



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

**ESTUDO DA REGENERAÇÃO COM NaOH EM CARVÃO ATIVADO SATURADO  
UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Larisse Maria de Oliveira Machado



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

Larisse Maria de Oliveira Machado

**ESTUDO DA REGENERAÇÃO COM NaOH EM CARVÃO ATIVADO SATURADO  
UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Rio de Janeiro  
2013



UFRJ

Larisse Maria de Oliveira Machado

**ESTUDO DA REGENERAÇÃO COM NaOH EM CARVÃO ATIVADO SATURADO  
UTILIZADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadoras:

Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Rio de Janeiro

2012

Machado, Larisse Maria de Oliveira

Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo / Larisse Maria de Oliveira Machado. – 2012.

101f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo  
Lídia Yokoyama

1. Carvão Ativado Granular. 2. Regeneração. 3. Isotermas de adsorção. 4. Curva de ruptura. I. Araújo, Fabiana V. F e Yokoyama, Lídia. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



UFRJ

**ESTUDO DA REGENERAÇÃO COM NaOH EM CARVÃO  
ATIVADO SATURADO UTILIZADO NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Larisse Maria de Oliveira Machado

Orientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca Araújo, D.Sc.

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiana Valéria da Fonseca Araújo

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lídia Yokoyama

---

Prof. Dr. Cristiano Piacsek Borges

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Magali Christe Cammarota

---

Dr<sup>a</sup>. Priscilla Lopes Florido

Rio de Janeiro

2013

## RESUMO

MACHADO, Larisse Maria de Oliveira. **Estudo da regeneração com NaOH em carvão ativado saturado utilizado no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Sistemas de resfriamento consomem de 40 a 60% de toda água utilizada em refinarias de petróleo. A instalação de um sistema de tratamento terciário de efluente visando ao reúso em sistemas de resfriamento pode minimizar a captação de água dos recursos naturais. Em uma refinaria de petróleo uma Unidade Protótipo para tratamento terciário após o tratamento biológico foi implantada contendo uma etapa de remoção de carbono orgânico total (COT) residual recalcitrante por meio de colunas de adsorção em carvão ativado granular (CAG). Com o objetivo de aumentar o ciclo da utilização do carvão ativado, este trabalho visa avaliar a regeneração do CAG saturado com solução de NaOH. Para isso, foram avaliadas as concentrações de NaOH de 0,05%, 0,1%, 0,5%, 1% e 2% em massa e temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C. Inicialmente, a isoterma de Freundlich foi utilizada para análise dos dados. Nas concentrações de 0,5% e 1% de NaOH e temperatura de 50°C foram obtidos os melhores resultados da constante  $k$  indicando melhor capacidade de adsorção do carvão regenerado. Em seguida, nas colunas de adsorção, as curvas de rupturas confirmaram o efeito positivo da regeneração nos carvões com 0,5% e 1% de NaOH a 50%, além dos carvões com 0,5% a 80°C e 1% a 25°C. Os resultados do teste em coluna, do carvão regenerado a 80°C e 0,5% NaOH, indicaram uma adsorção de 58% de COT do efluente, sendo a melhor eficiência com 14,33 mg COT/g CAG.

Palavras chaves: Carvão ativado granular (CAG), Regeneração, Isotermas de Adsorção, Curvas de ruptura.

## ABSTRACT

MACHADO, Larisse Maria of Oliveira. **Study of regeneration with NaOH in saturated granular activated carbon used on the treatment of petroleum refinery effluents.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertation (Master's Degree) – Environmental Engineering Program, Polytechnic School and Chemistry School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The cooling systems consume 40 to 60% of all water used in petroleum refineries. The installation of a secondary effluent treatment, seeking its reuse on cooling systems, can minimize the waste of this great volume of captured water. In a petroleum refinery, a Industrial Pouring Treatment Station – (IPTS) was deployed on a pilot scale and one of its units aims to remove the recalcitrant residual total organic carbon (TOC) by means of adsorption columns on granular activated carbon (GAC). With the objective of increasing the thermal reactivation cycle of the activated carbon, this work seeks to evaluate the regeneration of GAC saturated with a NaOH solution. In order to find the best conditions for the regeneration, the trials were accomplished with solutions of 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, and 2% in NaOH mass and on 25°C, 50°C, and 80°C temperatures. The Freundlich isotherm was used to analyse the data. On 0,5% and 1% NaOH concentrations and on 50°C temperature, the best results of the k constant were obtained, indicating a better adsorption capacity of the regenerated charcoal. On the adsorption columns, the ruptures curves confirmed the positive effect of the regeneration on the charcoals with 0,5% and 1% of NaOH at 50%, besides the carbons with 0,5% at 80°C and 1% at 25°C. The C8 column, with the carbon regenerated at 80°C and 0,5% of sodium hydroxide, have obtained a removal of 58% of effluent's TOC, being the best efficiency amongst all the columns of fixed bed with 14,33 mg TOC/g GAC.

