,505	1,505	–
Solubilidade em água a 25 °C (g/100 mL)	0,25	0,17	0,05	0,02
pK _a	8,17	8,22	8,35	8,37

FONTE: Adaptado de SONI et al., (2005); JEWELL et al. (2007).

Os parabenos são amplamente utilizados como antimicrobianos em cosméticos, produtos alimentícios e formulações farmacêuticas. Podem ser usados isoladamente ou em combinação para exercer o efeito antimicrobiano pretendido. Os parabenos são particularmente úteis contra fungos e leveduras. Cumprem vários dos critérios de um conservante ideal, têm um amplo espectro de atividade antimicrobiana, são estáveis em uma ampla faixa de pH e são suficientemente solúveis em água para produzir a concentração efetiva em fase aquosa (SONI et al., 2002).

O uso generalizado de parabenos em produtos de cuidados pessoais, alimentos e farmacêuticos resulta em diversas formas de exposição aos parabenos, tais como absorção dérmica, ingestão e inalação (BLEDZKA et al., 2014). O estudo realizado por Moos et al. (2016), mostrou que os parabenos são absorvidos pelo trato gastrointestinal, metabolizados e excretados na urina. Neste estudo, uma dose aproximada de 10 mg de MeP foi ministrada para voluntários, sendo que 84,4 % foi recuperada na urina. Estes são continuamente lançados no meio aquático e o seu efeito no meio ambiente é pouco conhecido e monitorado. Dessa forma, são denominados de poluentes ou contaminantes emergentes (STUART et al., 2012, GAO et al., 2014).

O consumo total de parabenos, por meio de alimentos e cosméticos é estimado em 75,78 mg/dia ou 1,26 mg/kg/dia para uma pessoa de 60 kg, sendo o metilparabeno e propilparabeno os conservantes mais frequentemente utilizados (SONI et al., 2005). Segundo Soni et al. (2002), estima-se que o consumo de MeP é de 51,6 mg dia⁻¹ ou 0,86 mg kg⁻¹ dia⁻¹.

Consequentemente, a alta quantidade consumida de parabenos e a introdução contínua no meio ambiente podem levar a uma situação crítica (JONKERS et al. 2010 e MADSEN et al. 2001). A solução para este problema é a identificação dos contaminantes endócrinos, a medição precisa de sua presença em sistemas aquáticos, e o desenvolvimento de métodos para sua eliminação no meio ambiente. (IPCS et al., 2002).

2.2 METILPARABENO

Entre as quatro principais espécies de parabenos, o mais utilizado como conservante de alimentos (aditivo E218) e cosméticos é o metilparabeno ou p-hidroxibenzoato de metila, podendo ser utilizado também como uma mistura com o propilparabeno visando aumentar a atividade antimicrobiana (SONI et al., 2005).

O MeP é utilizado em todas as categorias de formulação de produtos cosméticos, podendo entrar em contato com a pele, cabelos, couro cabeludo, lábios, mucosas (oral, ocular e vaginal), axilas e unhas; também é empregado como antimicótico em materiais de embalagem de alimentos sem limite ou restrição. O consumo global anual de parabenos é estimado em 8000 toneladas (RAMASWAMY et al., 2011). Como esses produtos são comumente usados ao longo da vida, o risco de efeitos cumulativos deve ser levado em consideração (STETER et al., 2014).

A TABELA 2 apresenta alguns estudos encontrados que determinaram a concentração de parabenos presente em águas superficiais. Em geral, entre os parabenos medidos, a maior frequência de detecção e concentração foi registrada para as espécies mais comumente usadas: metil e/ou propilparabeno, a concentração de MeP atingiu o valor de 10000 ng L⁻¹ no estudo de González-Marino et al. (2011).

TABELA 2 – FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE PARABENOS ENCONTRADA EM ÁGUAS SUPERFICIAIS

	[MeP] ng L ⁻¹	[EtP] ng L ⁻¹	[PrP] ng L ⁻¹	[BuP] ng L ⁻¹	Referência
Água de rio (Bélgica)	2,10-85,1	53,8	3,1-78,4	ND	Benijts et al. (2004)
Esgoto Hospitalar (Espanha)	0,41-2,4	0,05-0,21	0,064-0,98	0,02-0,10	Canosa et al. (2006)
Água de Rio (China)	2,0-1062	ND	5,0-3142	ND	Peng et al. (2008)
Água de Rio (Inglaterra)	0,3-400	0,5-15	0,2-24	0,4-52	Kasprzyk-Hordern et al. (2008)
Água de Rio (Suíça)	65-9880	2,2-7,19	43-1540	9,7-864	Jonkers et al. (2009)
Água de Rio (Espanha)	1,80-17,3	1,2-3,0	1,00-69	1-7,0	González-Mariño et al. (2009)
Água de Rio (Suíça)	3,1-17	0,3-1,6	0,5-5,8	0,2-2,8	Jonkers et al. (2010)
Esgoto (Espanha)	290-10000	250-880	520-1400	39-140	González-Mariño et al. (2011)
Água de Rio (Suíça)	25-676	1,3-64	0,8-207	0,6-163	Yamamoto et al. (2011)
Água de rio (Índia)	3,43-22,8	2,47-147	57,0	ND	Ramaswamy et al. (2011)
Água de Rio (Japão)	2,1-5,4	ND	4,9-25	12	Terasaki et al. (2012)
Esgoto (Brasil)	206	ND	ND	ND	Renz et al. (2013)
Água de Rio (Estados Unidos)	2,2-17,3	ND	9,2-12	0,2	Renz et al. (2013)

FONTE: O autor (2017)

ND: Não detectado

Os parabenos foram detectados na superfície das águas, solos, sedimentos e biota, bem como no ar interior dos lares e poeira, sendo que a maior contaminação foi encontrada em plantas de tratamento de águas residuais, em concentrações que atingem 79,600 ng L⁻¹, (BLEDZKA et al., 2014), sendo o metilparabeno o composto que tem a concentração mais elevada encontrada em efluentes (GONZÁLEZ-MARIÑO et al., 2011). Concentrações muito baixas de parabenos (menos de 1 ppm) podem afetar a qualidade da água e especialmente o suprimento de água potável. (BILA; DEZOTTI, 2007).

É evidente a necessidade de estudos que visem a remoção destes contaminantes do meio aquático como forma de prevenir qualquer efeito prejudicial ao meio ambiente, uma vez que estudos tem detectado a presença dos parabenos em ambientes aquáticos e o seu potencial tóxico não é totalmente conhecido (RENZ et al., 2013, JONKERS et al., 2010, PENG et al., 2008). Trabalhos têm sido desenvolvidos para a remoção ou degradação do metilparabeno.

Lin et al. (2009) avaliaram a degradação fotocatalítica do metilparabeno presente em solução aquosa, obtiveram uma mineralização de 80 % do metilparabeno e identificaram 10 intermediários ao final da reação. No processo de degradação utilizando irradiação UV avaliado por Tsourounaki et al. (2012), os resultados indicaram que o processo é fortemente afetado pelo pH, obtendo degradações superiores a 90 % ao trabalhar em pH 5. Velegraki et al. (2015) analisaram a degradação fotocatalítica solar do metilparabeno e obtiveram 42 % de mineralização e a formação de seis intermediários ao final da reação.

Steter et al. (2014) avaliaram a rota de oxidação eletroquímica do metilparabeno usando um ânodo de diamante dopado com boro, de acordo com as condições experimentais a taxa de mineralização do metilparabeno aumenta com a densidade de corrente. Domínguez et al. (2016) obtiveram os melhores resultados por meio do processo eletroquímico de oxidação avançado, com remoção de até 100 % dos quatro parabenos analisados, mas o processo requer de uma maior demanda de energia. Segundo Doná (2017) mediante o processo de ozonização fotocatalítica (O₃/UV/TiO₂) mostrou-se eficiente para o tratamento do composto metilparabeno, além de alcançar mineralização superior de 93% e degradação completa, o processo necessita de um maior investimento devido a utilização de um gerador de ozônio.

Segundo Forte et al. (2017), a remoção de MeP utilizando pérolas de poliácridonitrila, foi estudada em condições de batelada, obtendo a capacidade máxima de adsorção de 31,63 mg g⁻¹. Igualmente no trabalho de Chen et al. (2017) foi estudada a adsorção de MeP utilizando como adsorvente nanopartículas com grupamento fenil, a remoção foi independente do pH da solução, a isoterma de Langmuir indicou que a capacidade máxima de adsorção foi de 0,6015 mg g⁻¹ e a análise de dados cinéticos indicou que a adsorção era um processo de segunda ordem.

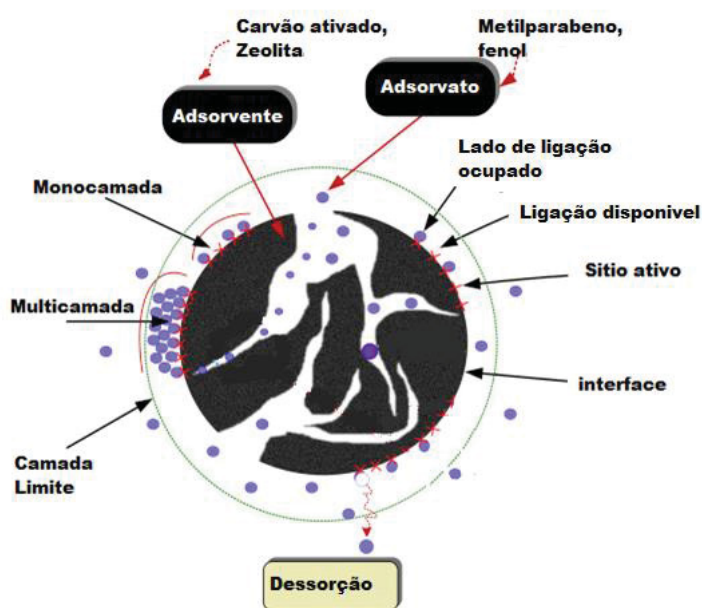
De nosso conhecimento, trabalhos de adsorção de MeP em coluna de leito fixo não foram realizados até o momento. A adsorção possui características, tais como baixo custo, simplicidade operacional e seletividade que a torna adequada para os fins propostos neste trabalho.

2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção numa fase líquida consiste na transferência da massa do adsorvato, que envolve a interface ou a superfície de outra fase sólida, o adsorvente. O esquema do processo de adsorção está apresentado na FIGURA 2.

A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção. Cada combinação de um adsorvato específico, adsorvente e conjunto de condições da solução, produz uma distribuição de equilíbrio característica, cujas condições afetam a eficácia da adsorção para uma aplicação específica (TRAN et al., 2017b).

FIGURA 2 – ESQUEMA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO



FONTE: Adaptada de TRAN et al. (2017b)

A migração do adsorvato em solução para o adsorvente tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Devido à existência de forças de atração ou sítios ativos instáveis na superfície do

adsorvente, as moléculas da fase fluida são atraídas para a zona interfacial (KAST, 1985).

A ligação aos sítios de adsorção pode ser química ou física, mas deve ser suficientemente forte para evitar o deslocamento de moléculas adsorvidas ao longo da superfície (DABROWSKI, 2001).

A informação preliminar sobre o desempenho de um determinado sistema de adsorção requer um estudo de equilíbrio. Num processo de adsorção deve-se ter contato suficiente entre o adsorvato sequestrado no adsorvente e a concentração de adsorvato na fase líquida, com o objetivo de alcançar o equilíbrio de sorção. Somente quando não há mais mudanças nessa concentração, podemos considerar que esse equilíbrio foi alcançado (VOLESKY, 2007).

2.3.1 Adsorventes

As propriedades de determinadas biomoléculas, biomassa ou biomateriais de ligar e concentrar íons selecionados ou outras moléculas a partir de soluções aquosas, os tornam adsorventes potenciais e promissores. Existem vários tipos de biomassas, por exemplo: folhas, resíduos de madeira ou agrícolas, resíduos de biomassa de crustáceos – qualquer material renovável que cresça. (VOLESKY, 2007).

Por razões de processos de adsorção em escala, procura-se biomassa abundante, facilmente disponível em grandes quantidades e de baixo custo (VOLESKY, 2007). A maioria dos adsorventes possui uma estrutura complexa porosa que consiste de orifícios de diferentes tamanhos e formas. A porosidade total é geralmente classificada em três grupos: os microporos são definidos como poros de largura menor que 2 nm, os mesoporos são poros de largura entre 2 e 5 nm, e os macroporos apresentam poros de largura superior a 50 nm (DABROWSKI, 2001).

A TABELA 3 apresenta alguns tipos básicos de adsorventes.

TABELA 3 – ALGUNS TIPOS BASICOS DE ADSORVENTES INDUSTRIAIS

Adsorventes de Carbono	Adsorventes Minerais	Outros Adsorventes
Carvões ativados	Géis de sílica	Polímeros sintéticos
Fibras de carbono ativadas	Alumina ativada	Adsorventes compostos:
Nanomateriais	Óxidos de metais	(Carvões - minerais complexos,
	Hidróxidos de metais	Zn, Ca)
	Zeólitas	Sorventes misturados
	Minerais de argila	
	Nanomateriais inorgânicos	

FONTE: Adaptado de DĄBROWSKI (2001).

2.3.1.1 Carvão ativado

Os carvões ativados com uma elevada área superficial desempenham um papel vital na adsorção de compostos inorgânicos e orgânicos no processo de tratamento de água (TRAN et al., 2017a). A lignocelulose é um matéria-prima abundante e renovável que pode ser utilizada para a fabricação de carvão ativado a um custo reduzido. Além dela outras matérias primas que podem ser usadas são a madeira, petróleo, coco, carvão entre outras (TRAN et al., 2017b).

Existem dois métodos principais de fabricação do carvão ativado, conhecidos como ativação física e química. Notavelmente, as características dos carbonos ativados dependem fortemente do método utilizado para sua síntese (TRAN et al. 2017a). A ativação física compreende a carbonização da matéria-prima em uma atmosfera inerte seguida de gaseificação parcial do carvão resultante com vapor, CO₂ ou sua mistura. Na ativação química, a matéria-prima é saturada por um agente químico, e o produto impregnado é submetido a altas temperaturas na ausência de oxigênio e depois lavado para remover o agente ativador. A ativação química geralmente é realizada se a matéria-prima for madeira ou turfa. O rendimento do processo é relativamente grande, isto é, pode exceder o do método de ativação física em até 30 % em massa. (RODRÍGUEZ-REINOSO et al., 1995).

Existem duas formas físicas mais comuns para uso comercial, isto é, carvão ativado em pó e granular. Em sua forma granular é indicado para aplicações em fase líquida ou gasosa e tipicamente em um filtro de leito (DĄBROWSKI et al., 2005). O carvão em pó é diretamente aplicado no fluxo do processo de tratamento, mas os pós

são muito mais difíceis de manusear do que os grãos, sendo estes últimos fáceis de coletar após o uso (CELZARD et al., 2005).

2.3.1.2 Ponto de carga zero do adsorvente (pH_{PZC})

Devido ao caráter anfotérico da superfície do carbono, isto é, aos grupos funcionais ácidos ou básicos, as propriedades da superfície podem ser influenciadas pelo valor de pH da solução aquosa. A presença destes grupos na superfície do carvão ativado ajuda na formação de grupos funcionais de carbono-oxigênio que podem ser ácidos, neutros ou básicos (DABROWSKI et al., 2005). Além disso, podem fornecer informações a respeito do carvão, tais como a sua estabilidade, interação com eletrólitos, reologia de suspensão e capacidade de troca iônica. (KHAN; SARWAR, 2007).

O valor do pH, no qual a carga da superfície é zero, é chamado de ponto de carga zero (pH_{PZC}). Neste caso, a carga dos sítios ativos positivos do adsorvente iguala-se à carga dos sítios ativos negativos, resultando numa carga nula. Para os carbonos anfotéricos típicos, a superfície é carregada positivamente a $pH < pH_{PZC}$ e carregada negativamente a $pH > pH_{PZC}$ (BOEHM, 2002).

2.3.2 Desempenho do processo de adsorção

A informação preliminar sobre o desempenho de um determinado sistema de adsorção vem dos estudos de adsorção de equilíbrio. A qualidade do material adsorvente é avaliada na cinética de acordo com a quantidade do adsorvato que é atraído e retido e/ou porcentagem de adsorvato removido. A quantidade adsorvida por massa de adsorvente em um tempo (q_t ; $mg\ g^{-1}$) pode ser obtida através de um balanço material; o adsorvato, que não estiver mais presente na solução, encontra-se no adsorvente (VOLESKY, 2007). A quantidade de adsorvato por massa de adsorvente em um tempo, baseada na concentração da solução pode ser representada pela EQUAÇÃO 1:

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

onde:

C_0 (mg L⁻¹) = concentração do adsorvato na solução no tempo inicial (t = 0)

C_t (mg L⁻¹) = concentração do adsorvato em qualquer tempo t (min)

m (g) = massa seca de adsorvente

V (L) = volume da solução

Para o estudo das isotermas, o equilíbrio é atingido quando a taxa de adsorção for igual a taxa de dessorção, ou seja, as concentrações do soluto na fase líquida e na fase sólida permanecem constantes. A quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente em equilíbrio (q_e) é calculada através de um balanço de massa de acordo com a EQUAÇÃO 2.

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

onde:

C_e (mg L⁻¹) = concentração do adsorvato na solução no equilíbrio

O desempenho da adsorção também pode ser expresso como a porcentagem de adsorvato removido da solução. EQUAÇÃO 3:

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (3)$$

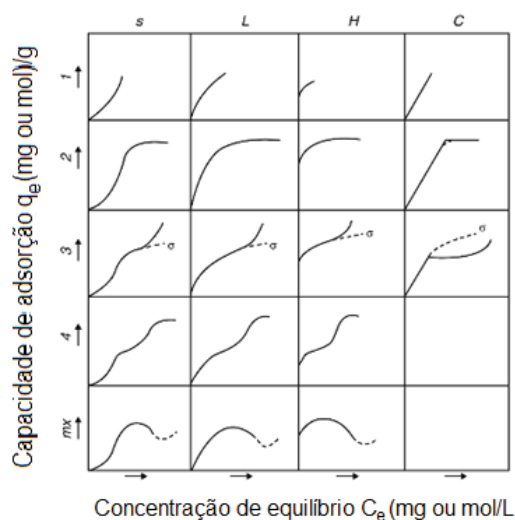
2.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Parte do estudo do fenômeno de adsorção se refere a definição do seu estado de equilíbrio. Conhecer este estado permite avaliar a capacidade de adsorção do material. O estudo do estado de equilíbrio de um processo de adsorção é realizado por meio de isotermas de adsorção. Para uma dada temperatura avalia-se a concentração de adsorvato no fluido, C_e (mg mL⁻¹), e no adsorvente, q_e (mg g⁻¹), no estado de equilíbrio.

A isoterma de adsorção para uma solução pode ser classificada em quatro classes principais, as quais são relacionadas de acordo com suas formas como S, L,

H e C e posteriormente em subgrupos. A Figura 3 apresenta a classificação proposta por Giles et al. (1960).

FIGURA 3 – CLASSIFICAÇÃO ISOTERMAS DE ADSORÇÃO



FONTE: GILES et al. (1960)

As principais classes são: (i) Curvas S, indicativas da orientação vertical das moléculas adsorvidas na superfície. (ii) Curvas L, as isotermas normais ou “Langmuir”, geralmente são indicativas de moléculas adsorvidas na superfície, ou, às vezes, de íons adsorvidos orientados verticalmente com atração intermolecular particularmente forte. (iii) Curvas H, afinidade alta (começando com um valor positivo no eixo "concentração no sólido"), frequentemente dadas por solutos adsorvidos como micelas iônicas, e por íons de alta afinidade trocando com íons de baixa afinidade (isto é, quimissorção). (iv) Curvas C (constante de partição), curvas lineares, dadas por solutos que penetram no sólido mais prontamente do que o solvente.

Dentre os modelos de isotermas de adsorção encontrados na literatura, destaca-se o modelo de Freundlich e o de Langmuir.