Key words: Granular Activated Carbon (GAC), Regeneration, Adsorption Isotherms, Rupture Curves.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Esquema geral para a produção de carvão ativado. Fonte: Crittenden <i>et al</i> (2012).....	19
Figura 2:	Estrutura do carbono grafitizável (a e b) e não grafitizável ou turboestrática (c e d). Fonte: Marsh (1988) <i>apud</i> Ferrari, (1998).....	20
Figura 3:	Distribuição dos tamanhos de poros do carvão ativado. Fonte: Adaptado de Florido, (2011) .....	22
Figura 4:	Representação dos diferentes tipos de poros do carvão ativado: (a), (b) e (c) aberto sendo (b) gargalo de garrafa e (c) cilíndrico; (d) fechado e (e) rugosidade da superfície. Fonte: Ferreira, (2007).....	23
Figura 5:	Alguns grupos funcionais da superfície de carvões ativados: (a) carboxílico, (b) fenólico, (c) quinona, (d) lactona normal, (e) lactona fluoresceína, (f) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos, (g) cromeno, (h) pirona. Fonte: Adaptado de Jankowska, (1991) <i>apud</i> Fernandes, (2008) .....	24
Figura 6:	Transporte externo e interno de um adsorvato em massa líquida para a partícula de carvão ativado. Fonte: Çeçen e Aktaş (2012) .....	28
Figura 7:	Esboço da definição para a análise de balanço de massa de carbono adsorção. Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2003).....	31
Figura 8:	Tipos de isotermas de adsorção classificadas por Brauner <i>et al</i> (1940)	32
Figura 9:	Tipos de histereses que podem ocorrer nas isotermas de adsorção. Fonte: Modificado de Amgarten (2006) .....	33
Figura 10:	Curvas de isotermas de adsorção segundo Çeçen e Aktaş, (2012) .....	35
Figura 11:	Curva de ruptura para adsorção em coluna. Fonte: Ramalho, 1983 .....	38
Figura 12:	Detalhamento do processo de adsorção em coluna até a curva de ruptura. Fonte: Peruzzo, (2003).....	40
Figura 13:	Colunas de adsorção em série com fluxo descendente. Q é vazão de entrada e saída da coluna e $C_o$ e $C_E$ são a concentração de entrada e saída, respectivamente. Fonte: Adaptado de Ramalho (1983) e Metcalf e Eddy (2003) .....	41
Figura 14:	Balanço de massa global das curvas de ruptura ou <i>breakthrough</i> . Fonte: modificado de Cerutti, (2007).....	42
Figura 15:	Volume estequiométrico ocorre no ponto de simetria da curva de ruptura onde as áreas L e U são iguais. Fonte: Tavares, (2007) .....	43
Figura 16:	Representação dos poros do carvão ativado saturado com soluto .....	46