2.4.1 Modelo de Langmuir

A equação teórica de Langmuir (LANGMUIR, 1918), foi desenvolvida utilizando as seguintes premissas:

- ✓ Um número fixo de sítios acessíveis está disponível na superfície do adsorvente e todos os sítios ativos tem a mesma energia;
- ✓ A adsorção é reversível;
- ✓ Uma vez que um adsorvente ocupa um sítio, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer nesse sítio (monocamada);
- ✓ As moléculas adsorvidas não interferem na adsorção de sítios vizinhos.

A forma não linear do modelo de Langmuir é descrita na EQUAÇÃO 4.

$$q_e = \frac{Q_{\max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

onde:

Q_{\max}^0 (mg g⁻¹) = capacidade máxima de adsorção de monocamada saturada de um adsorvente

C_e (mg L⁻¹) = concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio

q_e (mg g⁻¹) = quantidade do adsorvato no adsorvente no equilíbrio, e

K_L (L mg⁻¹) = constante relacionada à afinidade entre um adsorvato e adsorvente

Para um bom adsorvente, é geralmente desejável uma elevada capacidade máxima de adsorção (Q_{\max}^0) e uma inclinação inicial abrupta na isoterma da adsorção, isto é, K_L elevado. (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998; TRAN et al., 2017b).

Quando os dados experimentais forem, adequadamente, descritos pelo modelo de Langmuir é essencial calcular o fator de separação. Hall et al. (1966) propuseram, originalmente, que as características da isoterma de Langmuir possam ser expressas em termos de uma constante adimensional, denominada parâmetro de separação ou parâmetro de equilíbrio R_L (EQUAÇÃO 5).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5)$$

Onde:

R_L = fator constante de separação (sem dimensões)

K_L ($L \text{ mg}^{-1}$) = constante de equilíbrio de Langmuir

C_0 (mg L^{-1}) = concentração inicial do adsorvato na fase líquida

se: $R_L > 1$ a isoterma não é favorável, se $R_L = 1$ a isoterma é linear, se $R_L < 1$ a adsorção é favorável e se $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (TRAN et al., 2017b).

2.4.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich (TRAN et al. 2017b) é um modelo empírico, utilizado para descrever dados de equilíbrio e características de adsorção para uma superfície heterogênea. A isoterma de Freundlich (EQUAÇÃO 6) não descreve o comportamento de saturação de um adsorvente, ou seja, para este modelo a fase sólida pode adsorver infinitamente.

$$q_e = K_F C_e^n \quad (6)$$

Sendo:

K_F (mg g^{-1}) / (mg L^{-1})ⁿ = constante de Freundlich

C_e (mg L^{-1}) = concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio

q_e (mg g^{-1}) = quantidade do adsorvato no adsorvente em equilíbrio

n = parâmetro de intensidade de Freundlich (sem dimensões), que indica a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície.

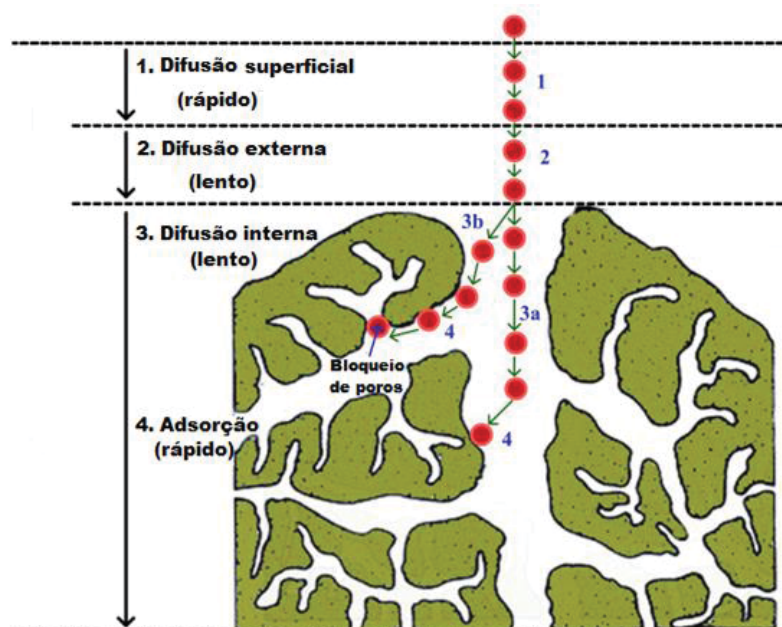
se: $n > 1$ a isoterma não é favorável, se $n = 1$ a isoterma é linear, se $n < 1$ a adsorção é favorável e se $n = 0$ a adsorção é irreversível (TRAN et al., 2017b).

2.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os estudos da cinética de adsorção desempenham um papel importante na identificação do tempo de equilíbrio requerido e do tempo de contato ideal para um processo de adsorção. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa), difusão das moléculas no interior dos

poros (difusão interna) e o processo elementar de adsorção-dessorção (dąbrowski, 2001). Estes quatro passos estão resumidos na FIGURA 4.

FIGURA 4 – ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM UM ADSORVENTE POROSO



FONTE: Adaptado de WEBER; SMITH (1987)

Existem diferentes modelos cinéticos com diferentes graus de complexidade para adsorção de sistemas em batelada. Esses modelos comumente utilizados em fase aquosa são: o modelo de pseudo-primeira ordem e modelo de pseudo-segunda ordem (AZIZIAN, 2006).

Para calcular os parâmetros dos modelos cinéticos e isotérmicos com precisão em experimentos em batelada, a aplicação do método não linear, em vez do método linear é recomendada (BOLSTER; HORNBERGER, 2008; HAI, 2017; HAN et al., 2007; HO, 2004; KUMAR, 2007; PORTER, 1985).

2.5.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (EQUAÇÃO 7) de Lagergren (1898), pode ser expressa corretamente em forma não linear:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Onde:

q_e (mg g⁻¹) = quantidade do adsorvato no adsorvente em equilíbrio

q_t (mg g⁻¹) = quantidade do adsorvato no adsorvente em um dado tempo

k_1 (min⁻¹) = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

O modelo de Lagergren assume que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido (BELLO et al., 2013; HO; MCKAY, 1999).

2.5.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Em 1984, Blanchard et al. (1984) propuseram inicialmente uma equação, que considera a velocidade de reação dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (EQUAÇÃO 8).

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (8)$$

Sendo q_e (mg g⁻¹) e q_t (mg g⁻¹) as concentrações de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio e no tempo respectivamente; e k_2 (g mg⁻¹.min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

2.6 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

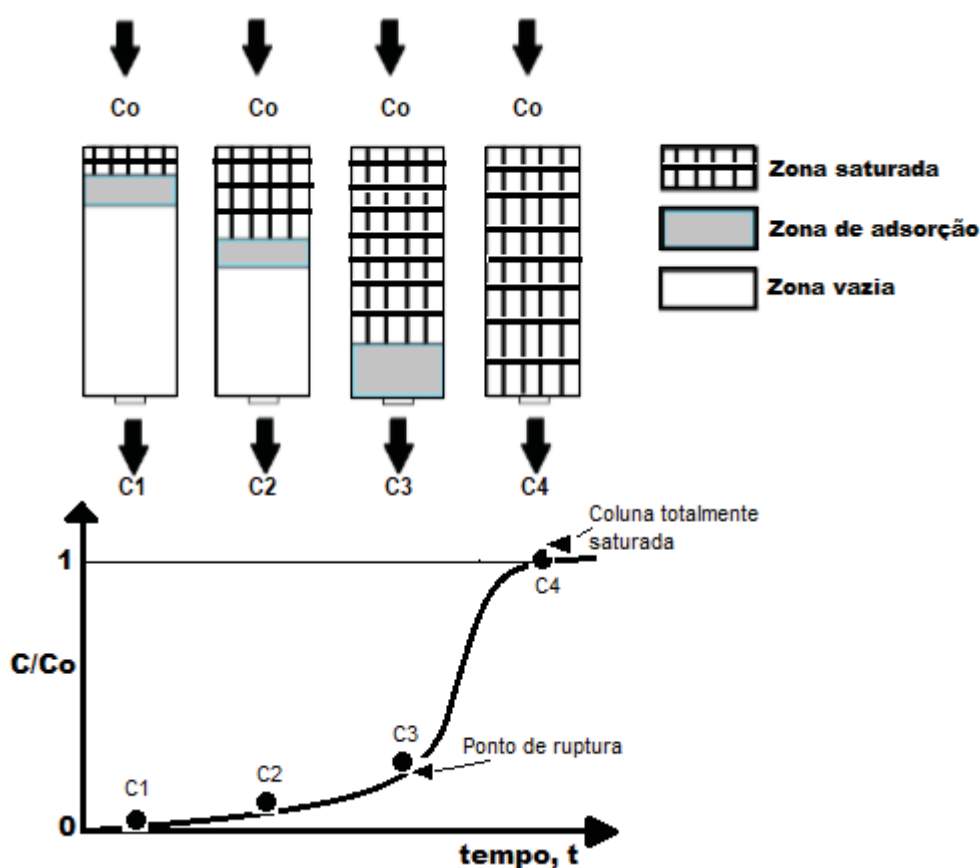
O processo de adsorção em colunas de leito fixo é um dos mais empregados entre os sistemas contínuos, apresentam como vantagens a facilidade de operação, a possibilidade de tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, além da fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (VALDMAN et al., 2001).

O desempenho geral dos processos em coluna de adsorção é avaliado pelo tempo de operação da coluna, até a capacidade de adsorção da coluna estar esgotada (VOLESKY, 2007). Este desempenho depende de vários fatores, incluindo as propriedades físicas e químicas do adsorvente e do adsorvato, do tamanho do leito, e da velocidade do fluxo. A eficiência do processo depende da dinâmica global do

sistema, e não só das condições de equilíbrio (GEANKOPLIS, 1998; WEBER; SMITH, 1987).

O comportamento dinâmico em colunas de adsorção pode ser visualizado em termos de uma zona de adsorção ativa que se move através do leito como função do carregamento em massa e da saturação do adsorvente, ilustrado na Figura 5. O adsorvente próximo da entrada da coluna está quase saturado, e a maior parte da transferência de massa e adsorção acontece em um ponto um pouco mais distante da entrada. Durante o processo o perfil ou a área de transferência de massa onde ocorre a maior parte da mudança de concentração, se desloca para um ponto acima do leito (Geankoplis, 1998).

FIGURA 5 – SATURAÇÃO DO LEITO ADSORVENTE



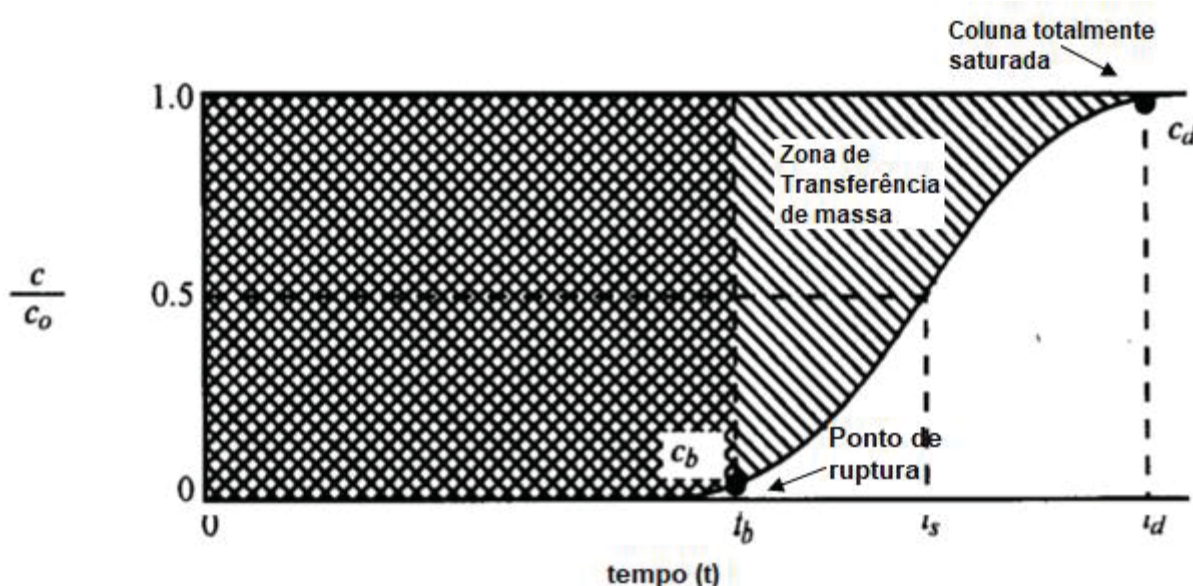
FONTE: O autor (2017)

O processo de adsorção em leito fixo envolve ciclos constituídos pelas etapas de saturação ou carga da coluna, seguida da dessorção ou regeneração e lavagem. Para analisar o comportamento da coluna de adsorção é importante pré-determinar o

momento em que esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de concentrações da solução, que está relacionado à sua capacidade no equilíbrio (ALLEN et al., 2003).

Uma zona de transição (FIGURA 6), chamada de zona de transferência de massa (ZTM) é formada e inicia quando o fluido tem seu primeiro contato com o adsorvente na entrada do leito (GEANKOPLIS, 1998 e MCCABE et al., 1993). O estudo da ZTM é realizado a partir de dados de concentração do soluto coletados na saída da coluna de adsorção que, plotados em função do tempo, originam a curva de ruptura (WEBER; SMITH, 1987).

FIGURA 6 – FIGURA ILUSTRATIVA PARA A OBTENÇÃO DA CAPACIDADE DA COLUNA



FONTE: Adaptado de Geankoplis (1998)

Depois de atingido o ponto de ruptura (C_b) observa-se na

Figura 6, a concentração C aumenta muito rapidamente até o ponto C_d , que é o fim da curva de ruptura onde o leito perde sua eficácia. O ponto de concentração de ruptura representa o máximo que pode ser descartado e geralmente é determinado como 0,01 a 0,05 para C/C_q . O valor C_d/C_0 é tomado como o ponto em que C_d é aproximadamente igual a C_0 (GEANKOPLIS, 1998).

A capacidade de saturação do carvão ativado, na coluna em leito fixo, é determinada quando o leito inteiro atinge o equilíbrio com a alimentação, e é proporcional à área entre a curva e uma linha em $C/C_0 = 1$ (FIGURA 6). A área total

sombreada representa a quantidade total do leito (mg) sendo definida pela EQUAÇÃO 9.

$$q_{\text{total}} = \frac{QC_0t_{\text{sat}}}{1000} \quad (9)$$

Onde:

t_{sat} (min) = tempo para que o leito seja saturado

q_{total} (mg) = quantidade total de adsorvato recuperado na coluna

C_0 (mg L⁻¹) = concentração inicial de adsorvato

Q (mL min⁻¹) = vazão de alimentação da coluna

O tempo equivalente à capacidade total do leito (t_{sat}), é definido pela EQUAÇÃO 10.

$$t_{\text{sat}} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

Onde C é a concentração do adsorvato na saída do leito (mg L⁻¹).

As curvas de ruptura obtidas para os experimentos apresentados na Tabela 6 foram avaliadas através dos seguintes parâmetros:

A massa total de adsorbato alimentada na coluna pode ser obtida por meio da Equação 11.

$$m_{\text{total}} = C_0Qt_{\text{sat}} \quad (11)$$

Onde:

C_0 (mg L⁻¹) = concentração inicial de MeP

Q (mg min⁻¹) = vazão de alimentação da coluna

t_{sat} (min) = tempo para que o leito seja saturado

O desempenho da coluna, P (%), e a capacidade do leito de adsorvente, Q_{leito} (mg L⁻¹), podem ser obtidos pelas EQUAÇÕES 12 e 13, respectivamente.

$$P(\%) = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \quad (12)$$

$$Q_{\text{leito}} = \frac{q_{\text{total}}}{m} \quad (13)$$

Onde m (g) representa a massa de carvão ativado presente no leito

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos de adsorção do metilparabeno foram realizados em batelada e em coluna de leito fixo no laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Adsorvato

O adsorvato metilparabeno foi adquirido da Sigma[®] Aldrich, com porcentagem de pureza mínimo de 99 %. A TABELA 4 apresenta a ficha de informações do produto.

TABELA 4 – FICHA DE INFORMAÇÕES DO METILPARABENO

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	
Nome Químico/genérico:	Metilparabeno
INCI:	METHYLPARABEN
Nº CAS:	99-76-3
Sinônimo:	Metil-P-Hidroxi Benzoato
Concentração:	Mínimo 99,0 %
Fórmula química:	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$
Ponto de ebulição:	270° - 280 °C
Ponto de fusão:	131 °C
Limite de explosividade:	Temperatura de autoignição: > 600 °C
Densidade:	Gravidade específica: 1,12 g/cm ³
Solubilidade:	2,5 g/L a 25 °C.
Massa molar	152,15 g/mol

FONTE: SONI et al. (2002)

3.1.2 Adsorvente

A Tabela 5 apresenta os adsorventes avaliados neste trabalho

TABELA 5 – CARVÕES COMERCIAIS AVALIADOS

Amostra	Fabricante	Matéria Prima	Mesh	Granulometria (mm)	Forma
1	Carbomafra® C117	Vegetal	8x30	2,38 a 0,59	Granular
2	Carbomafra® C119	Vegetal	12x25	1,68 a 0,71	Granular
3	Carbomafra® C119	Vegetal	20x50	0,84 a 0,29	Granular
4	Calgon® F-200	Carvão Betuminoso	12x40	1,68 a 0,42	Granular
5	Calgon® CPG	Carvão Betuminoso	20x50	0,84 a 0,29	Granular
6	Alpha Carbo®	Carvão Betuminoso	20x60	0,84 a 0,25	Pó
7	Resina catiônica IR-120	Base de poliestireno		0,60 a 0,80	Partículas esféricas
8	Resina aniônica 4600 CI	Base de poliestireno		0,60 a 0,80	Partículas esféricas

FONTE: O autor (2017).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Metodologia analítica para a quantificação do metilparabeno

A quantificação do metilparabeno foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para a determinação de MeP foram feitas duas curvas analíticas, a primeira para a faixa de concentração de 0,1 mg L⁻¹ a 30,0 mg L⁻¹ e a segunda de 30,0 mg L⁻¹ a 120,0 mg L⁻¹. Posteriormente as amostras de cada curva foram colocadas em tubos de ensaio RAM TM (mm fio 9), para a análise em HPLC.

Para quantificar as áreas dos picos de cada concentração foi utilizado o cromatógrafo Agilent Technologies® modelo 1200 series (Santa Clara, USA), equipado com detector de arranjo de diodo e coluna Eclipse ZORBAX (XDB-C18, 4.6 × 150 mm, 5 µm) no Laboratório de Pesquisa Experimental I do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ.

A fase móvel consistiu em 15 % de metanol, 27 % de acetonitrila e 58 % de água ultrapura, com sistema isocrático de fluxo 0,8 mL min⁻¹ e volume de injeção de

20 μL . (DONÁ, 2017). O comprimento de onda foi monitorado a 254 nm. Os ensaios foram feitos em triplicata.

3.2.2 Escolha do adsorvente e avaliação do efeito do pH

Para os ensaios da escolha do adsorvente e avaliação do efeito do pH, preparou-se separadamente soluções de MeP com pH 3, 6 e 9 e concentração inicial de 50 mg L^{-1} . O pH foi ajustado utilizando-se soluções de NaOH 1 mol L^{-1} e HCl 1 mol L^{-1} . Posteriormente, adicionou-se em frascos Erlenmeyer 30 mL de cada uma destas soluções contendo uma massa de $0,300 \pm 0,001$ g de carvão ativado. Após isso, colocou-se os Erlenmeyer em incubadora *shaker* com controle de temperatura e agitação da marca Tecnal (modelo TE-421) a $25 \pm 0,2$ °C e 150 rpm durante 48 horas, de forma a garantir tempo suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Após agitação e tempo de contato das amostras, a solução foi filtrada com filtro quantitativo da marca J. Prolab para separar a fase sólida da fase líquida e em seguida a solução foi novamente filtrada em unidades filtrantes descartáveis para seringa Chromafil O-45/15 MS e colocadas em tubos de ensaio RAM TM (mm fio 9). A quantidade não adsorvida da solução de MeP e a solução padrão foram quantificadas por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

A quantidade adsorvida (q_e), em mg g^{-1} , foi determinada por balanço de massa conforme a EQUAÇÃO 1.

3.2.3 Determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}) do adsorvente

Para a determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}) do adsorvente, foi utilizada a metodologia de Khan e Sarwar (2007). Foi preparada uma solução de concentração 0,01 M NaCl e, então, foi aquecida para remoção de gases dissolvidos. O pH dessa solução foi ajustado para valores de 2,0 a 12,0 utilizando HCl 0,1 mol L^{-1} ou KOH 0,1 mol L^{-1} em pequenas quantidades. O experimento foi realizado em triplicata em Erlenmeyers contendo adsorvente (0,025 g) em 30 ml da solução com pH ajustado. O sistema foi mantido em agitação constante de 150 rpm em incubadora

a 25 °C por 24 h. Após este intervalo de tempo o pH final foi medido e plotado com o pH inicial. O pH no qual a curva cruza o $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ é o pH_{pzc} .

3.2.4 Avaliação do efeito da massa de adsorvente

Os ensaios foram realizados a 25 °C ($\pm 0,2$ °C), a quantidade de carvão ativado estudado foi de 0,025 g, 0,100 g e 0,300 g, em 30 mL de solução com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ de MeP. O experimento foi realizado na condição do pH natural da solução. As amostras foram deixadas em incubadora *shaker* com agitação de 150 rpm durante 360 min (6 h). Após esse período as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo e a quantificação do MeP remanescente foi determinada por meio de HPLC. O teste foi realizado em triplicata e a quantidade de MeP foi calculada pela EQUAÇÃO 1.

3.2.5 Isotermas de Adsorção

Os experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção do MeP foram realizados a $25 \pm 0,2$ °C. Alíquotas de 30 mL de soluções de metilparabeno com concentrações na faixa de 100 mg L⁻¹ a 2000 mg L⁻¹ foram mantidas sob agitação constante de 150 rpm com o adsorvente ($0,3000 \pm 0,0004$ g) durante 24 horas. Após adsorção, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo e o metilparabeno remanescente foi quantificado (q_{eq}), em mg g⁻¹, conforme a EQUAÇÃO 2.

Os modelos de Langmuir (EQUAÇÃO 4) e Freundlich (EQUAÇÃO 6) foram ajustados aos experimentais com auxílio do *software* Origin 8.5.

3.2.6 Cinética de Adsorção

Para a modelagem da cinética, alíquotas de 30 mL de uma solução de 100 mg L⁻¹ de MeP foram adicionados em frascos Erlenmeyer contendo uma massa de $0,0250 \pm 0,0001$ g de carvão ativado, em pH natural da solução. Após isso, colocou-se os Erlenmeyer na incubadora *shaker* com controle de temperatura e agitação a $25 \pm 0,2$ °C e 150 rpm durante 30 horas.

Após decorrido o tempo de contato pré-estabelecido, as amostras foram filtradas em papel de filtro qualitativo e a quantificação do MeP remanescente foi determinada por meio de HPLC. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira (EQUAÇÃO 7) e pseudo-segunda ordem (EQUAÇÃO 8) foram ajustados aos dados experimentais com auxílio do *software* Origin 8.5.

3.2.7 Adsorção em Leito Fixo

O processo de adsorção foi realizado em coluna de vidro encamisada, com diâmetro interno de 9,2 mm e fluxo ascendente para limitar o aumento da perda de carga resultante do acúmulo de sólidos em suspensão no interior e na superfície do leito (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003). A temperatura do leito foi mantida a 25 °C por meio de um banho ultratermostato criostato (Visomes Plus Mod. V550) através do encamisamento do leito e a temperatura de saída da solução foi monitorada por um termômetro (Incoterm). Para que a solução de MeP pudesse ser transferida para a coluna, foi utilizada uma bomba peristáltica da marca Masterflex® L/S Digital Drive.

Foram avaliadas a influência da concentração inicial em (30 e 100 mg L⁻¹), a vazão da alimentação (3 e 11 mL min⁻¹) e a altura do leito de adsorção (3 cm correspondente a 1 g e 10 cm correspondente a 3 g de carvão). Para a construção das curvas de ruptura, a coleta das amostras foi feita manualmente nas primeiras horas para então ser feito por meio de um coletor de frações (Gilson FC203B Fraction) até o tempo em que o processo de adsorção chega-se aos 4320 minutos (72 horas). A concentração do ponto de ruptura foi definida como $C/C_0 = 0,05$. A concentração de MeP remanescente coletada na saída da coluna foi obtida mediante leitura em HPLC.

3.2.7.1 Análise da ruptura do leito

A análise da ruptura do leito foi realizada por meio de um planejamento fatorial 2³, para verificar efeitos das variáveis operacionais no comportamento do leito. O planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de mais de uma variável em um processo. As variáveis estudadas foram: concentração de alimentação; massa de adsorvente e vazão de alimentação. Para realizar este estudo,

foi feito um delineamento fatorial de 2^3 com 3 repetições do ponto central, seguido a metodologia descrita por Rodriguez e Lema (2009).

A Tabela 6 apresenta os dados utilizados para realizar os ensaios de obtenção das curvas de ruptura.

TABELA 6 – PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 COM TRIPLICATA DO PONTO CENTRAL, PARA ADSORÇÃO DE METILPARABENO EM COLUNA DE LEITO FIXO

VARIÁVEL				NÍVEL (-)	NÍVEL (0)	NÍVEL (+)
Concentração inicial, C_o (mg L ⁻¹)				30	65	100
Massa de adsorvente, Z (cm)				3	6,5	10
Vazão de alimentação, Q (mL min ⁻¹)				3	7	11
ANÁLISE	VARIÁVEIS			C_o (mg L ⁻¹)	Z (cm)	Q (mL min ⁻¹)
1	-	-	-	30	3	3
2	+	-	-	100	3	3
3	-	+	-	30	10	3
4	+	+	-	100	10	3
5	-	-	+	30	3	11
6	+	-	+	100	3	11
7	-	+	+	30	10	11
8	+	+	+	100	10	11
9	0	0	0	65	6,5	7
10	0	0	0	65	6,5	7
11	0	0	0	65	6,5	7

FONTE: O autor (2017)

Para estimar os efeitos destas variáveis, os cálculos das respostas q_{leito} , q_{total} e P (%) foram feitos entre $t = 0$ e $t =$ tempo de ruptura ($C/C_o = 0,05$). Para determinar o tempo no qual o leito atingia a concentração de ruptura, foi utilizado interpolação polinomial cúbica através do *software* Matlab.

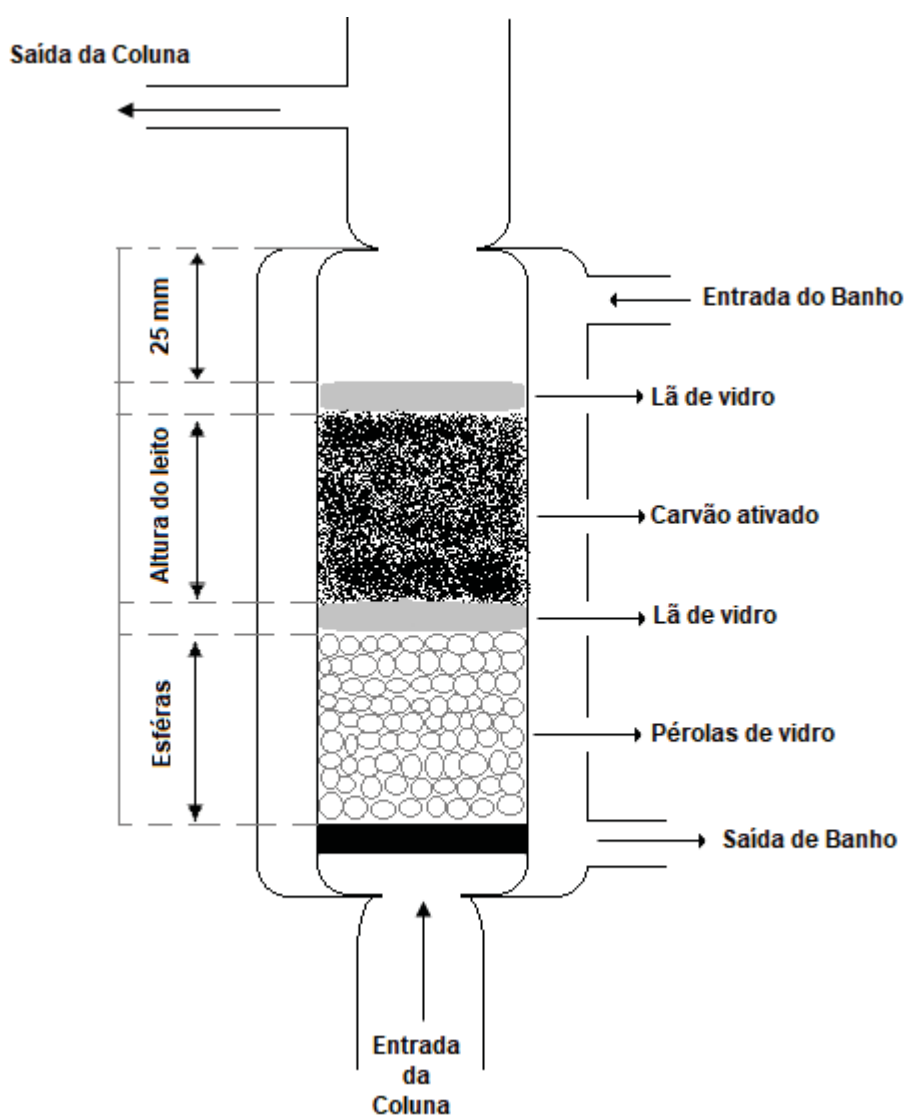
3.2.7.2 Empacotamento da Coluna

A principal etapa da coluna de leito fixo é o empacotamento, o qual, entre outros fatores definirá a eficiência da separação. O empacotamento da coluna foi realizado seguindo a metodologia descrita por Canteli et al. (2014). Na base da coluna,

foram colocadas uma quantidade aproximada de 2 g de esferas de vidro, com diâmetro de 3 mm, com o objetivo de distribuir o fluxo de maneira uniforme no leito. Seguidamente, colocou-se uma camada de lã de vidro de aproximadamente 0,5 cm de espessura, que serviu como suporte para o carvão. O carvão ativado foi adicionado ao leito sendo alimentado com água Milli-Q por aproximadamente 1 hora na vazão de 3 ml min^{-1} , para a remoção de bolhas de ar presentes no leito.

O último elemento foi uma camada de lã de vidro de 0,5 cm de espessura sob o carvão ativado para evitar a fluidização do carvão ativado durante os experimentos. A FIGURA 7 apresenta o esquema da coluna empacotada.

FIGURA 7 – ESQUEMA DA COLUNA EMPACOTADA



FONTE: O autor (2017)

3.2.7.3 Porosidade do Leito

Em um leito poroso existem espaços vazios (zonas sem partículas). A porosidade (ε) é definida como a razão entre o volume do leito que não está ocupado com material sólido e o volume total do leito:

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_L} \quad (14)$$

onde:

ε = porosidade (adimensional)

V_v (mL) = volume vazio

V_L (mL) = volume total do leito

Para obter o volume de vazios (V_v) se determina a massa de água destilada referente ao adsorvente presente no leito fixo e a densidade da água (EQUAÇÃO 15).

$$V_L = \frac{m_{\text{água}}}{\rho_{\text{água}}} \quad (15)$$

Onde:

$m_{\text{água}}$ (g) = é a massa de água que ocupa a área do adsorvente presente no leito

ρ (g mL⁻¹) = densidade da água

O volume do leito foi determinado por meio da EQUAÇÃO 16.

$$V_L = \frac{\pi D^2}{4} \times Z \quad (16)$$

Onde:

D (cm) = diâmetro interno da coluna

Z (cm) = altura do leito

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 QUANTIFICAÇÃO DO METILPARABENO

A concentração do MeP foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), foram feitas duas curvas analíticas: a FIGURA 8 apresenta uma curva analítica com pontos de baixas concentrações (de 0,1 mg L⁻¹ a 30,0 mg L⁻¹) e a FIGURA 9 apresenta a curva analítica com pontos de altas concentrações (de 30,0 mg L⁻¹ a 120,0 mg L⁻¹). Os cromatogramas estão dispostos no Apêndice I.

FIGURA 8 – CURVA ANALITICA PARA A DETERMINAÇÃO DE METILPARABENO CORRESPONDENTE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,1 A 30,0 MG L⁻¹ DE METILPARABENO

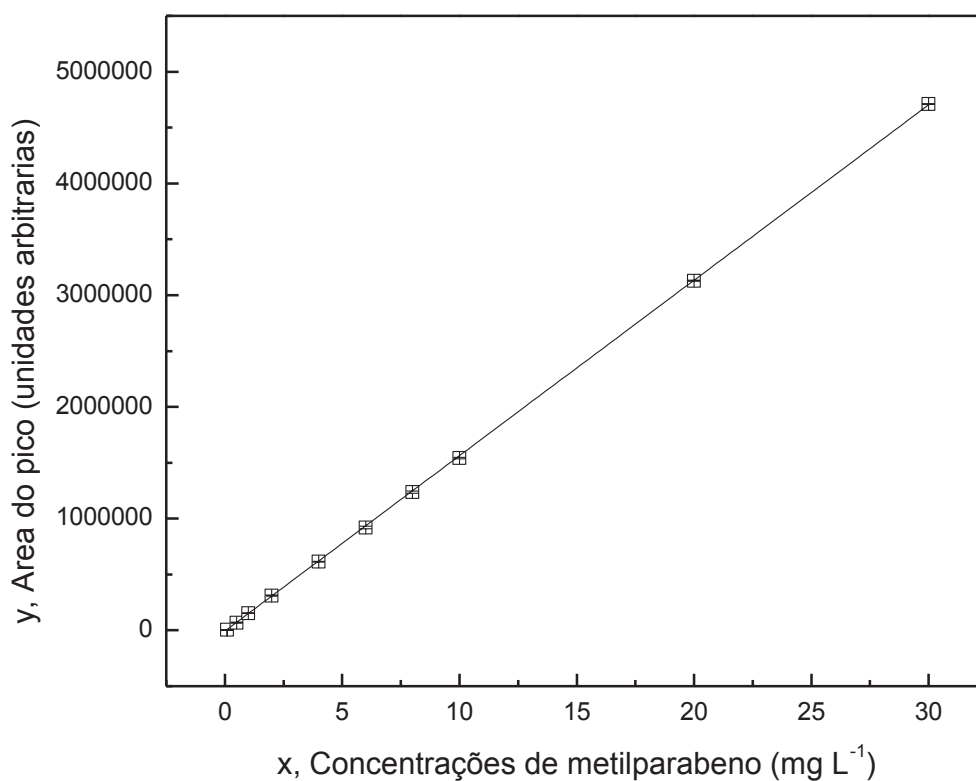
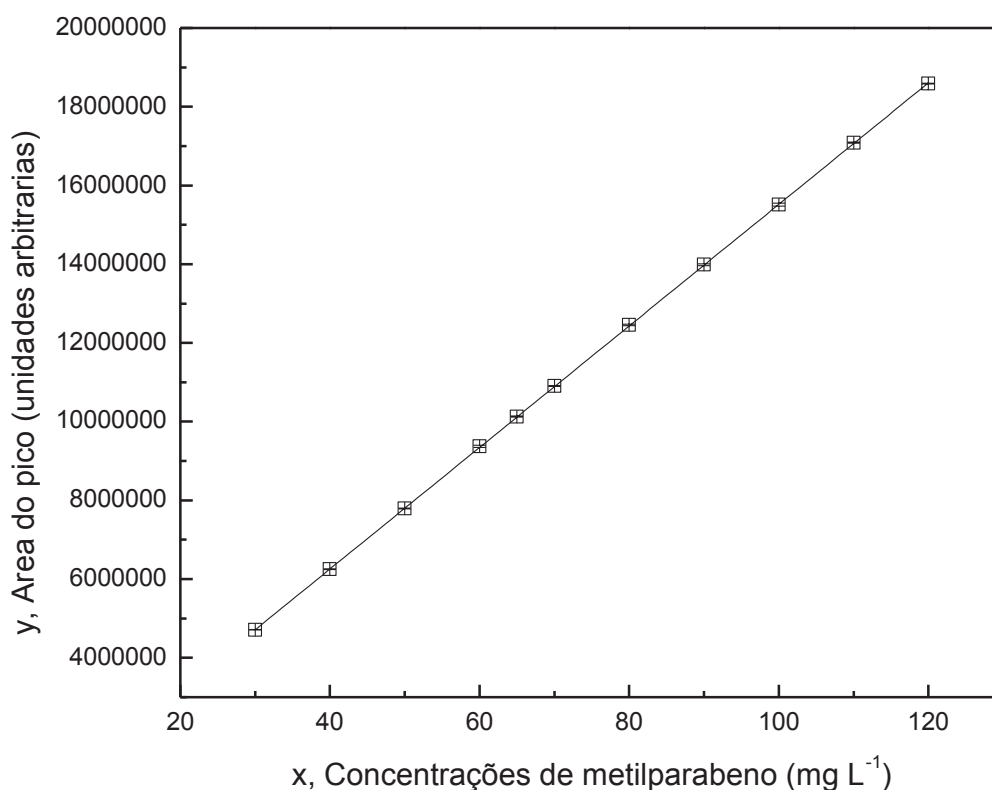


FIGURA 9 – CURVA ANALITICA PARA A DETERMINAÇÃO DE METILPARABENO CORRESPONDENTE A FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 30,0 A 120,0 MG L⁻¹ DE METILPARABENO



A calibração foi realizada com as áreas dos picos e as concentrações conhecidas de MeP. A curva analítica foi preparada colocando os dados em forma de gráfico mediante a relação linear utilizada no método dos mínimos quadrados, mostrada nas FIGURAS 8 e 9. A TABELA 7 apresenta os parâmetros obtidos por meio da regressão linear:

TABELA 7 – RESULTADOS OBTIDOS A PARTIR DE REGRESSÃO LINEAR PARA A CURVA ANALÍTICA DE BAIXAS CONCENTRAÇÕES (DE 0,1 MG L⁻¹ A 30,0 MG L⁻¹) E ALTAS CONCENTRAÇÕES (DE 30,0 MG L⁻¹ A 120,0 MG L⁻¹)

CURVA	a	Erro (a)	b	Erro (b)	R ²
0,1 a 30,0 mg L ⁻¹	-6630,32	2098,65	157014,10	255,57	0,999
30,0 a 120,0 mg L ⁻¹	80641,42	7639,89	154386,33	129,51	0,999

A equação da reta obtida foi $y = -6630,32 + 157014,10x$ para concentrações baixas e $y = 80641,42 + 154386,33x$ para concentrações altas e um coeficiente de

correlação (R^2) igual a 0,9999 (TABELA 7). Onde x é a concentração do analito na matriz e y a área do pico.

4.2 ESCOLHA DO ADSORVENTE

Para determinar o adsorvente com melhor eficiência de remoção do MeP, realizou-se uma série de ensaios onde foram testados: seis amostras de carvões ativados com granulometrias e matérias-primas diferentes; duas resinas (catiônica e aniônica) e o pH do meio aquoso (3, 6 e 9).

A Análise de Variância (ANOVA) de dois fatores (TABELA 8) foi utilizada para avaliar o comportamento dos adsorventes.