Figura 17:	(a) A) Actiflo, B) Filtros de areia, C) Filtros de CAG, D e E) Tanque de alimentação para EDR e F) EDR; (b) Detalhe do filtro de carvão ativado. Fonte: Florido e Santiago, (2009) ..... 52
Figura 18:	Esquema do sistema de tratamento de efluente da refinaria de petróleo REGAP e os efluentes utilizados neste estudo..... 54
Figura 19:	Regeneração do carvão ativado saturado em béqueres utilizando banho para manter a temperatura de 50°C e 80°C ..... 55
Figura 20:	Ensaio de isoterma de adsorção dos carvões virgem, saturado e regenerado ..... 56
Figura 21:	Esquema do sistema de adsorção em coluna rápida de pequena escala (RSSCT) utilizando carvão ativado granular onde 1) Bombona de alimentação, 2) Bomba de diafragma, 3) Corrente de efluente destinado à coluna, 4) Corrente de efluente que retorna à bombona de alimentação, 5) Monômetro, 6) Coluna de Carvão Ativado, 7) Coletor automático, 8) Erlenmeyers para coleta da amostra, 9) Becker de descarte e 10) Computador com programação de coleta das amostras.....58
Figura 22:	Somatório da massa de Carbono Orgânico Total acumulado nas soluções regenerantes de NaOH nas temperaturas de 25°C e 50°C.... 66
Figura 23:	Isotermas de Adsorção dos carvões virgem, saturado e dos regenerados realizadas na etapa de levantamento dos parâmetros ideais para o estudo..... 67
Figura 24:	Gráfico do pH das soluções regenerantes nos intervalos de tempo de 3h, 6h, 9h, 24h, 27h, 30, 33h, 45h e 48 horas de regeneração do carvão ativado ..... 69
Figura 25:	Gráficos das absorvâncias das soluções regenerantes nos intervalos de tempo de 3h, 6h, 9h, 24h, 27h, 30, 33h, 45h e 48 horas de regeneração do carvão ativado ..... 70
Figura 26:	Massa de COT acumulado nas soluções regenerantes com 0,1%, 0,5% e 1% de NaOH utilizando carvão virgem como padrão branco (carvão virgem + solução de NaOH) na temperatura de 25°C..... 120
Figura 27:	Massa de COT acumulado nas soluções regenerantes com 0,1%, 0,5% e 1% de NaOH utilizando carvão virgem como padrão branco (carvão virgem + solução de NaOH) na temperatura de 50°C..... 120
Figura 28:	Massa de COT acumulado nas soluções regenerantes com 0,1%, 0,5% e 1% de NaOH utilizando carvão virgem como padrão branco (carvão virgem + solução de NaOH) na temperatura de 80°C..... 121
Figura 29:	Somatório da massa de Carbono Orgânico Total acumulado nas

	soluções regenerantes de 0,1%; 0,5% e 1% NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.....	72
Figura 30:	Isotermas de adsorção dos carvões regenerados com 0,1%; 0,5% e 1% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.....	74
Figura 31:	Curvas de ruptura de COT e absorvância do carvão saturado (a) e (b); e do carvão virgem (c) e (d), respectivamente.....	79
Figura 32:	Curvas de ruptura de COT e absorvância dos carvões regenerados a 0,1% de NaOH nos gráficos (a) e (b) a 25°C; (c) e (d) a 50°C; (e) e (f) a 80°C respectivamente .....	80
Figura 33:	Curvas de ruptura de COT e absorvância dos carvões regenerados a 0,5% de NaOH nos gráficos (a) e (b) a 25°C; (c) e (d) a 50°C; (e) e (f) a 80°C respectivamente .....	82
Figura 34:	Curvas de ruptura de COT e absorvância dos carvões regenerados a 0,1% de NaOH nos gráficos (a) e (b) a 25°C; (c) e (d) a 50°C; (e) e (f) a 80°C respectivamente .....	84
Figura 35:	Curvas de ruptura dos carvões a) regenerados a 0,1% de NaOH, b) regenerados a 0,5% de NaOH e c) regenerados a 1% de NaOH, respectivamente .....	86
Figura 36:	Volume da área acima da curva de ruptura de COT (a) e Absorvância (b) para cada coluna sendo S a capacidade útil do leito e U a capacidade não utilizada. 1) Virgem; 2) Saturado; 3) 0,1% 25°C; 4) 0,1% 50°C; 5) 0,1% 80°C; 6) 0,5% 25°C; 7) 0,5% 50°C; 8) 0,5% 80°C; 9) 0,1% 25°C; 10) 0,1% 50°C e 11) 0,1% 80°C.....	88
Figura 37:	Quantidade de carbono orgânico adsorvido em cada coluna até o volume de ruptura, volume estequiométrico e o volume final de operação de cada coluna.....	90
Figura 38:	Isoterma de adsorção-dessorção do carvão a) virgem e b) saturado .....	95
Figura 39:	Isoterma de adsorção-dessorção do carvão regenerado com solução de 0,1% de NaOH a 25°C .....	96
Figura 40:	Isoterma de adsorção-dessorção do carvão regenerado com solução de a) 0,5% de NaOH a 25°C, b) 0,5% de NaOH a 50°C e c) 0,5% de NaOH a 80°C .....	97
Figura 41:	Isoterma de adsorção-dessorção do carvão regenerado com solução de a) 1% de NaOH a 25°C e b) 1% de NaOH a 50°C.....	97
Figura 42:	Distribuição do tamanho do poro do carvão virgem.....	124
Figura 43:	Distribuição do tamanho do poro do carvão saturado.....	122
Figura 44:	Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,1% NaOH a 25°C .....	125

Figura 45: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,5% NaOH a 25°C .....	125
Figura 46: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,5% NaOH a 50°C .....	126
Figura 47: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,5% NaOH a 80°C .....	126
Figura 48: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 1% NaOH a 25°C .....	127
Figura 49: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 1% NaOH a 50°C .....	127
Figura 50: Distribuição dos tamanhos de poros para carvões ativados com diferentes materiais precursores. Fonte: Adaptado de Crittenden <i>et al</i> (2012). .....	99
Figura 51: Espectrometria do carvão virgem e do carvão saturado .....	101
Figura 52: Espectrometria do carvão regenerado com 0,1% de NaOH a 25°C.....	102
Figura 53: Espectrometria do carvão regenerado com 0,5% de NaOH a 25°C.....	103
Figura 54: Espectrometria do carvão regenerado com 0,5% de NaOH a 50°C.....	104
Figura 55: Espectrometria do carvão regenerado com 0,5% de NaOH a 80°C.....	105
Figura 56: Espectrometria do carvão regenerado com 1% de NaOH a 25°C.....	106
Figura 57: Espectrometria do carvão regenerado com 1% de NaOH a 50°C.....	106
Figura 58: a) Análise Termogravimétrica (TG) e b) Derivada Termogravimétrica (DTG) dos carvões virgem, saturado e dos regenerados com NaOH a 0,1% 25°C; 0,5% a 25°C, 50°C e 80°C e 1% a 50°C.....	108
Figura 59: Análise termogravimétrica diferencial (DTA) dos carvões virgem, saturado e dos regenerados com NaOH a 0,1% 25°C; 0,5% a 25°C, 50°C e 80°C e 1% a 50°C .....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Tamanho de poros típicos em carvões ativados. Fonte: adaptado de Ruthven, (1984).....	21
Tabela 2:	Principais diferenças entre a adsorção física e a química .....	27
Tabela 3:	Resumo dos principais parâmetros que afetam a adsorção de fluidos em carvão ativado. Fonte: Çeçen e Aktaş, 2012 .....	29
Tabela 4:	Parâmetros para realização dos ensaios em coluna rápida de pequena escala (RSSCT) .....	60
Tabela 5:	Parâmetros analisados no monitoramento do efluente bruto, solução regenerante e efluente da coluna rápida .....	61
Tabela 6:	Características do carvão ativado granular Brascarbo Hidroactiv HC-900.....	62
Tabela 7:	Caracterização dos efluentes de saturação do carvão ativado granular (CAG) .....	65
Tabela 8:	Parâmetros das isotermas de Freundlich, as constantes $k$ e $n$ .....	68
Tabela 9:	Parâmetros das isotermas de Freundlich encontrados nos ensaios para cada carvão estudado .....	75
Tabela 10:	Massa, tempo, volume e número de leitos obtidos nos ensaios das curvas de ruptura de cada coluna.....	85
Tabela 11:	Capacidade de adsorção estequiométrica (S), capacidade não utilizada (U) e capacidade máxima das colunas ( $S_{\infty}$ ) .....	91
Tabela 12:	Resumo dos resultados de tempo, volume, COT adsorvido e capacidade de adsorção de COT nos pontos de ruptura e saturação obtidos das curvas de ruptura dos carvões ativados em colunas de leito fixo.....	94
Tabela 23:	Resultados da adsorção em $N_2$ para os carvões virgem, saturado e regenerados.....	98