TABELA 8 – VALORES OBTIDOS PELA ANOVA PARA A ESCOLHA DO ADSORVENTE

	SQ	GL	MQ	F	p
Entre grupos	474,86	23	20,65	677,15	< 0,001
Dentro dos grupos	1,46	48	0,030		
Total	476,32				

SQ: Soma dos quadrados; GL: graus de liberdade; MQ: média dos quadrados; F: Fator, p: Probabilidade

Tomando como base a Tabela 8, pode-se concluir que existem adsorventes que promoveram resultados significativamente diferentes ao avaliar o valor $p < 0,001$ (menor que o nível de significância estabelecido de 0,05). A ANOVA mostra apenas que existem diferenças significativas entre as médias, mas não informa se todas as médias são diferentes entre si, ou quais são diferentes. Para verificar quais amostras são diferentes analisou-se a quantidade de remoção do MeP entre os adsorventes (Tabela 9).

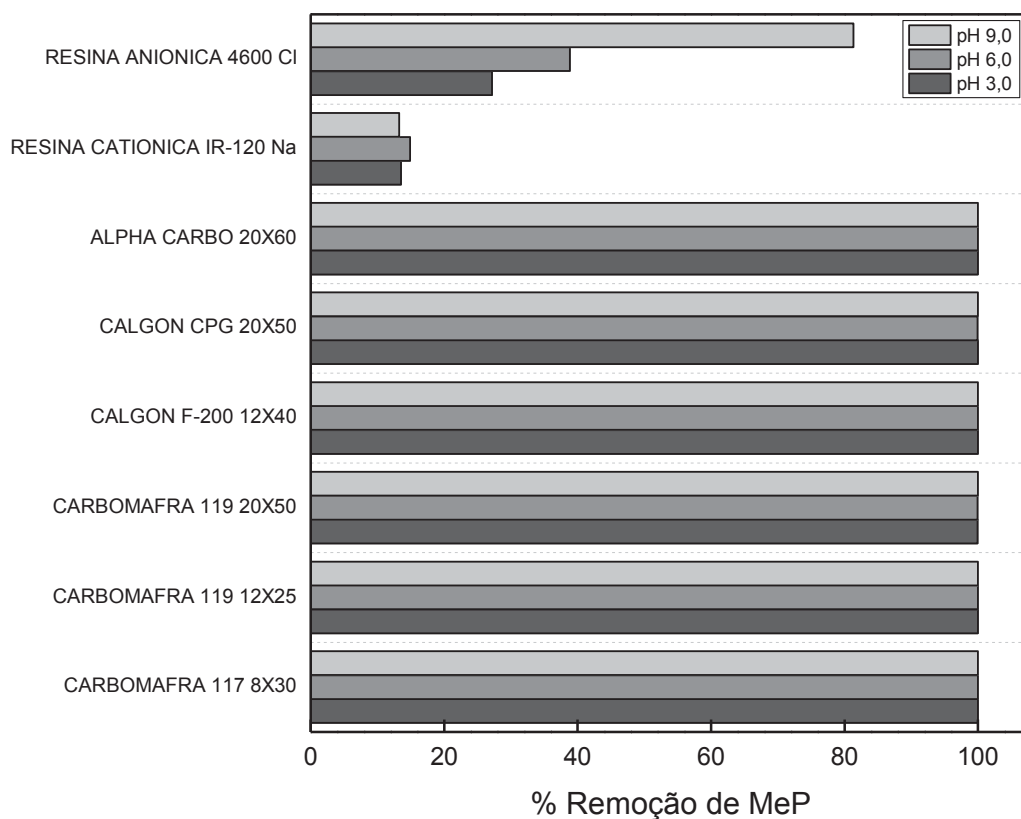
TABELA 9 – QUANTIDADE DE METILPARABENO ADSORVIDO POR GRAMA DE ADSORVENTE (C_0 : 50 MG L⁻¹), EM SOLUÇÃO AQUOSA COM PH 3, 6 E 9

Adsorvente	pH 3	pH 6	pH 9
	q_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
CARBOMAFRA 117 8x30	7,08 ± 0,01 ^{Ca}	7,03 ± 0,03 ^{Ba}	7,11 ± 0,01 ^{Ba}
CARBOMAFRA 119 12x25	7,06 ± 0,06 ^{Ca}	7,11 ± 0,02 ^{Ba}	7,08 ± 0,02 ^{Ba}
CALGON F-200 12x40	7,06 ± 0,03 ^{Ca}	7,07 ± 0,03 ^{Ba}	7,07 ± 0,01 ^{Ba}
CALGON CPG 20x50	7,09 ± 0,02 ^{Ca}	7,07 ± 0,03 ^{Ba}	7,08 ± 0,03 ^{Ba}
ALPHA CARBO 20x60	7,10 ± 0,01 ^{Ca}	7,11 ± 0,01 ^{Ba}	7,11 ± 0,01 ^{Ba}
CARBOMAFRA 119 20x50	7,08 ± 0,01 ^{Ca}	7,10 ± 0,01 ^{Ba}	7,07 ± 0,03 ^{Ba}
RESINA CATIÔNICA IR-120 Na	2,74 ± 0,63 ^{Aa}	3,16 ± 0,01 ^{Aa}	2,94 ± 0,24 ^{Aa}
RESINA ANIÔNICA 4600 CI	5,68 ± 0,41 ^{Ba}	8,58 ± 0,28 ^{Cb}	17,23 ± 0,15 ^{Cc}

LEGENDA: As quantidades de metilparabeno adsorvido em mg/g, são médias ± desvio padrão (n = 3). Mesmas letras maiúsculas na coluna (comparação entre adsorventes para cada pH) não diferem estatisticamente de acordo com teste de Tukey HSD ($p > 0,05$). Mesmas letras minúsculas na linha (comparação entre pH para cada adsorvente) não diferem estatisticamente de acordo com teste de Tukey HSD ($p > 0,05$).

Como pode ser observado na Tabela 9, a influência do pH não foi significativa (95 % de confiança) para os carvões ativados, sendo este comportamento semelhante aos seis carvões analisados. Mas para as resinas, especialmente para a aniônica, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do pH. O mesmo não é observado para a resina catiônica que obteve o menor desempenho entre todos os adsorventes. O Teste de Tukey confirmou que a concentração remanescente, nos seis carvões ativados e para a resina catiônica (a, letra minúscula na linha), não diferem estatisticamente entre o pH e sim para a resina aniônica que variou de 5,68 mg g⁻¹ até 17,23 mg g⁻¹.

FIGURA 10 – INFLUÊNCIA DO PH NA REMOÇÃO DO METILPARABENO



FONTE: O autor (2017)

Na FIGURA 10, no eixo horizontal observamos o percentual de remoção do MeP e no eixo vertical os diferentes adsorventes avaliados, a resina catiônica atingiu um percentual de remoção de até 15 %, o desempenho da resina aniônica foi melhor em meio básico, até 81 %, e os 6 carvões ativados atingiram um percentual de remoção de 100 % na faixa de pH acida até alcalina, mostrando estabilidade de adsorção.

O carvão ativado apresentou eficiência superior às resinas, dessa forma, devido à capacidade de adsorção do carvão e à sua estabilidade no meio aquoso, foi considerado eficaz para o estudo de remoção do MeP. Observando as características dos carvões analisados o carvão ativado CARBOMAFRA 119 20x50 foi escolhido para os estudos subsequentes da adsorção do metilparabeno. A escolha do pH da solução para as análises posteriores foi o pH natural da solução ($6,9 \pm 0,2$).

4.2.1 Especificações do carvão ativado Carbomafra 119 20x50

De acordo com o fabricante Carbomafra (2018), o adsorvente CARBOMAFRA 119, é um carvão ativado granulado de origem vegetal (casca de coco) e de fabricação nacional. Possui elevada dureza necessária para evitar perdas excessivas devido à fricção e manuseio; alta área superficial, e entre suas aplicações está o tratamento de efluentes. Os parâmetros texturais do carvão ativado são apresentados na TABELA 10:

TABELA 10 – PARÂMETROS TEXTURAIS DO CARVÃO CARBOMAFRA 119

PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO		CARBOMAFRA C119
Área Superficial	Área BET	772 m ² g ⁻¹
	Área microporo	735 m ² g ⁻¹
	Área mesoporo	37 m ² g ⁻¹
Tamanho do Poro	Tamanho médio do poro	22,1 Å
Volume do Poro	Volume médio do microporo	0,371 cm ³ g ⁻¹

FONTE: ZUIM ET AL. (2011)

A Tabela 10 apresenta a elevada área superficial BET do carvão ativado Carbomafra 119. Este carvão é classificado como microporoso, por apresentar poros com diâmetro menor que 20 Å (95,1 % da área superficial dos poros) (ZUIM ET AL., 2011).

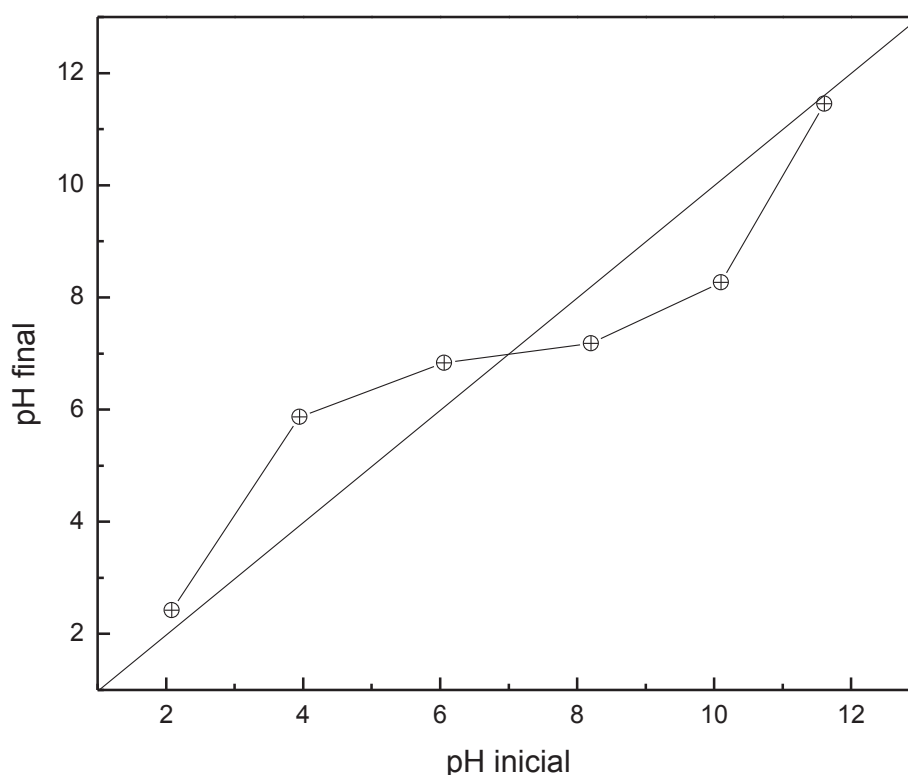
4.2.2 Ponto de carga zero (pH_{PZC})

O ponto de carga zero é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície. Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PZC} do material sólido a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto que se o pH da solução for maior do que o pH_{PZC} do material sólido a superfície deste ficará carregada negativamente. É importante avaliar este parâmetro porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira eficiente ou não. (SILVA et al., 2010).

A FIGURA 11 apresenta a relação entre pH inicial e final das soluções. O pH_{PZC} foi calculado a partir da interpolação dos pontos que se apresentaram

constantes. A partir disso chegou-se a um valor de pH_{PZC} de aproximadamente 7,0 para o carvão Carbomafra 119. Nesse caso pode-se assegurar que para uma faixa de pH até esse valor a superfície do carvão encontra-se positivamente carregada. Para o caso de adsorção de metilparabeno a carga superficial do carvão não era de muita influência no processo, tendo em vista que o pK_a do composto gira em torno de 8,27. Nesse sentido como não foi trabalhado com pH básicos o metilparabeno encontrava-se em sua maior parte na forma molecular (e não iônica) de modo que a sua adsorção não foi influenciada pela carga superficial.

FIGURA 11 – PONTO DE CARGA ZERO DO CARVÃO CARBOMAFRA 119



FONTE: O autor (2017)

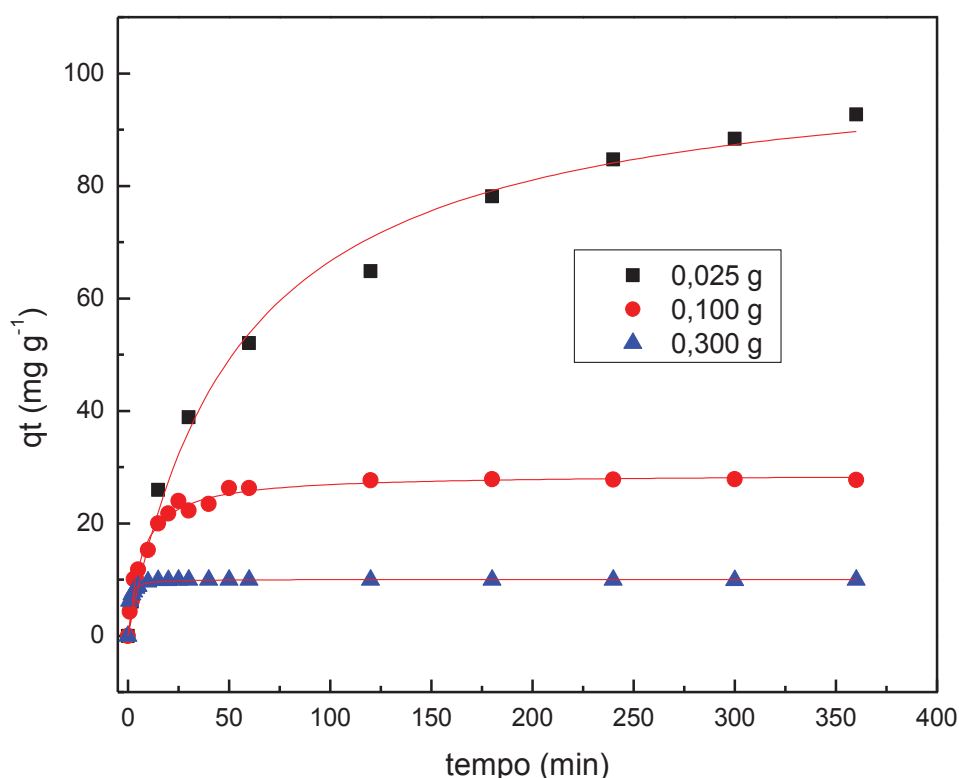
4.2.3 Efeito da massa de adsorvente

O estudo do efeito da massa de adsorvente serve para analisar a eficácia do adsorvente e a capacidade do metilparabeno a ser adsorvido com uma quantidade mínima. (SALLEH et al., 2011). Os ensaios foram realizados a 25 °C ($\pm 0,2$ °C), a quantidade de carvão ativado estudado foi de 0,025 g, 0,100 g e 0,300 g, em 30 mL

de solução a 100 ppm de MeP. Como resultado dos estudos anteriores o pH utilizado foi o natural da solução e o tempo de residência de 360 min.

O aumento da dosagem de adsorvente de 0,025 g a 0,300 g resultou na diminuição da quantidade total de MeP por grama de adsorvente de 92,71 mg g⁻¹ a 9,92 mg g⁻¹, respectivamente. A FIGURA 12 apresenta o comportamento com a mudança na quantidade de adsorvente.

FIGURA 12 – ADSORÇÃO DO METILPARABENO EM DIFERENTES QUANTIDADES DE CARVÃO ATIVADO



FONTE: O autor (2017)

Verificou-se que o comportamento da porcentagem de remoção de MeP exibe uma tendência de aumento com o aumento da concentração do carvão, de 85,02 % para 100 % quando a dose de adsorvente aumento entre 0,025 g a 0,300 g (TABELA 11). Na relação de concentração adsorvato/adsorvente, onde tem altas concentrações de adsorvente com respeito ao adsorvato ocorre uma adsorção muito rápida na superfície do carvão que proporciona uma menor concentração do MeP na solução. Isso ocorre, devido ao aumento dos sítios disponíveis com o incremento da dose do adsorvente.

TABELA 11 – PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DO METILPARABENO COM DIFERENTES QUANTIDADES DE CARVÃO ATIVADO

tempo (min)	0,025 g carvão (%)	0,100 g carvão (%)	0,300 g carvão (%)
1	4,48	15,55	62,17
2	5,63	22,06	73,81
3	7,02	36,06	78,84
4	8,42	36,96	85,33
5	9,81	42,16	88,56
10	16,76	55,07	97,03
15	23,71	71,73	99,62
20	27,64	78,55	99,73
25	31,57	86,06	99,91
30	35,49	80,06	99,94
40	39,62	84,78	99,95
50	43,74	94,14	99,95
60	47,87	94,79	99,98
120	60,36	99,62	99,98
180	72,76	99,77	100,00
240	77,65	99,70	99,98
300	82,29	99,86	99,92
360	85,02	99,91	100,00

FONTE: O autor (2017)

Devido à limitação da técnica analítica os ensaios de isoterma de adsorção serão realizados utilizando 0,025g de carvão ativado.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO METILPARABENO

As capacidades de adsorção e as características do metilparabeno sobre o carvão ativado foram analisadas por meio das isotermas de adsorção, sendo que os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. As isotermas de equilíbrio de adsorção do MeP sobre o adsorvente Carbomafra 119 são mostradas na FIGURA 13 e os parâmetros isotérmicos estão resumidos na TABELA 12.

O coeficiente de correlação mais elevado ($R_2^2 = 0,97$) correspondente a isoterma de Freundlich comparando ao modelo de Langmuir ($R_1^2 = 0,90$) indica que a adsorção de MeP no carvão ativado é melhor representada pela isoterma de

Freundlich. Nesta isoterma, o parâmetro n é o fator de heterogeneidade que indica quão favorável é o processo de adsorção, ou seja, quanto mais próximo de zero estiver o valor de $1/n$ mais energeticamente heterogênea é a superfície do adsorvente (Wu et al. 2014). No presente trabalho, o valor de $1/n$ é de 0,18 constatando o comportamento favorável do processo.

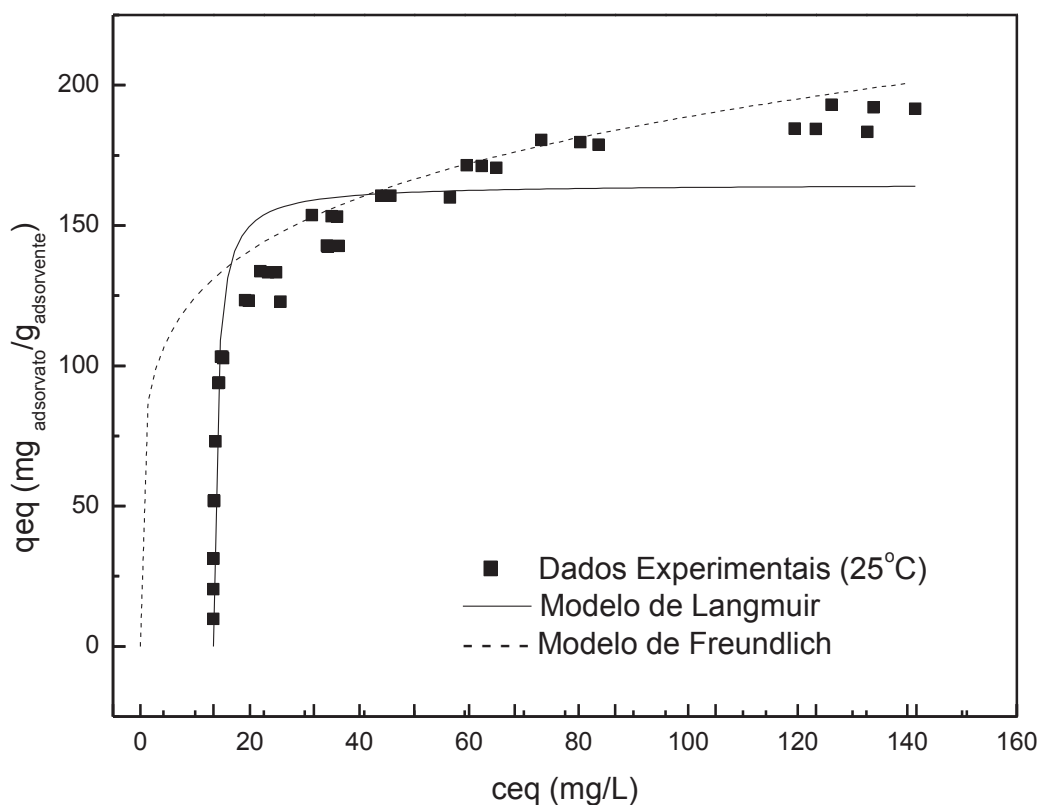
TABELA 12 – CONSTANTES DOS MODELOS ISOTÉRMICOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA A ADSORÇÃO DE METILPARABENO SOBRE CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA 119

Isoterma	Parâmetro	Dados
Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	$164,78 \pm 3,93$
	K_L (L mg^{-1})	$1,39 \pm 0,24$
	R_1^2	0,90
Freundlich	K_F ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	$81,96 \pm 1,99$
	n	$5,52 \pm 0,19$
	R_2^2	0,97

FONTE: O autor (2017)

A capacidade máxima do adsorvente, obtida experimentalmente, foi de $192,12 \pm 0,74 \text{ mg g}^{-1}$ e a concentração de equilíbrio na saturação de $131,46 \pm 8,33 \text{ mg L}^{-1}$, comparando com a capacidade máxima obtida pelo modelo de Langmuir que foi $164,78 \pm 3,93 \text{ mg g}^{-1}$ (TABELA 12), observa-se uma discrepância significativa o que pode explicar o baixo ajuste da isoterma de Langmuir, obtendo um fator de correlação (R^2) igual a 0,90.