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	16
2.1 Objetivo Geral .....	16
2.2 Objetivos Específicos .....	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1 Efluente de refinaria de petróleo .....	17
3.2 Carvão ativado .....	17
3.2.1 Produção do carvão ativado.....	18
3.2.2 Propriedades do carvão .....	20
3.3 Adsorção .....	24
3.3.1 Mecanismo da adsorção .....	27
3.3.2 Isotermas de adsorção.....	30
3.3.2.1 Isoterma de Freundlich.....	36
3.3.2.2 Isoterma de BET (Brunauer, Emmet e Teller) .....	36
3.4 Adsorção em leito fixo .....	37
3.4.1 Curva de ruptura ou saturação.....	37
3.4.2 Coluna Rápida de Pequena Escala ou RSSCT ( <i>Rapid Small Scale Column Tests</i> ) .....	44
3.4.3 Regeneração de carvão ativado.....	45
3.4.3.1 Tipos de regeneração.....	47
3.4.3.2 Estudos sobre regeneração de carvão ativado .....	50
METODOLOGIA.....	52
4.1 Amostra de efluente industrial .....	52
4.2 Processo de regeneração .....	54
4.3 Isotermas de adsorção.....	55
4.4 Curvas de ruptura – Teste em coluna rápida .....	57
4.5 Metodologias Analíticas.....	60
4.5.1 Caracterização do efluente utilizado.....	60
4.5.1.1 Absorvância UV (254nm) .....	61
4.5.1.2 Carbono Orgânico Total (COT).....	61

4.5.2 Caracterização do Carvão Ativado Granular (CAG) .....	62
4.5.2.1 Adsorção em Nitrogênio (BET) .....	62
4.5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV) .....	63
4.5.2.3 Análises Térmicas (TGA e DTA) .....	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	65
5.1 Processo de regeneração e isothermas de adsorção .....	65
5.2 Curvas de ruptura ou saturação .....	76
5.3 Caracterização do carvão ativado granular (CAG) .....	95
5.3.1 Adsorção de Nitrogênio .....	95
5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV) .....	100
5.3.3 Análises térmicas (TGA e DTA).....	107
6. CONCLUSÕES .....	111
7. RECOMENDAÇÕES .....	112
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	113
ANEXO A .....	122
ANEXO B .....	124



## 1. INTRODUÇÃO

A indústria de refino do petróleo gera efluentes líquidos contendo compostos orgânicos que mesmo após o tratamento secundário, ainda apresentam uma quantidade de Carbono Orgânico Total (COT) residual difícil de degradação, especialmente os hidrocarbonetos solúveis de difícil degradação biológica. Visando ao reúso desta corrente de efluente, em unidades de torre de resfriamento, foi projetada, na refinaria de petróleo localizada em Betim – MG, uma unidade protótipo para tratar o efluente final após tratamento secundário. Esta unidade é composta por várias operações unitárias, dentre elas, uma etapa de remoção de sólidos suspensos coloidais pelo sistema ACTFLO®, seguido por uma etapa de filtração em leito de areia, adsorção em carvão ativado granular (CAG) para remoção do COT residual recalcitrante e por fim eletrodíálise reversa (EDR) para a remoção parcial de sais.

A tecnologia de adsorção em filtro de carvão ativado desponta como uma alternativa para a remoção de matéria orgânica recalcitrante residual do tratamento biológico convencional empregado. O carvão ativado atua na remoção dos compostos orgânicos dissolvidos e o processo de remoção se dá pela adsorção do poluente na superfície ativa dos poros do carvão ativado.

O carvão ativado granular (CAG) é amplamente utilizado como adsorvente devido a sua elevada área superficial e estrutura porosa, podendo assim adsorver gases e compostos dispersos ou dissolvidos em líquidos (MATSON e MARK, 1971). A capacidade teórica de adsorção do carvão para um contaminante específico pode ser determinada pelo levantamento da sua isoterma de adsorção em testes em batelada.

Normalmente, a isoterma de adsorção é determinada para um único composto, mas também pode ser determinada para misturas heterogêneas de compostos usando um grupo de parâmetros, tais como: carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), halogênios orgânicos dissolvidos (HOD), absorvância em UV e fluorescência, como uma medida da concentração total de substâncias que estão presentes. A mistura é tratada com um único composto na equação da isoterma (SNOEYINK, 1990).

Após certo tempo de uso, os poros da superfície do CAG são preenchidos, tornando-o saturado. Quando o tempo de saturação do CAG é baixo, faz-se necessária uma demanda maior de carvão virgem para a reposição no filtro, elevando os custos, além da geração de uma grande quantidade de resíduo sólido. Para minimizar os custos com a troca e disposição final do carvão saturado, este pode ser submetido ao processo de regeneração, favorecendo a limpeza dos poros e a recuperação da capacidade adsortiva do carvão.

A literatura cita alguns métodos para regeneração do carvão ativado saturado. O processo convencional de regeneração de carvão ativado envolve o aquecimento do carvão a cerca de 800 a 1000 °C em um forno ou mufla em um ambiente redutor (normalmente vapor d'água). Os demais métodos de regeneração de carvão ativado envolvem a regeneração química que consiste na extração com solventes orgânicos, reações de ácidos básicos (oxirredução) ou regeneração biológica, utilizada apenas para compostos saturados por moléculas biodegradáveis e antes ou não da regeneração térmica, com intuito de prolongar sua vida útil (AKTAŞ e ÇEÇEN, 2007).

A regeneração diminui a necessidade de aquisição de carvão ativado virgem e com isso há um reaproveitamento do carvão, retornando-o novamente para o ciclo de tratamento. Esse tipo de reciclagem cumpre parte dos objetivos da Política Nacional de Resíduos Sólidos e dos princípios da Ecologia Industrial, reduzindo a geração de resíduo sólido e favorecendo o seu reúso.

A grande vantagem de avaliar a regeneração do carvão com solução de NaOH se deve ao fato das indústrias de refino de petróleo gerarem uma corrente alcalina de soda chamada de soda gasta, a qual poderia ser reaproveitada na regeneração do CAG após avaliação criteriosa de sua composição para determinar o grau de purificação. Atualmente, a solução residual de hidróxido de sódio utilizada no processo de regeneração do carvão poderá ser encaminhada juntamente com a corrente de soda gasta. A soda gasta na refinaria é descartada para a ETDI com vazão controlada de forma.

O carvão ativado é utilizado como pré-tratamento para o processo de separação por membranas, para a remoção de Carbono Orgânico Total (COT), que pode ser considerada a fração dissolvida (COD) residual, em decorrência da água já ter sido passada por filtração. Este COD seria a fração recalcitrante do tratamento

secundário e deve ser removido para evitar a formação de “*fouling*” nas membranas do sistema da EDR. Por esta razão, os fabricantes das membranas estabelecem um COD menor do que 10mg/L para sistemas de EDR.

Com o objetivo de aumentar a vida útil do carvão ativado e reduzir custos com a troca do leito de carvão, este trabalho visou estudar a regeneração química do Carvão Ativado Granular (CAG) saturado da Unidade Protótipo da refinaria de petróleo. A regeneração foi avaliada por dissolução dos compostos orgânicos adsorvidos na superfície do carvão com solução de NaOH. A grande motivação da utilização de solução de NaOH deve-se a existência de um rejeito aquoso chamado de “soda gasta”, de elevada concentração de NaOH, nas refinarias de petróleo.

## **2. OBJETIVO**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a regeneração de carvão ativado granular (CAG), saturado com efluente da indústria do petróleo, utilizando solução de NaOH.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar o efeito das diferentes concentrações de NaOH na regeneração do carvão ativado granular saturado
- Avaliar o efeito das diferentes temperaturas das soluções de NaOH na regeneração do carvão ativado granular saturado
- Avaliar a capacidade de adsorção do carvão ativado utilizando isoterms de Freundlich, após regeneração com solução de NaOH bem como do carvão ativado virgem e saturado para efeito de comparação.
- Levantar a curva de saturação ou curva de ruptura dos carvões virgem, saturado e regenerado.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Efluente de Refinaria de petróleo**

A crescente demanda mundial pelos produtos derivados do petróleo tem exigido maiores produções e isso aumenta substancialmente a captação e utilização da água no processo de refino do petróleo.