FIGURA 13 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE METILPARABENO EM CARVÃO ATIVADO



FONTE: O autor (2017)

Segundo Giles et al. (1960), a isoterma apresenta uma alta afinidade e é de tipo H, em que o soluto tem uma afinidade tão alta que em soluções diluídas é completamente adsorvido, ou pelo menos não há quantidade mensurável que permaneça em solução, a parte inicial da isoterma é, portanto, vertical.

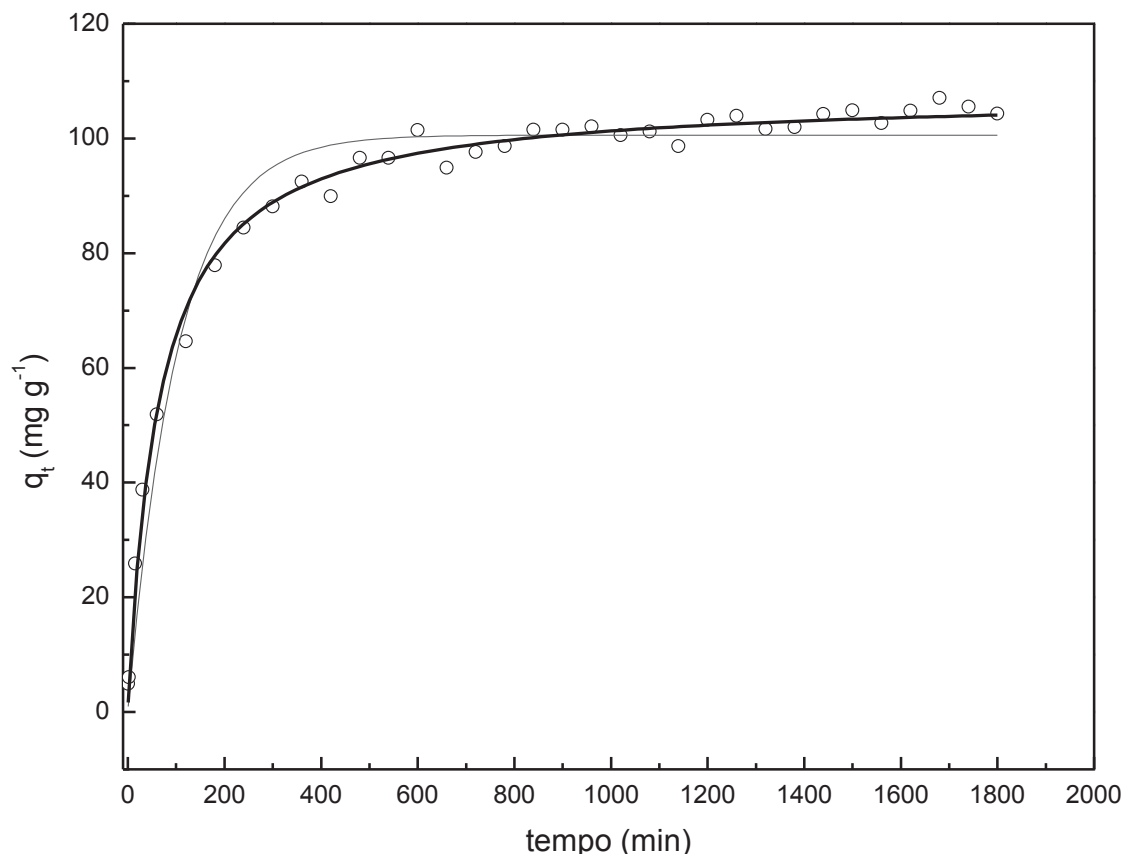
A isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, conseqüentemente não assume a capacidade de monocamada. (DE CARVALHO et al., 2010). Neste sentido, provavelmente ocorre a formação de mais de uma camada adsorvida de MeP no carvão ativado.

4.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO METILPARABENO

4.4.1 Modelagem Cinética

A modelagem cinética foi avaliada a 25 °C, com 0,025 g de carvão ativado em uma solução com 100 mg L⁻¹ de MeP por 30 horas. Foram utilizados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Por meio dos resultados apresentados na FIGURA 14 e na TABELA 13 é possível observar os parâmetros e os coeficientes de regressão dos modelos.

FIGURA 14 – MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA ADSORÇÃO DE METILPARABENO A 25°C COM CARVÃO ATIVADO CARBOMAFRA 119.



FONTE: O autor (2017)

A TABELA 13 apresenta os coeficientes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais. É possível dizer que a cinética de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor no estudo de adsorção do metilparabeno, apresentando um coeficiente de correlação elevado, igual a 0,993. O

modelo cinético de pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato.

TABELA 13 – PARÂMETROS AJUSTADOS AOS MODELOS CINÉTICOS

Modelos	Parâmetros	
Pseudo-Primeira Ordem	q_e (mg g ⁻¹) experimental	106,06 ± 1,38
	q_e (mg g ⁻¹) calculado	100,59 ± 1,07
	K_1 (min ⁻¹)	0,01 ± 7,8.10 ⁻⁴
	R^2	0,97
Pseudo-Segunda Ordem	q_e (mg g ⁻¹) experimental	106,06 ± 1,38
	q_e (mg g ⁻¹) calculado	107,76 ± 0,69
	K_2 (g (mg min ⁻¹))	1,45 ± 8,2.10 ⁻⁶
	R^2	0,99

FONTE: O autor (2017)

Observa-se que 50 % do metilparabeno ocorre até 70 min. No entanto, um equilíbrio efetivo foi alcançado apenas após 840 minutos. Isso poderia sugerir que a difusão intrapartículas é o fator limitante nesta última parcela do processo. Wu et al. (2014) relata em seu trabalho que, no caso de duas etapas cinéticas, o primeiro passo de adsorção foi mais rápido do que o segundo e a taxa de adsorção é controlada por uma adsorção instantânea na superfície externa do adsorvente. A adsorção na segunda etapa ocorre lentamente como resultado da limitação pela difusão intrapartícula. Na maioria dos sistemas, a primeira etapa da adsorção ocorre em tempos inferiores a 1 hora, independente da concentração inicial.

4.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Para os estudos de coluna em leito fixo, as curvas de ruptura foram estudadas em diferentes condições operacionais: de altura do leito, vazão de alimentação e concentração inicial do adsorvato obtendo como resposta a quantidade total de MeP recuperada na coluna (q_{total}), a capacidade do leito (Q_{leito}) e o desempenho da coluna (P). A porosidade do leito foi estimada, sendo que é importante salientar que quanto

maior a porosidade do leito, maior será o volume de vazios e menor o número de sítios adsorventes.

4.5.1 Porosidade do leito

A partir da EQUAÇÃO 14 foram encontrados os valores da porosidade, como indica a TABELA 14.

TABELA 14 – POROSIDADE DO LEITO

V_{leito} (mL)	V_{vazios} (mL)	ϵ
	1,03	0,24
4,32	0,67	0,16
	0,99	0,23
Média	0,99	0,21

FONTE: O autor (2017)

Como pode ser observado, a porosidade média do leito de adsorção encontrada foi de 0,21. É importante observar que quanto menor for a porosidade do leito mais sítios adsorventes estarão disponíveis e possivelmente melhor será a remoção do adsorvato.

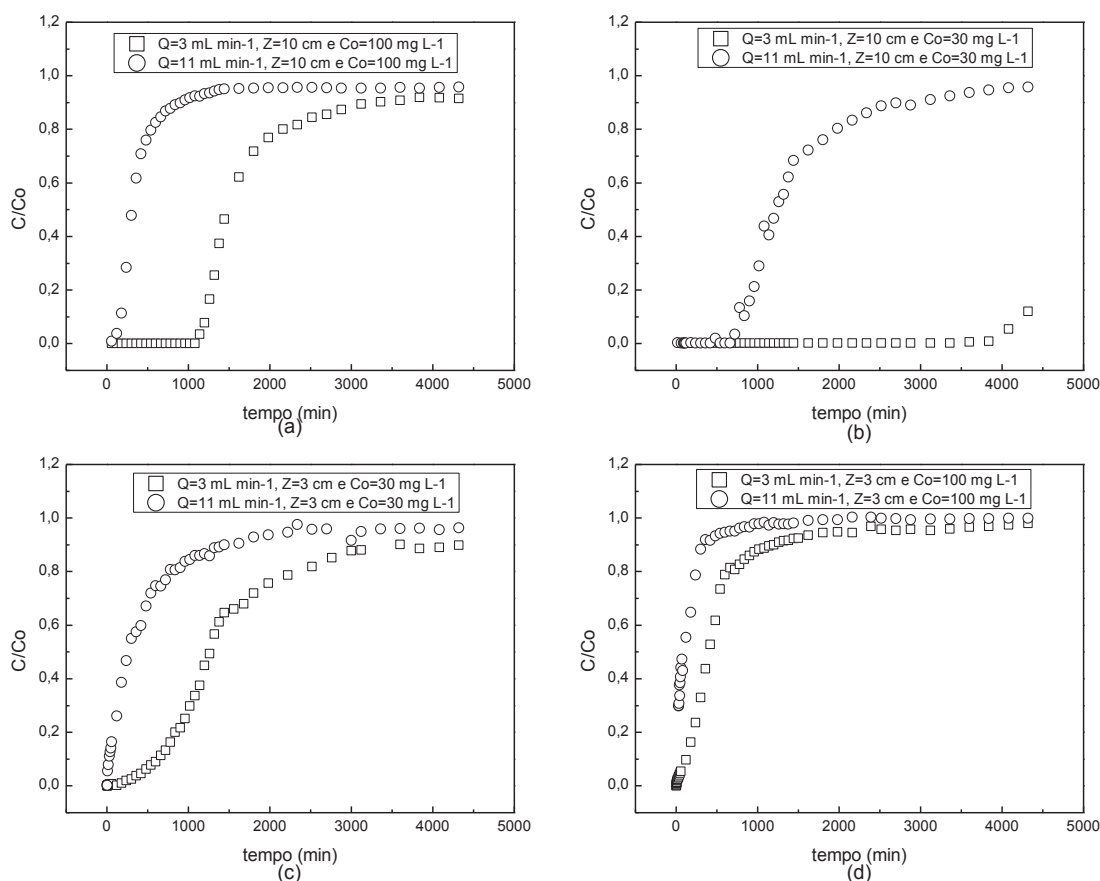
4.5.2 Efeito da vazão de alimentação

Neste ensaio foi avaliada a influência do aumento da vazão de alimentação de 3 mL min^{-1} para 11 mL min^{-1} , para diferentes condições de operação: altura do leito de 3 cm e 10 cm e concentrações iniciais de 30 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} . A operação das colunas foi conduzida até os 4320 min (72 h).

A variação de vazão em um sistema de leito fixo está relacionada ao tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, quanto maior a vazão, menor será o tempo de contato e vice-versa. Isto é observado nos resultados apresentados na Tabela 15, onde o aumento da vazão promove o alcance do ponto de ruptura, bem como a saturação do leito, de maneira cada vez mais rápida. O efeito mais significativo da vazão pode ser observado na FIGURA 15(b) onde para a maior vazão (11 mL min^{-1})

1) o tempo de saturação aproxima-se de 4000 min. Para a menor vazão (3 mL min⁻¹), e transcorridos os 4320 min, a coluna alcançou o ponto de ruptura e demandaria um tempo maior até que resultasse na saturação do leito.

FIGURA 15 – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO 3 ML MIN⁻¹ E 11 ML MIN⁻¹ NA REMOÇÃO DE METILPARABENO MANTENDO CONSTANTES A ALTURA DO LEITO E CONCENTRAÇÃO INICIAL



LEGENDA: (a) Vazão de alimentação 3 mL min⁻¹ e 11 mL min⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 10 cm e a concentração inicial 100 mg L⁻¹
 (b) Vazão de alimentação 3 mL min⁻¹ e 11 mL min⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 10 cm e a concentração inicial 30 mg L⁻¹
 (c) Vazão de alimentação 3 mL min⁻¹ e 11 mL min⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 3 cm e a concentração inicial 30 mg L⁻¹
 (d) Vazão de alimentação 3 mL min⁻¹ e 11 mL min⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 3 cm e a concentração inicial 100 mg L⁻¹

O aumento da vazão ocasionou um aumento na capacidade do leito (TABELA 15), o que possivelmente ocorreu devido à maior quantidade total de metilparabeno alimentado no leito nas maiores vazões. Para a vazão mais baixa aplicada no sistema de colunas, 3 mL min⁻¹, as curvas de ruptura apresentam uma curva menos acentuada indicando que a adsorção ocorre de forma mais lenta.

TABELA 15 – TEMPO DE CONTATO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO

Análise	Q (mL min ⁻¹)	Z (cm)	C _o (mg L ⁻¹)	Q _{leito} (mg g ⁻¹)	q _{total} (mg)	m _{total} (mg)	P (%)	t _{0,05} (min)
7	3	10	99,89	179,56	536,13	1164,25	41,42	1164
8	11	10	99,63	182,87	543,22	4734,49	11,47	133
5	3	10	29,38	125,19	366,83	380,78	96,34	4064
6	11	10	29,36	163,32	489,82	1395,07	35,11	768
1	3	3	27,25	134,02	134,09	353,22	37,96	436
3	11	3	26,00	199,71	197,23	1235,58	13,95	9
2	3	3	90,86	167,82	167,73	1177,55	14,25	120
4	11	3	97,59	168,87	170,64	4637,49	3,67	0

FONTE: O autor (2017)

O aumento da vazão influenciou o contato entre o adsorvente e o adsorvato. Isso pode ser descrito pelo fato de que com o aumento da vazão, ocorre uma diminuição do tempo de residência. O adsorvato em vazões mais baixas apresenta um maior tempo de residência na coluna (XU et al. 2013) favorecendo a eficiência (P, %) da remoção do metilparabeno.

4.5.3 Efeito da altura do leito

O acúmulo de MeP no interior da coluna de leito fixo é dependente da quantidade de adsorvente no interior da coluna. Para avaliar o efeito da altura do leito, foram analisadas as alturas de 3 cm e 10 cm ou que é equivalente a 1 g e 3 g, respectivamente. Como pode ser observado (TABELA 16), a mudança na altura do leito provocou, como esperado, um aumento na quantidade total adsorvida em todos os casos avaliados. O aumento em Z provocou um aumento em Q_{leito} em altas concentrações iniciais e uma redução do Q_{leito} em baixas concentrações iniciais. No entanto, a análise da curva até a ruptura indica que utilizando maior altura (10 cm) em todos os casos avaliados, o aproveitamento do carvão ativado foi maior. Este efeito

pode estar relacionado com a maior dispersão que ocorre em leitos maiores (DUNLOP et al., 1976).

TABELA 16 – DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO ALTURA DO LEITO

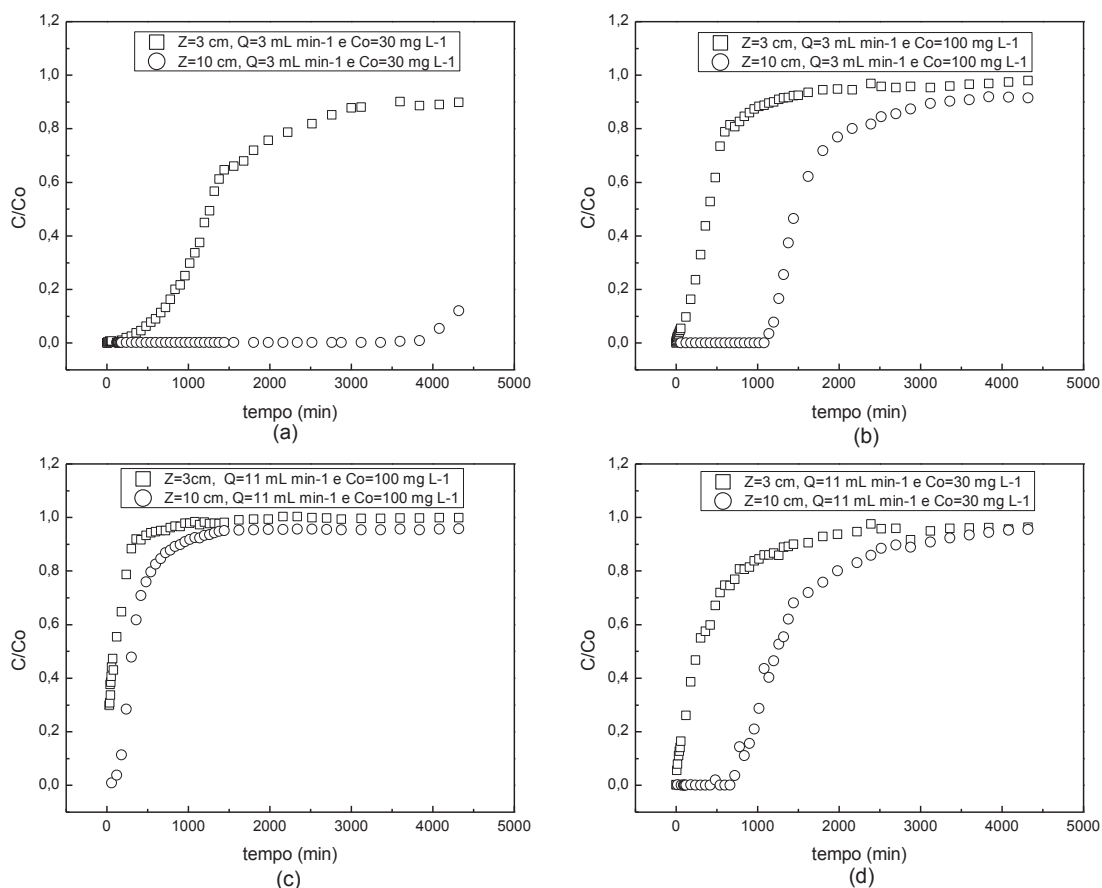
Análise	Z (cm)	Q (mL min ⁻¹)	C _o (mg L ⁻¹)	Q _{leito} (mg g ⁻¹)	q _{total} (mg)	m _{total} (g)	P (%)	t _{0,05}
1	3	3	27,25	134,02	134,09	353,22	37,96	436
5	10	3	29,38	125,19	366,83	380,78	96,34	4064
2	3	3	90,86	167,74	167,82	1177,55	14,25	54
7	10	3	99,89	179,56	536,13	1294,52	41,42	1164
4	3	11	97,59	170,65	168,87	4637,49	3,67	0
8	10	11	99,63	182,87	543,22	4734,49	11,47	133
3	3	11	26,00	199,71	197,23	1235,58	13,95	9
6	10	11	29,36	163,32	489,82	1395,07	35,11	767

FONTE: O autor (2017)

Em todos os casos com o aumento do adsorvente o desempenho da coluna (P, %) melhorou simultaneamente a operação da coluna e ocasionou a redução na concentração de efluente no final do sistema (TABELA 16). O aumento no desempenho da coluna com o aumento da altura do leito na coluna do leito fixo é devido ao aumento da quantidade de adsorvente presente no leito, que proporcionou mais sítios de ligação para que a adsorção ocorra assim como observado por BARAL et al., 2009.