O consumo de água em refinarias de petróleo é bastante elevado devido à necessidade de utilização da água em praticamente todas as operações como, por exemplo, refino do petróleo bruto, fabricação de combustíveis, lubrificantes e petroquímicos intermediários, mas principalmente no sistema de resfriamento (MARIANO, 2001; WAKE, 2005).

Os efluentes do refino do petróleo são compostos de óleo e graxa, juntamente com muitos outros compostos orgânicos tóxicos com destaque para os hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno (LUZ, 2009; DIYA'UDDEEN, 2011). Esses hidrocarbonetos de cadeia pequena possuem grande solubilidade em água, o que dificulta sua remoção da solução aquosa (BRAILE *et al*, 1993).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos que possuem moléculas formadas por carbono e hidrogênio e podem se apresentar em configurações saturadas e insaturadas, tais como os alcanos e os hidrocarbonetos aromáticos, respectivamente (PEDROZO *et al*, 2002).

Os compostos orgânicos dissolvidos recalcitrantes presentes no efluente de refinaria residual do tratamento biológico podem ser removidos principalmente por meio de tecnologias de tratamento que utilizam adsorção em carvão ativado (LIN e HUANG, 1999).

#### **3.2 Carvão ativado**

O uso do carvão ativado foi limitado durante anos ao tratamento de água potável, principalmente devido à necessidade de fornecer água sem os contaminantes orgânicos que são altamente prejudiciais a saúde humana. Em meados de 1960, os Estados Unidos, Inglaterra e Alemanha iniciaram o uso do carvão no tratamento de águas residuárias (RIZZO, 1980).

As investigações ao longo dos anos contribuíram para o desenvolvimento de um carvão com alta área superficial que ao atingir a saturação, após a remoção de contaminantes orgânicos dissolvidos em águas residuais, poderia ser reativado (BERNADIN JR, 1980). Desde então, a adsorção em carvão ativado é considerada uma das melhores tecnologias utilizadas para remoção de sabor, odor, cor e compostos orgânicos recalcitrantes (METCALF e EDDY, 2003).

As matérias primas carbonáceas disponíveis para a fabricação do carvão ativado geralmente são o coque de petróleo, carvão betuminoso, antracito, turfa, madeira e casca de nozes e côco. O alto custo na aquisição do carvão movimentou a procura por materiais alternativos como ossos, lodo, endocarpo de côco, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas entre outros (U.S. ARMY CORPS ENGINEERING, 2001; FERNANDES, 2008).

### **3.2.1 Produção do carvão ativado**

A Figura 1 mostra um esquema geral da produção de carvão ativado com suas principais etapas: a carbonização pirolítica e a ativação física ou química. A etapa de carbonização tem por objetivo a desidratação da matéria-prima, a remoção de subprodutos indesejáveis como gases, alcatrão e outros hidrocarbonetos, e a conversão da matéria orgânica em carbono elementar por meio do processo de pirólise, na ausência de oxigênio, e nas temperaturas entre 400 e 600°C. A ativação física ou térmica pode ser feita utilizando gases de oxidação como o vapor e/ou o dióxido de carbono em temperaturas entre 700°C e 1000°C, já a ativação química necessita de produtos, tais como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco. O processo de ativação visa a abertura e multiplicação dos poros, resultando em uma estrutura porosa interna com grande área superficial específica, além da formação dos grupos funcionais que compõem os sítios ativos do carvão ativado (TENG *et al*, 1997; KHALILI, 2000; BANSAL e GOYAL, 2005; ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

De acordo com Crittenden *et al* (2012), o método direto de produção do carvão envolve as etapas de separação das partículas por tamanho, carbonização, ativação e peneiramento, podendo ser aplicado para casca de côco, carvões relativamente rígidos e materiais a serem usados como carvão em pó. Já as etapas

de reconstituição e pré-tratamento, são geralmente empregadas para materiais como a turfa, linhita, coque, gasolina e carvões betuminosos.