A FIGURA 16 mostra o efeito da altura do leito na remoção de MeP. O tempo de contato diminuiu com a redução da altura do leito, o que ocasionou a menor remoção de MeP. Como a altura do leito diminuiu, o avanço do MeP ocorreu mais rápido e o leito da coluna se esgotou antes que o adsorvato tivesse tempo de difundir pelos poros do carvão ativado e se ligar aos sítios ativos (LIM; ARIS, 2014).

FIGURA 16 – EFEITO DA ALTURA DO LEITO NA REMOÇÃO DE METILPARABENO



LEGENDA: (a) Altura do leito 3 cm e 10 cm, mantendo constantes a vazão de alimentação 3 mL min^{-1} e a concentração inicial 30 mg L^{-1}
 (b) Altura do leito 3 cm e 10 cm, mantendo constantes a vazão de alimentação 3 mL min^{-1} e a concentração inicial 100 mg L^{-1}
 (c) Altura do leito 3 cm e 10 cm, mantendo constantes a vazão de alimentação 11 mL min^{-1} e a concentração inicial 100 mg L^{-1}
 (d) Altura do leito 3 cm e 10 cm, mantendo constantes a vazão de alimentação 11 mL min^{-1} e a concentração inicial 30 mg L^{-1}

4.5.4 Efeito da concentração inicial

Para estabelecer o desempenho ótimo do sistema de leito fixo contínuo, as concentrações iniciais de MeP foram variadas de 30 a 100 mg L^{-1} com 4 ensaios diferentes mantendo constante a altura do leito e vazão, apresentados na TABELA 17.

TABELA 17 – DADOS OBTIDOS POR MEIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO CONCENTRAÇÃO INICIAL

Ensaio	C_0 (mg L ⁻¹)	Z (cm)	Q (mL min ⁻¹)	Q_{leito} (mg g ⁻¹)	q_{total} (mg)	m_{total} (mg)	P (%)	$t_{0,05}$ (min)
3	26,00	3	11	199,71	197,23	1235,58	13,95	9,31
4	97,59	3	11	170,65	168,87	4637,49	3,65	0
5	29,38	10	3	125,19	366,83	380,78	96,34	4064
7	99,89	10	3	179,56	536,13	1294,52	41,42	1164
6	29,36	10	11	163,32	489,82	1395,07	35,11	767
8	99,63	10	11	182,87	543,22	4734,49	11,47	133
1	27,25	3	3	134,02	134,09	353,22	37,96	436
2	90,86	3	3	168,77	167,82	1177,55	14,25	153

FONTE: O autor (2017)

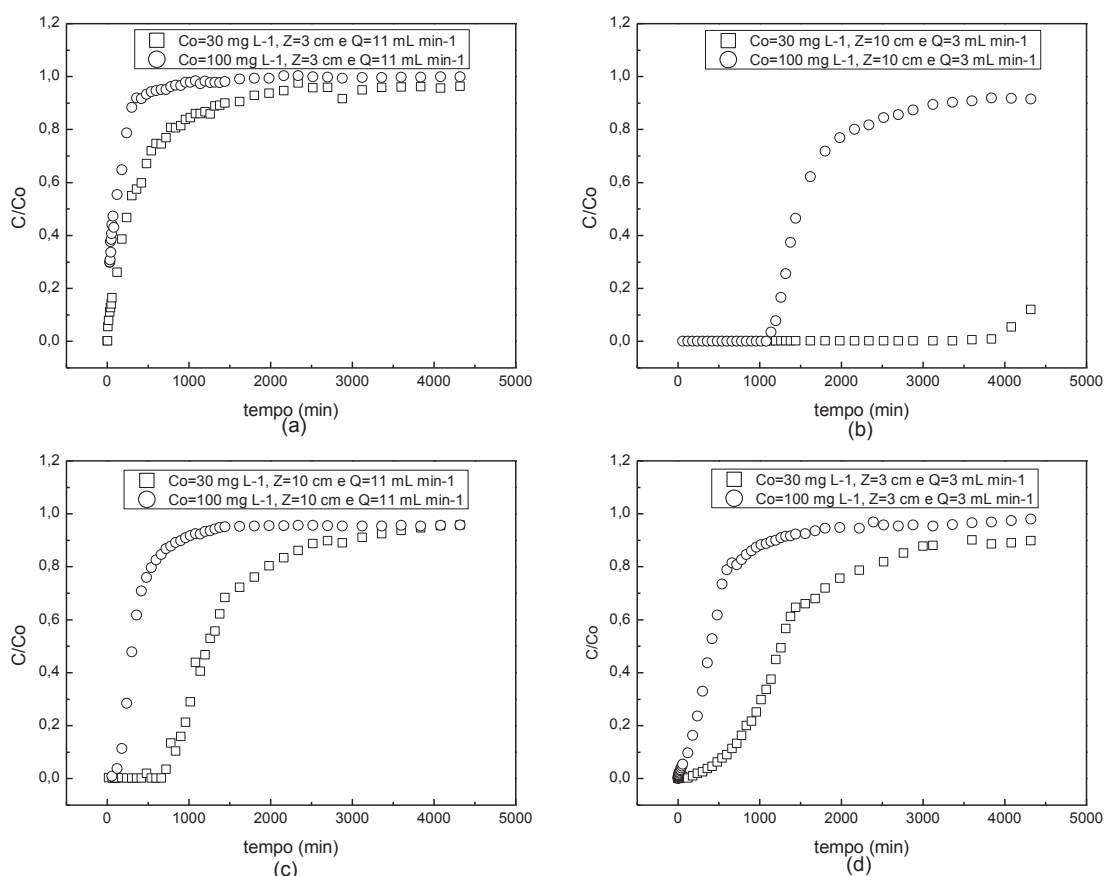
O tempo de saturação e o tempo limite de operação diminuem com o aumento da concentração de MeP na entrada da coluna à medida que os sítios de ligação se tornaram mais rapidamente saturados, levando a um antecipado esgotamento do leito da coluna (FIGURA 17). Além disso, a porcentagem de remoção (P, %) diminuiu com o aumento da concentração de adsorvato, como pode ser observado na TABELA 17. Na mesma tabela, com o aumento da concentração inicial de 27,25 mg L⁻¹ para 90,86 mg L⁻¹, diminuiu a porcentagem de remoção de 37,96 % a 14,25 %, respectivamente, mesmo comportamento obtido nos outros casos avaliados para o efeito da concentração inicial.

Como era esperado, com o aumento da concentração inicial de 30 mg L⁻¹ para 100 mg L⁻¹ a capacidade total da coluna e a capacidade do leito aumentaram (TABELA 17). Por exemplo, com o aumento da concentração de alimentação de 29,38 mg L⁻¹ a 99,89 mg L⁻¹, a quantidade total da coluna (q_{total}) aumentou de 366,83 mg para 536,13 mg e a capacidade do leito (Q_{leito}) 125,19 mg g⁻¹ para 179,56 mg g⁻¹, respectivamente. O aumento na capacidade de adsorção do adsorvente pode ser devido à alta concentração de entrada de MeP, proporcionando maior força motriz para o processo de transferência de massa (BARAL et al., 2009), com exceção dos resultados obtidos entre as análises 5 e 7. Este comportamento foi obtido devido a análise 5 ter sido

realizada em uma pequena faixa da curva de ruptura, o que limita a comparação neste caso.

A saturação do leito foi mais rápida com C_0 elevados (FIGURA 17), por tanto, quanto maior a concentração de MeP, maior é a taxa de uso de adsorvente e maior é a quantidade de adsorvato adsorvida (MALKOC et al., 2006).

FIGURA 17 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL NA REMOÇÃO DE METILPARABENO



LEGENDA: (a) Concentração inicial 30 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 3 cm a vazão de alimentação 11 mL min⁻¹
 (b) Concentração inicial 30 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 10 cm a vazão de alimentação 3 mL min⁻¹
 (c) Concentração inicial 30 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 10 cm a vazão de alimentação 11 mL min⁻¹
 (d) Concentração inicial 30 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹, mantendo constantes a altura do leito 3 cm a vazão de alimentação 3 mL min⁻¹

4.5.5 Análise da zona de ponto de ruptura

O tempo de ruptura do leito é um dos parâmetros mais importantes no *design* de sistemas de adsorção em leito fixo, pois caracteriza uma região onde o leito apresenta sua maior eficiência de remoção, devido a diferença de concentração entre a fase sólida e a fase líquida ser máxima. Em sistemas de tratamento de efluentes, o ponto de ruptura representa o limite máximo permitido pela legislação para o despejo de um determinado contaminante (CONAMA, 2005).

Os efeitos da vazão de alimentação, altura do leito e concentração de alimentação foram avaliados no ponto de ruptura através de um delineamento composto central. Para obter os desvios experimentais, triplicatas foram obtidas no ponto central deste planejamento. Os cálculos de todos os pontos foram realizados limitando a curva de ruptura entre 0 minutos e o tempo para que o leito atingisse $C/C_0 = 0,05$, sendo avaliados os efeitos nas respostas $t_{ruptura}$, Q_{leito} , q_{total} e $P(\%)$. A TABELA 18 apresenta os resultados calculados para em todas as análises limitadas até o tempo de ruptura.

TABELA 18 – ANÁLISE DA RUPTURA DO LEITO FIXO – EFEITOS DA Q, C_0 , Z NAS RESPOSTAS $T_{RUPTURA}$, Q_{LEITO} , Q_{TOTAL} E P (%)

Análise	Q (mL/min)	C_0 (mL/min)	Z (cm)	$t_{ruptura}$ (min)	q_{total} (mg)	Q_{leito} (mg g ⁻¹)	P (%)
1	3	30	3	436,24	34,89	34,87	97,87
5	3	30	10	4064,24	346,22	118,16	96,65
2	3	100	3	53,55	13,90	13,89	95,28
7	3	100	10	1164,25	330,10	110,55	94,62
9	11	30	3	9,32	2,35	2,38	77,24
6	11	30	10	767,60	239,67	79,92	96,69
4	11	100	3	0	0	0	0
8	11	100	10	133,41	78,25	26,34	53,53
TRIP4	7	65	6,5	320,53	115,12	58,99	80,44
TRIP5	7	65	6,5	271,44	101,26	52,69	76,81
TRIP6	7	65	6,5	320,82	117,13	59,66	80,45

FONTE: O autor (2017)

4.5.5.1 Análise do tempo de ruptura

Os efeitos estimados (95 % de confiança) para a resposta $t_{ruptura}$ estão apresentados na TABELA 19. Como pode ser observado, todos os parâmetros avaliados foram significativos no tempo necessário para que o leito atingisse $C/C_0 = 0,05$. A altura do leito foi o parâmetro que apresentou maior efeito no tempo de ruptura,

sendo um efeito positivo (como esperado). Tanto a C_0 quanto Q tem um efeito negativo no tempo de ruptura do leito, isso faz com que a ruptura seja alcançada mais rapidamente em vazões elevadas e altas concentrações de MeP.

TABELA 19 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE O PONTO DE RUPTURA

	Efeito	Desvio	p
Média	685,58	8,57	< 0,05
Q	-1201,99	20,10	< 0,05
C_0	-981,55	20,10	< 0,05
Z	1407,59	20,10	< 0,05
Q x C_0	659,79	20,10	< 0,05
Q x Z	-961,75	20,10	< 0,05
C_0 x Z	-785,54	20,10	< 0,05

NOTAS: (95 % de confiança)

Os parâmetros de interação entre os fatores avaliados também foram considerados significativos (95 % de confiança) o que indica que o processo de adsorção do MeP em leito empacotado com carvão ativado é dependente das condições de alimentação do leito e da interação entre elas. A interação entre $Q \times C_0$ foi positiva, um resultado esperado pois o aumento da vazão com o aumento da C_0 aumenta a quantidade alimentada no leito por unidade de tempo, o que reduz o tempo necessário para que o leito atinja a ruptura.

4.5.5.2 Resposta quantidade total (q_{total})

A TABELA 20 apresenta os efeitos estimados para a capacidade total do leito (95 % de confiança). A concentração inicial de MeP apresentou efeito significativo, o que indica que, até o ponto de ruptura, a diferença de concentração avaliada (30-100 mg L⁻¹) não influencia na quantidade total removida. Neste sentido, as diferenças observadas no item 4.5.4 podem estar correlacionadas com efeitos de transferência de massa observados em valores de C/C_0 elevados.

Como esperado, o efeito da altura do leito foi positivo, confirmando que o aumento da quantidade de sítios ativos dentro do leito (causado pelo aumento da massa de carvão ativado) proporciona uma quantidade total adsorvida maior. Já o efeito da vazão de alimentação foi negativo, o que indica que menores vazões aumenta a remoção do MeP na coluna empacotado. Os parâmetros de interação $Q \times C_0$

e QxZ também foram significativos, indicando uma co-dependência destes parâmetros na transferência de massa.

TABELA 20 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE TOTAL DE ADSORÇÃO DE METILPARABENO POR MEIO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (95 % DE CONFIANÇA)

	Efeito	Desvio	p
Média	125,35	2,61	< 0,05
Q	-101,21	6,11	< 0,05
C _o	-50,22	6,11	0,014
Z	235,78	6,11	< 0,05
Q x C _o	-31,66	6,11	< 0,05
Q x Z	-77,99	6,11	< 0,05
C _o x Z	-38,55	6,11	0,024

NOTA: (95 % de confiança)

4.5.5.3 Resposta capacidade do leito (Q_{leito})

Os efeitos estimados (95 % de confiança) para a resposta Q_{leito} estão apresentados na TABELA 21. Como pode ser observado, a iteração com a C_o e Z ou Q não foram significativos, impactando negativamente na resposta, sendo este impacto menor do que os efeitos de Z e Q. Estes resultados indicam que a diferença de concentração utilizada apresenta um pequeno efeito na capacidade do leito quando comparado aos demais efeitos.

Dentre as variáveis avaliadas, a altura do leito foi a que apresentou maior efeito na capacidade do leito, sendo que o aumento da altura aumentou a capacidade do leito na ruptura. O aumento da C_o de MeP e da vazão de alimentação impactam negativamente na capacidade de adsorção do leito, indicando um melhor aproveitamento da capacidade do adsorvente em menores concentrações e maiores tempo de contato.

TABELA 21 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A CAPACIDADE DO LEITO.

	Efeito	Desvio	p
Média	50,68	1,16	< 0,05
Q	-42,21	2,72	< 0,05
C _o	-21,13	2,72	0,016
Z	70,96	2,72	< 0,05
Q x C _o	-6,84	2,72	0,128
Q x Z	-19,02	2,72	0,019
C _o x Z	-9,45	2,72	0,07

NOTA: (95 % de confiança)

O modelo estatístico proposto foi submetido ao teste de ANOVA (95 % de confiança) e os resultados estão apresentados na TABELA 22. Os parâmetros que não foram significativos, foram retirados para gerar um modelo estatístico com maior poder de predição.

TABELA 22 – ANÁLISE DA VARIÂNCIA PARA O AJUSTE DO MODELO ESTATÍSTICO DA TABELA 21

Fonte de variação	Soma quadrática	g.l.	Média quadrática	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	15249,21	4	3812,30	23,01	4,53
Resíduos	993,89	6	165,65		
Falta de ajuste	964,33	4	241,08	16,31	19,25
Erro puro	29,57	2	14,78		
Total	16243,10	10			

$$R^2 = 0,9388; R^2_{adj} = 0,8980; \%Var = 99,81 \%$$

Como para a regressão $F_{calc} > F_{tab}$, o modelo proposto apresenta regressão significativa (95 % de confiança). Além disto, para a falta de ajuste, $F_{calc} < F_{tab}$, o que indica que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo (95 % de confiança).

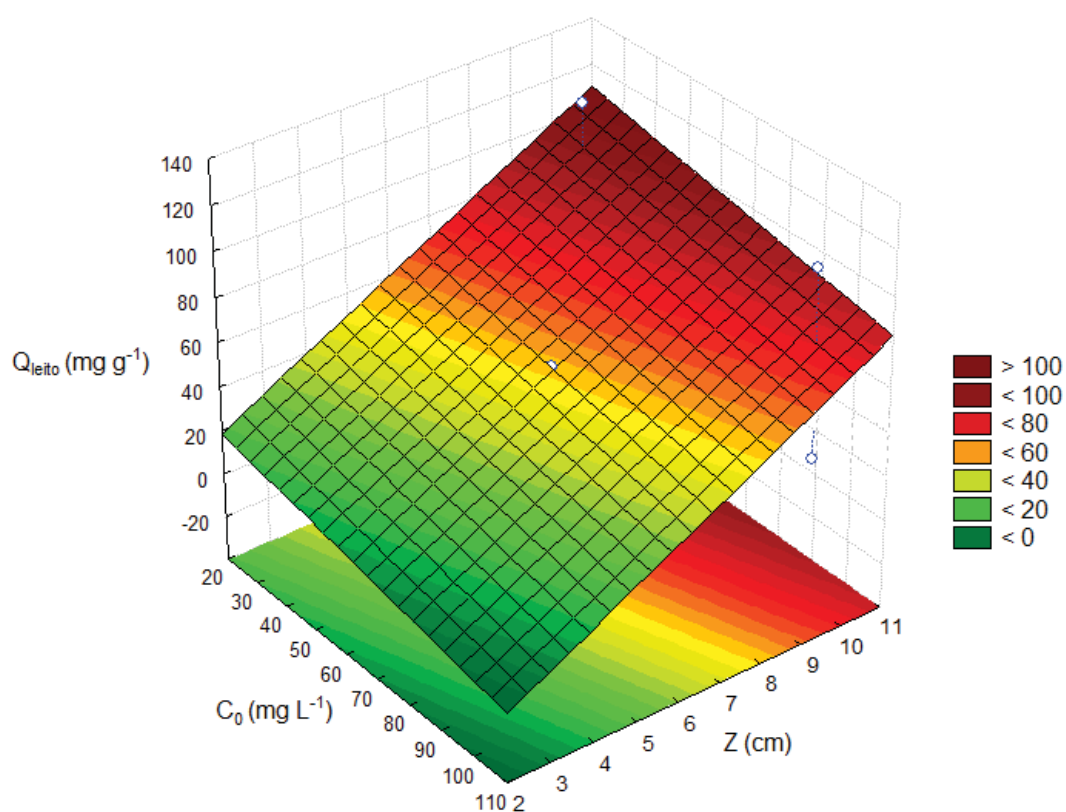
Neste sentido, o modelo proposto (EQUAÇÃO 17) foi considerado válido para predizer Q_{leito} na região experimental avaliada. As FIGURAS 18, 19 e 20 apresentam as superfícies de resposta geradas através da EQUAÇÃO 23.

$$Q_{leito} = 50,57 - 10,56C_0 + 35,47Z - 21,10Q - 9,50xZ \quad (1)$$

A FIGURA 18 apresenta a superfície de resposta para a capacidade do leito em função da altura do leito e concentração inicial para a vazão no ponto central. Observa-se que a maior quantidade de carvão ativado e a menor concentração do

fluido resultam em uma maior concentração de metilparabeno na fase sólida por grama de adsorvente.

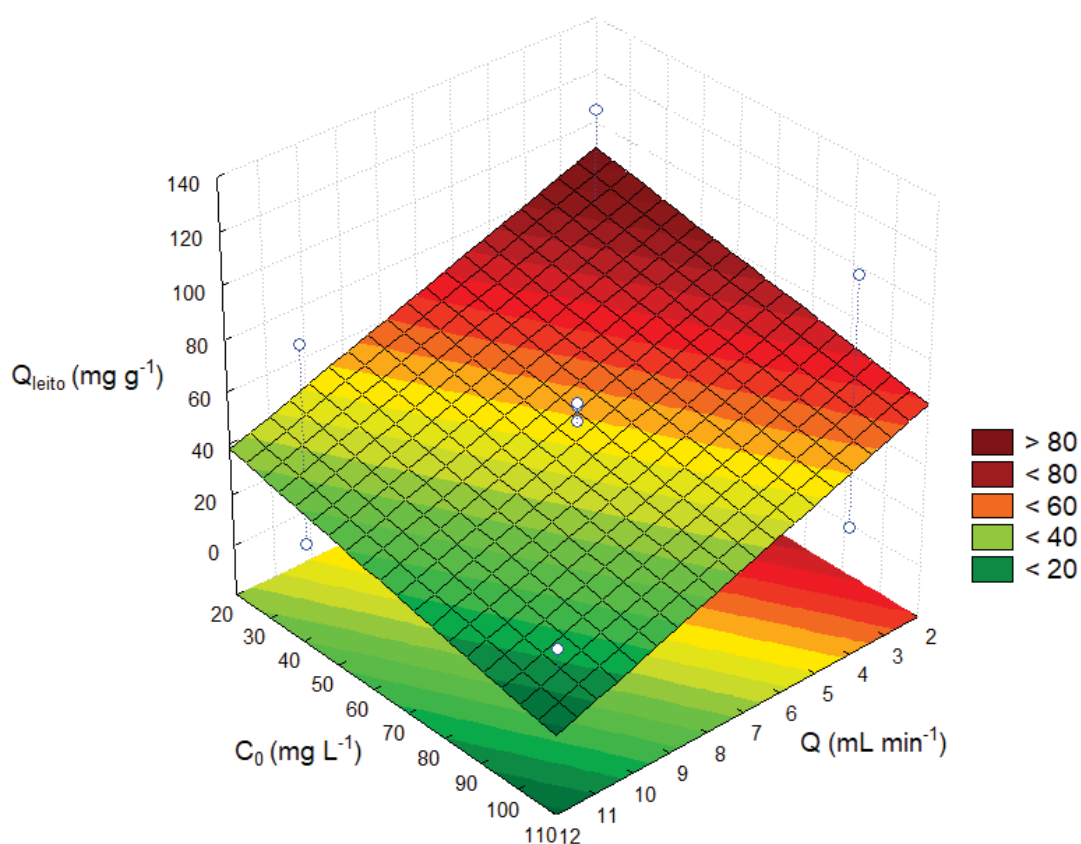
FIGURA 18 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (QLEITO): INTERAÇÃO ENTRE Z E C_0 , COM $Q = 7 \text{ ML MIN}^{-1}$.



NOTA: (95 % de confiança)

Verifica-se na FIGURA 19, o efeito da concentração inicial e da vazão de alimentação, estando a altura do leito fixa como ponto central. Este resultado indica que a capacidade do leito depende da concentração e da vazão e que a melhor eficiência do q_{leito} ocorre em menores concentrações e vazões.

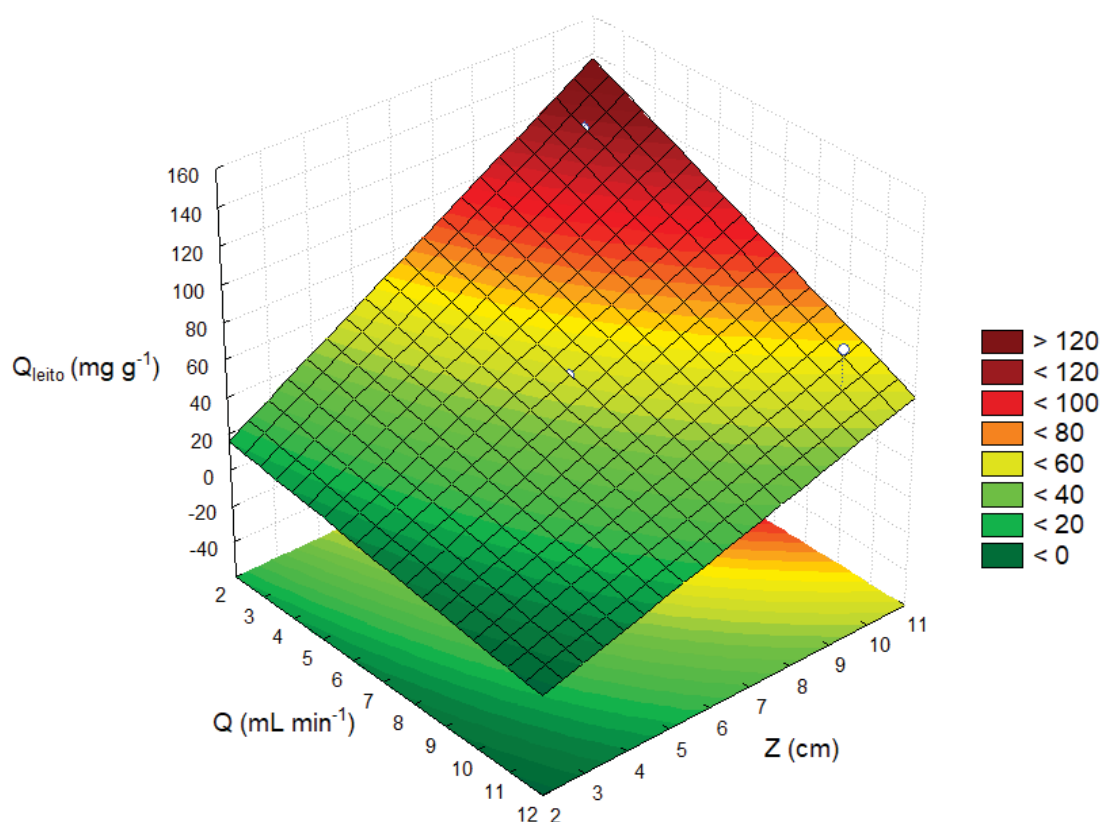
FIGURA 19 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (QLEITO): INTERAÇÃO ENTRE C_0 E Q , COM $Z = 6,5$ CM.



NOTA: (95 % de confiança)

Na FIGURA 20 observa-se o efeito da altura do leito e da vazão sobre a capacidade do leito. Verifica-se através da superfície de resposta, que a maior altura do leito e a menor vazão influenciam bastante no valor da capacidade do leito. Isso pode ser explicado pelo fato de que, aumentando a quantidade de carvão ativado no leito causa um aumento nos sítios ativos, melhorando a capacidade do leito e a uma vazão mais baixa, o tempo de permanência do adsorvato é maior e, portanto, o adsorvente ganha mais tempo para se ligar ao carvão com eficiência.

FIGURA 20 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (QLEITO): INTERAÇÃO ENTRE Z E Q, COM $C_0 = 65 \text{ MG L}^{-1}$.



NOTA: (95 % de confiança)

4.5.5.4 Resposta porcentagem de remoção P (%)

De acordo com a TABELA 23 Tabela 23, pode-se observar que, todos os efeitos de interação foram considerados significativos (95 % de confiança), portanto os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente para o comportamento do porcentual de remoção de metilparabeno. A altura do leito influencia positivamente o desempenho da coluna, ou seja, quanto maior altura maior a remoção de MeP e sua interação com menor concentração e vazão, acrescentam sua eficácia. Os efeitos da Q e C_0 foram negativos, indicando novamente que um maior tempo de contato e menor C_0 melhoram a eficiência do leito.

TABELA 23 – RESULTADOS CALCULADOS PARA ANALISAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL, ALTURA DO LEITO E VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO SOBRE A PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE METILPARABENO.

	Efeito	Desvio	p
Média	77,23	0,63	< 0,05
Q	-39,24	1,48	0,001
C _o	-31,25	1,48	0,022
Z	17,77	1,48	0,007
Q x C _o	-28,95	1,48	0,003
Q x Z	18,72	1,48	0,006
C _o x Z	8,66	1,48	0,028

NOTA: (95 % de confiança)

A análise da ANOVA (TABELA 24) confirma que o modelo proposto apresenta regressão significativa (95 % de confiança) ao comparar os valores de F_{calc} (32,97) com o valor de F_{tab} (6,16) verificou-se que $F_{calc} > F_{tab}$. A ANOVA indica também que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo (95 % de confiança).

TABELA 24 – ANÁLISE DA VARIANCIA PARA O AJUSTE DO MODELO ESTATISTICO DA TABELA 23

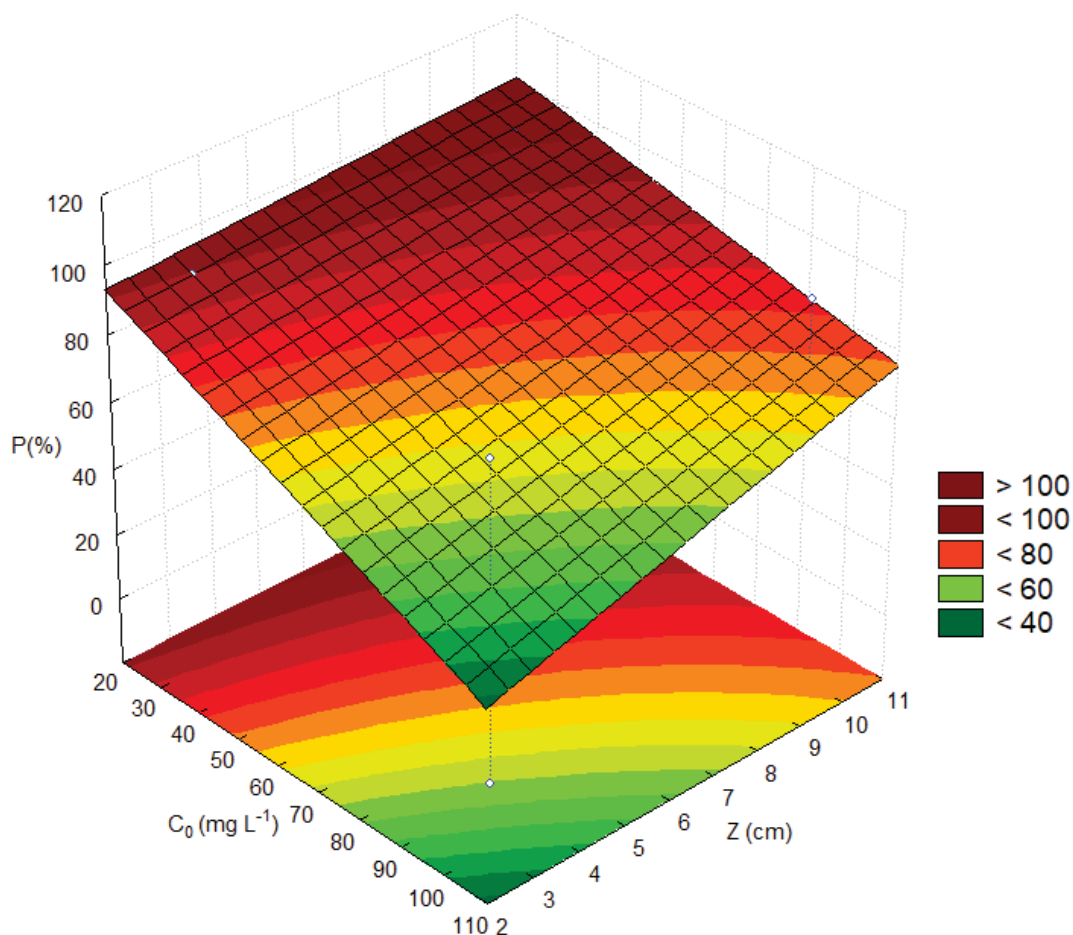
Fonte de variação	Soma quadrática	g.l.	Média quadrática	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	8191,62	6	1365,27	32,97	6,16
Resíduos	165,64	4	41,41		
Falta de ajuste	156,86	2	78,43	17,87	19,00
Erro puro	8,78	2	4,39		
Total	8357,26	10			

$R^2 = 0,9802$; $R^2_{adj} = 0,9504$; %Var = 99,89 %.

A equação do modelo está representada pela EQUAÇÃO 25. As FIGURAS 21, 22 e 23 apresentam as superfícies de resposta geradas através da EQUAÇÃO 18.

$$P(\%) = 77,23 - 15,63C_0 + 8,88Z - 15,63Q - 14,47QxC_0 + 9,36QxZ + 4,33C_0xZ \quad (2)$$

FIGURA 21 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO MEP EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (P(%)): INTERAÇÃO ENTRE C_0 E Z, COM $Q = 7 \text{ ML MIN}^{-1}$

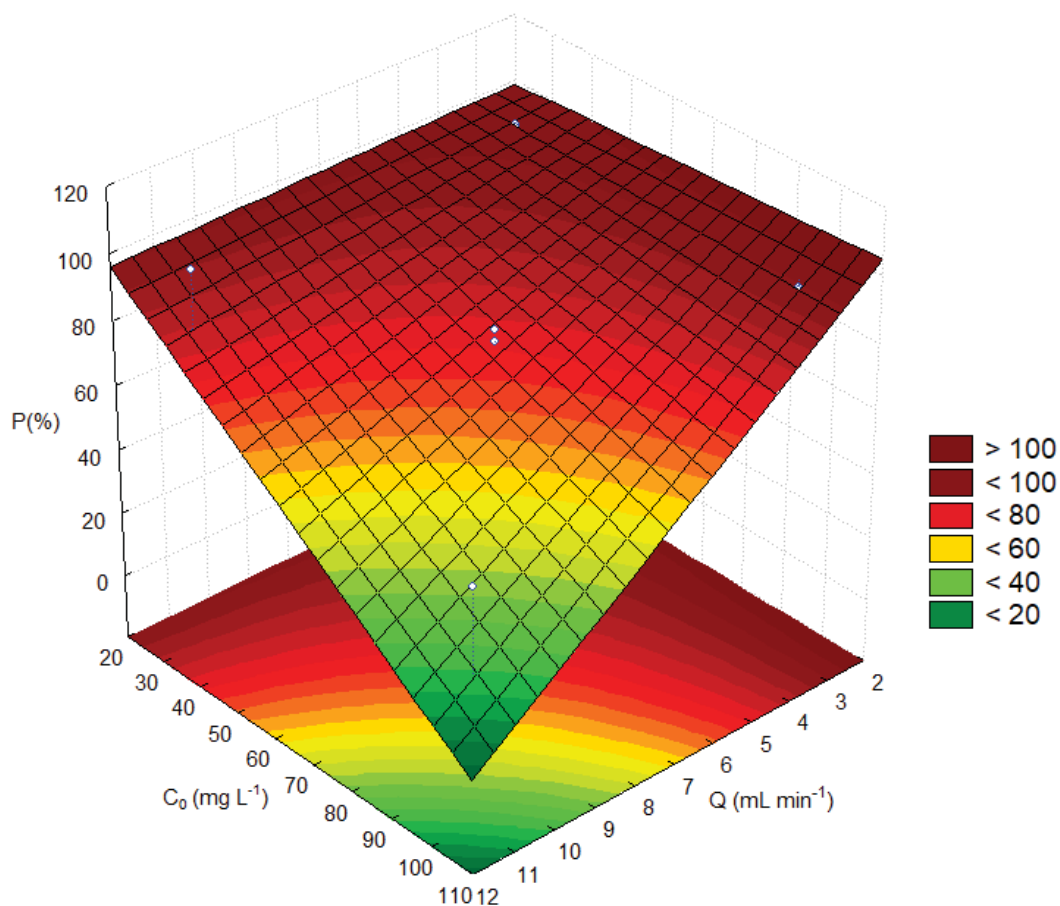


NOTA: (95 % de confiança)

Na FIGURA 21 observa-se o efeito da altura do leito e a concentração inicial sobre o valor do desempenho da coluna. Constata-se, através da superfície de resposta, que um aumento da altura do leito e menores concentrações, favorece maiores valores da variável resposta.

Verifica-se na FIGURA 22, o efeito da vazão de operação e da concentração da fase fluida, estando à altura do leito fixa no ponto central. É observado que a menor concentração de entrada e vazão influenciam no valor do desempenho da coluna, ou seja, quanto menor for a vazão e sua interação com concentração menor melhoram o desempenho da coluna.

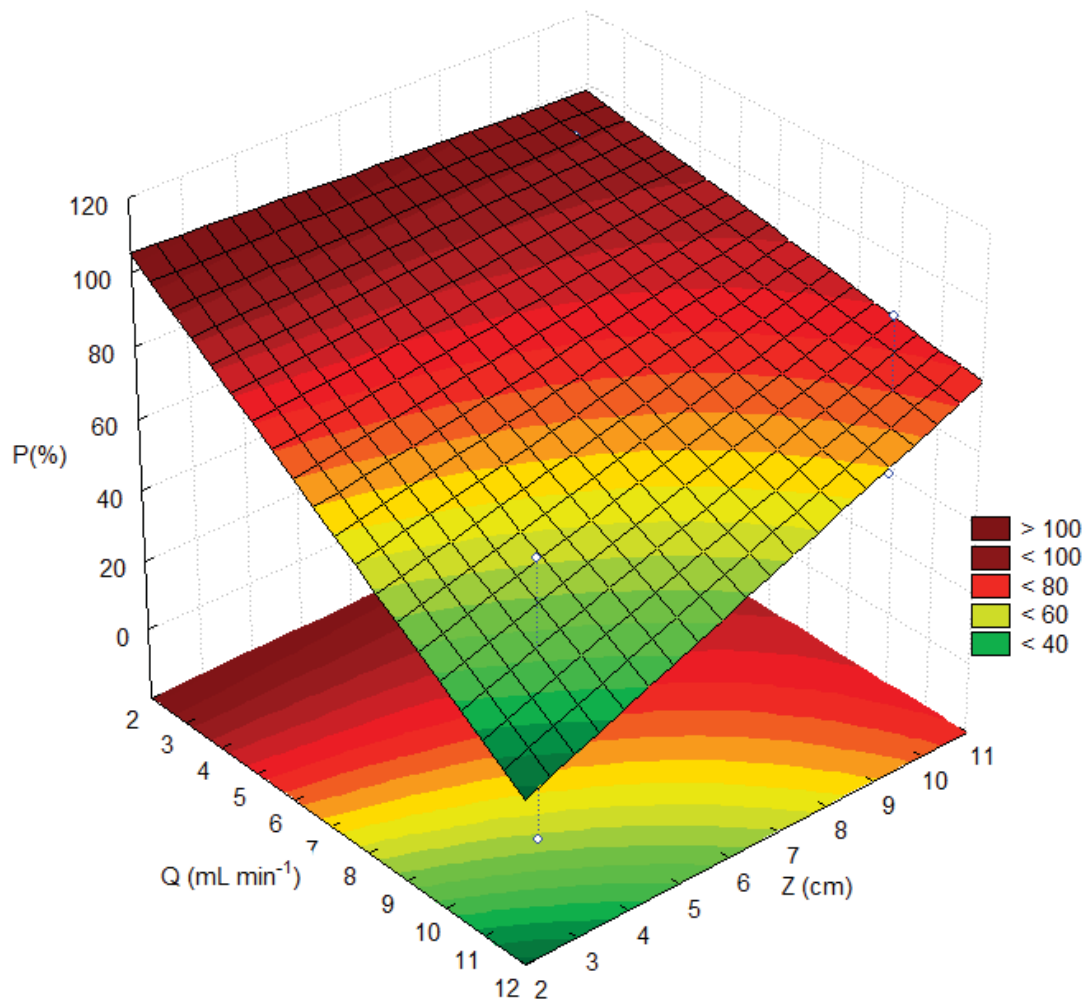
FIGURA 22 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO METILPARABENO EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (P(%)): INTERAÇÃO ENTRE C_0 E Q, COM Z = 6,5 CM.



NOTA: (95 % de confiança)

Observa-se através da FIGURA 23 que, as variáveis altura do leito e vazão apresentam influência sobre a variável resposta. Nesta figura é verificado que a vazão de operação menor influencia positivamente a remoção de MeP.

FIGURA 23 – SUPERFÍCIE DE RESPOSTA OBTIDA PARA A REMOÇÃO DO METILPARABENO EM CARVÃO ATIVADO EMPACOTADO EM LEITO FIXO (P(%): INTERAÇÃO ENTRE Z E Q, COM $C_0 = 65 \text{ MG L}^{-1}$



NOTA: (95 % de confiança)

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de metilparabeno em solução aquosa, por meio de experimentos de adsorção utilizando carvão ativado comercial como sólido adsorvente em processos em batelada e em coluna de leito fixo.

Os seis carvões avaliados neste trabalho, não tiveram diferença significativa na eficiência de adsorção e, dessa forma, foi selecionado o carvão ativado Carbomafra 119 20x50, por motivos econômicos e característicos para adsorção de efluentes. O aumento da dosagem de adsorvente de 0,025 g a 0,300 g resultou na diminuição da quantidade de MeP adsorvido de 92,71 mg g⁻¹ a 9,92 mg g⁻¹. O processo de adsorção de MeP no carvão ativado é indiferente do pH do adsorvente em solução aquosa, o carvão ativado atingiu um percentual de remoção de 100 % na faixa de pH acida até alcalina, mostrando estabilidade.

A isoterma a 25 °C foi obtida visando determinar a capacidade do adsorvente sendo avaliada por meio das isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Freundlich foi a que apresentou melhor predição para os dados experimentais. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais do metilparabeno.

Os resultados em coluna de leito fixo indicaram que um aumento na altura do leito aumenta a capacidade do leito e a quantidade adsorvida. A porcentagem total de remoção de metilparabeno aumentou significativamente com o aumento da dosagem de adsorvente. O aumento da vazão e a concentração inicial tenderam a acelerar o esgotamento da coluna.

A ruptura do leito foi investigada através de um delineamento composto central, indicando que a altura do leito apresenta maior efeito nas respostas Q_{leito} , q_{total} e $t_{ruptura}$. Nestas mesmas respostas, a concentração inicial não apresentou grande influência, quando comparada ao Q e Z. Diversos parâmetros de interação foram considerados significativos, indicando que a transferência de massa depende da interação entre os parâmetros Q, Z e C_0 .

O carvão Carbomafra 119 mostrou-se adequado para a remoção de MeP, sendo obtido valores satisfatórios de capacidade de remoção, podendo assim ser usado como processo alternativo para a remoção de metilparabeno.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a adsorção do metilparabeno com outros adsorventes como os provenientes do resíduo da agroindústria.

Avaliar a remoção propilparabeno e da mistura metilparabeno e propilparabeno.

Estudar a regeneração do carvão ativado utilizado.

Comparar em termos econômicos o processo de adsorção e o processo oxidativo avançado para a remoção do metilparabeno.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003.
- ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 2, p. 143–152, 2003.
- AZIZIAN, S. A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, n. 1, p. 76–81, 2006. Academic Press.
- BARAL, S. S.; DAS, N.; RAMULU, T. S.; et al. Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1427–1435, 2009. Elsevier.
- BELLO, O. S.; OLUSEGUN, O. A.; NJOKU, V. O. Fly ash: An alternative to powdered activated carbon for the removal of eosin dye from aqueous solutions. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 27, n. 2, p. 191–204, 2013.
- BENIJTS, T.; LAMBERT, W.; DE LEENHEER, A. Analysis of Multiple Endocrine Disruptors in Environmental Waters via Wide-Spectrum Solid-Phase Extraction and Dual-Polarity Ionization LC-Ion Trap-MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 704–711, 2004.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e conseqüências. **Quimica Nova**, 2007.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.
- BLEDZKA, D.; GROMADZINSKA, J.; WASOWICZ, W. Parabens. From environmental studies to human health. **Environment international**, v. 67, p. 27–42, 2014.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002.
- BOLSTER, C. H.; HORNBERGER, G. M. On the Use of Linearized Langmuir Equations. **Soil Science Society of America Journal**, v. 72, n. 6, p. 1848, 2008.
- CANOSA, P.; RODRÍGUEZ, I.; RUBÍ, E.; BOLLAÍN, M. H.; CELA, R. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. **Journal of chromatography. A**, v. 1124, n. 1–2, p. 3–10, 2006.
- CANTELI, A. M. D.; CARPINÉ, D.; SCHEER, A. DE P.; MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L. Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk. **LWT - Food Science and Technology**, v. 59, n. 2, p. 1025–1032, 2014. Academic Press.

DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; DE IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de solução es aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358–363, 2010.

CELZARD, A.; ALBINIAK, A.; JASIENKO-HALAT, M.; MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G. Methane storage capacities and pore textures of active carbons undergoing mechanical densification. **Carbon**, v. 43, n. 9, p. 1990–1999, 2005.

CHEN, H. W.; CHIOU, C. S.; CHANG, S. H. Comparison of methylparaben, ethylparaben and propylparaben adsorption onto magnetic nanoparticles with phenyl group. **Powder Technology**, v. 311, p. 426–431, 2017.

CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char. **Environment international**, v. 31, n. 6, p. 845–854, 2005.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, , n. 053, p. 58–63, 2005.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DĄBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. **Chemosphere**, 2005.

DOMÍNGUEZ, J. R.; MUÑOZ-PEÑA, M. J.; GONZÁLEZ, T.; PALO, P.; CUERDA-CORREA, E. M. Parabens abatement from surface waters by electrochemical advanced oxidation with boron doped diamond anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 20, p. 20315–20330, 2016.

DONÁ, G. Estudo do Processo de Ozonização e Fotocatálise Heterogenea para o Tratamento da Solução Aquosa contendo Metilparabeno. , v. 9, 2017.

DRAMAN, S. F. S.; BATRA'AZMAN, I. A.; MOHD, N. Removal of paracetamol from aqueous solution by dried cellulose and activated carbon. **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 10, n. 20, p. 9544–9548, 2015.

DUNLOP, E. H.; GAZZARD, B. G.; LANGLEY, P. G.; et al. Design features of haemoperfusion columns containing activated charcoal. **Medical & Biological Engineering**, v. 14, n. 2, p. 220–226, 1976.

FORTE, M.; MITA, L.; PERRONE, R.; et al. Removal of methylparaben from synthetic aqueous solutions using polyacrylonitrile beads: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1270–1282, 2017.

GAO, Y.; AN, T.; FANG, H.; JI, Y.; LI, G. Computational consideration on advanced oxidation degradation of phenolic preservative, methylparaben, in water: Mechanisms, kinetics, and toxicity assessments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 417–425, 2014.

GARCÍA-MATEOS, F. J.; RUIZ-ROSAS, R.; MARQUÉS, M. D.; et al. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 18–30, 2015.

GEANKOPLIS, C. **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. TERCERA ED ed. México: COMPAÑÍA EDITORIAL CONTINENTAL, S.A. DE C.V. MÉXICO, 1998.

GILES CH, MACEWAN TH, NAKHWA SND., S. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **J Chem Soc**, p. 3973–3993, 1960.

GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, n. 1–3, p. 211–220, 2005.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 23, n. 12, p. 1756–1766, 2009.

GONZÁLEZ-MARIÑO, I.; QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I.; CELA, R. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). **Water research**, v. 45, n. 20, p. 6770–80, 2011.

HAI, T. N. Comments on “Effect of Temperature on the Adsorption of Methylene Blue Dye onto Sulfuric Acid-Treated Orange Peel”. **Chemical Engineering Communications**, 2017.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 5, n. 2, p. 212–223, 1966.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS**, v. 145, n. 1–2, p. 331–335, 2007.

HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999. Elsevier.

HO, Y. S. Selection of optimum sorption isotherm. **Carbon**, v. 42, n. 10, p. 2115–2116, 2004.

IPCS; DAMSTRA, T.; BARLOW, S.; et al. Endocrinology and Endocrine Toxicology. **Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors**, v. 8, n. 1, p. 11–32, 2002.

JEWELL, C.; PRUSAKIEWICZ, J. J.; ACKERMANN, C.; et al. Hydrolysis of a series of parabens by skin microsomes and cytosol from human and minipigs and in whole skin in short-term culture. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 225, n. 2, p. 221–228, 2007.

JONKERS, N.; KOHLER, H. P. E.; DAMMSHÄUSER, A.; GIGER, W. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 3, p. 714–723, 2009.

JONKERS, N.; SOUSA, A.; GALANTE-OLIVEIRA, S.; et al. Occurrence and sources of selected phenolic endocrine disruptors in Ria de Aveiro, Portugal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 17, n. 4, p. 834–843, 2010.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water research**, v. 42, n. 13, p. 3498–518, 2008.

KAST, W. Principles of adsorption and adsorption processes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, 1985.

KHAN, M. N.; SARWAR, A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. **Surface Review and Letters**, v. 14, p. 461–469, 2007.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends in Biotechnology**, 1998.

KUMAR, K. V. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 595–597, 2007.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. **Biochemical Engineering Journal**, v. 87, p. 50–61, 2014.

LIN, Y.; FERRONATO, C.; DENG, N.; WU, F.; CHOVELON, J. M. Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO₂: Multivariable experimental design and mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1–2, p. 32–41, 2009.

MADSEN, T.; BOYD, H. B.; NYLÉN, D.; et al. **Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products**. 2001.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y.; ABALI, Y. Cr(VI) adsorption by waste acorn of *Quercus ithaburensis* in fixed beds: Prediction of breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, n. 1, p. 61–68, 2006.

MCCABE, WARREN L, SMITH, J., HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 1993.

MOOS, R. K.; ANGERER, J.; DIERKES, G.; BRÜNING, T.; KOCH, H. M. Metabolism and elimination of methyl, iso- and n-butyl paraben in human urine after single oral dosage. **Archives of Toxicology**, v. 90, n. 11, p. 2699–2709, 2016.

NGUYEN, V. L.; CHEN, W. H.; YOUNG, T.; DARBY, J. Effect of interferences on the breakthrough of arsenic: Rapid small scale column tests. **Water Research**, v. 45, n. 14, p. 4069–4080, 2011.

PENG, X.; YU, Y.; TANG, C.; et al. Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China. **The Science of the total environment**, v. 397, n. 1–3, p. 158–66, 2008.

PORTER, W. R. Comment on: “Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon”. **Environmental Science & Technology**, v. 19, n. 9, p. 869–870, 1985.

RAMASWAMY, B. R.; SHANMUGAM, G.; VELU, G.; RENGARAJAN, B.; LARSSON, D. G. J. GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 2–3, p. 1586–93, 2011.

RENZ, L.; VOLZ, C.; MICHANOWICZ, D.; et al. A study of parabens and bisphenol A in surface water and fish brain tissue from the Greater Pittsburgh Area. **Ecotoxicology**, v. 22, n. 4, p. 632–641, 2013.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995. Pergamon.

RODRIGUEZ, M.; LEMA, M. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, 2009. Campinas, Casa do Espírito Fé e Amor.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, 2011.

SILVA, F. M. DA; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. DOS S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol r por pseudocaulo da bananeira (*Musa sp*). **Caderno de Pesquisa**, v. 17, n. 3, p. 71–78, 2010.

SONI, M. G.; CARABIN, I. G.; BURDOCK, G. A. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 7, p. 985–1015, 2005.

SONI, M. G.; TAYLOR, S. L.; GREENBERG, N. A.; BURDOCK, G. A. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 10, p. 1335–1373, 2002.

SONI, M. G.; TAYLOR, S. L.; GREENBERG, N. A.; BURDOCK, G. A. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: A review of the published literature. **Food and Chemical Toxicology**, v. 40, n. 10, p. 1335–1373, 2002. Pergamon.

STETER, J. R.; ROCHA, R. S.; DIONÍSIO, D.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 117, p. 127–133, 2014.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of the Total Environment**, 2012.

TAVARES, R. S.; MARTINS, F. C.; OLIVEIRA, P. J.; RAMALHO-SANTOS, J.; PEIXOTO, F. P. Parabens in male infertility-Is there a mitochondrial connection? **Reproductive Toxicology**, v. 27, n. 1, p. 1–7, 2009.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. Metcalf & Eddy, Inc.** 2003.

TERASAKI, M.; TAKEMURA, Y.; MAKINO, M. Paraben-chlorinated derivatives in river waters. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 4, p. 401–406, 2012.

TRAN, H. N.; CHAO, H.-P.; YOU, S.-J. Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods: Synthesis and characterizations. **Adsorption Science & Technology**, p. 026361741668483, 2017.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, 2017.

TSOUROUNAKI, K.; ARONIADA, G.; PSILLAKIS, E. Photodegradation of methylparaben in various environmental aqueous solutions by 254 nm irradiation. **Crete 2012: 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management**, p. 1–7, 2012.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum* sp. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 8–9, p. 869–873, 2001.

VELEGRAKI, T.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; POULIOS, I. Solar-induced heterogeneous photocatalytic degradation of methyl-paraben. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 2–11, 2015. Elsevier B.V.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017–4029, 2007. Pergamon.

WANKAT, P. C. Adsorption engineering. **Reactive Polymers**, v. 14, n. 3, p. 269–270, 1991. Elsevier.

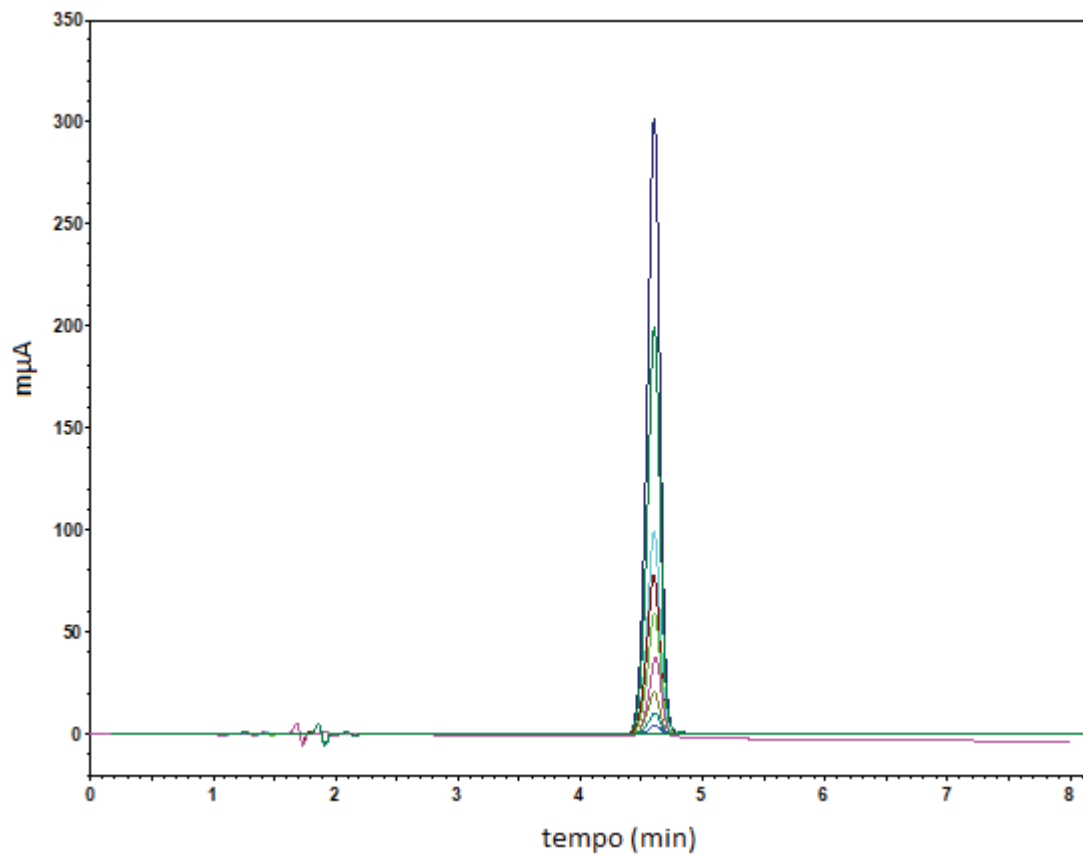
WEBER, W. J.; SMITH, J. E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environ.Sci. Techno.**, v. 21, n. 11, p. 1040–1050, 1987.

WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X.; et al. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. **Water Research**, v. 67, p. 330–344, 2014. Pergamon.

XU, X.; GAO, B.; TAN, X.; et al. Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 1–6, 2013.

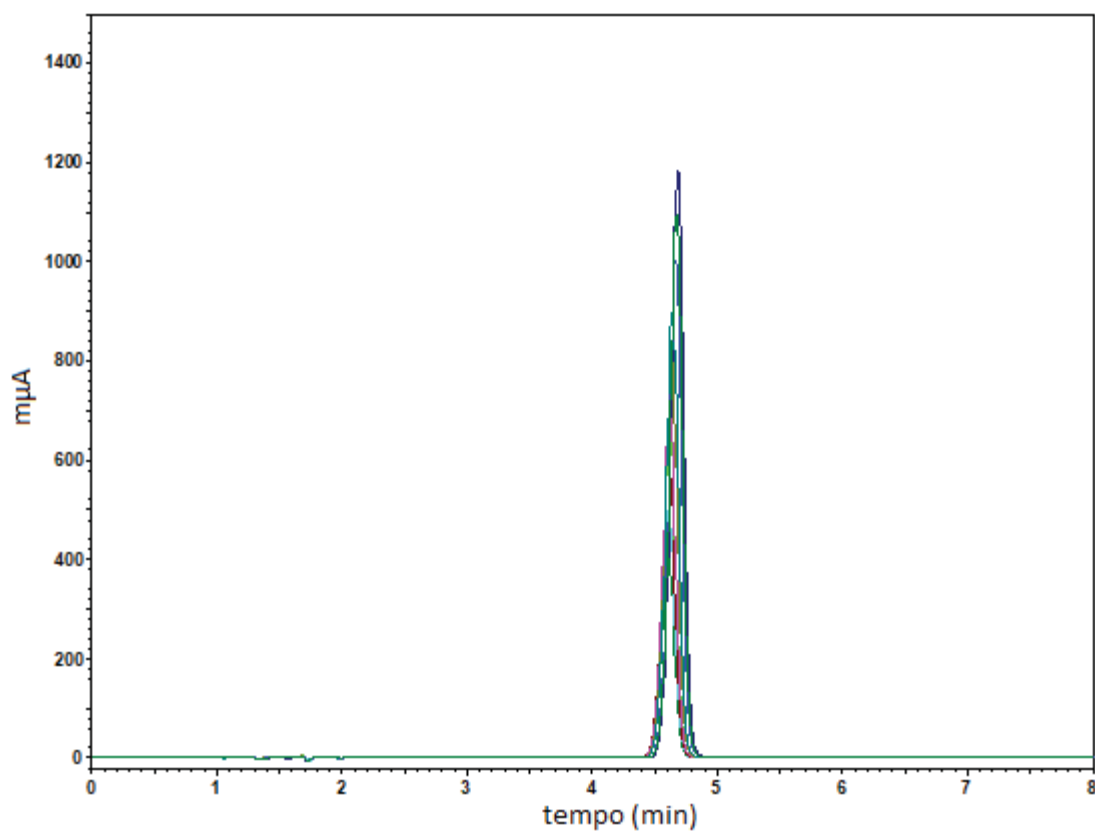
YAMAMOTO, H.; TAMURA, I.; HIRATA, Y.; et al. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. **Science of the Total Environment**, v. 410–411, p. 102–111, 2011. Elsevier B.V.

ZUIM, D.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A.R.; et al. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 284-292, 2011.

APÊNDICEFIGURA 24 – CROMATOGRAMA OBTIDO DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE METILPARABENO A 30 MG L⁻¹

FONTE: O autor (2017)

FIGURA 25 – CROMATOGRAMA OBTIDO DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE METILPARABENO A 120 MG L⁻¹



FONTE: O autor (2017)