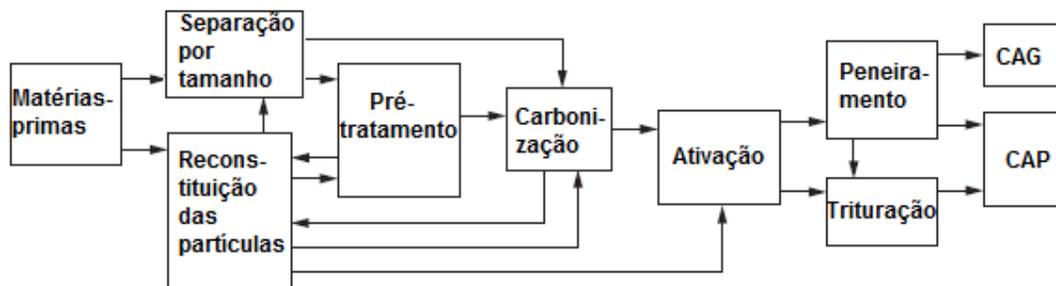
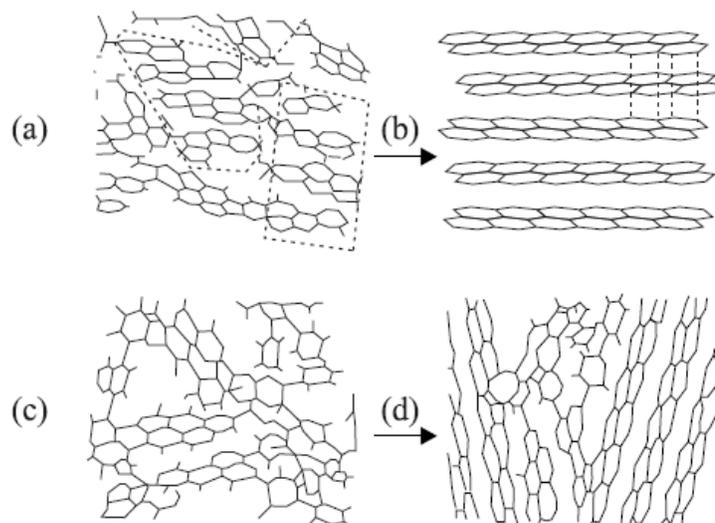


Figura 1: Esquema geral para a produção de carvão ativado. Fonte: Crittenden *et al* (2012).

No processo de pirólise ocorre a remoção na forma gasosa dos elementos hidrogênio e oxigênio dando início à formação da estrutura cristalina do carvão. Em seguida, os átomos de carbono elementar são liberados e agrupados em formações semelhantes à estrutura do grafite, porém contendo alguns desvios (JANKOWSKA, 1991 *apud* FERNANDES, 2008). As Figuras 2c e 2d apresentam a estrutura do carvão ativado não grafitizável chamada de estrutura turboestrática.

Segundo Ruthven (1984), o carvão ativado possui uma estrutura constituída basicamente de microcristais elementares não grafiticos empilhados em orientação randômica, sendo os espaços formados entre os cristais, os microporos. As condições iniciais da pirólise e os procedimentos de ativação podem afetar diretamente a distribuição e o volume total dos poros associados com as faixas de tamanho de poros. A superfície porosa do carvão é essencialmente apolar, embora possa surgir uma pequena polaridade devido a oxidação de superfície, resultando em adsorventes que tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos.



**Figura 2: Estrutura do carbono grafítizável (a e b) e não grafítizável ou turboestrúctico (c e d).  
Fonte: Marsh (1988) apud Ferrari (1998).**

Os dois tipos de carvões gerados após as etapas de carbonização e ativação são o carvão ativado em pó – CAP ou *Powder Activated Carbon (PAC)*, que possui diâmetro menor que 0,1 mm, grande área superficial, estrutura porosa bem distribuída, predominando médios e macro-poros e geralmente é utilizado em processos de filtração descontínuos. Já o carvão ativado granular – CAG ou *Granular Activated Carbon (GAC)*, com diâmetro maior que 0,1 mm possui dureza para evitar perdas por fricção e é utilizado em processos de filtração contínua como as colunas de leito fixo ou móvel por onde o fluido é filtrado e purificado. A maior vantagem do carvão ativado granular é poder ser regenerado quando sua capacidade de adsorção for atingida e ser novamente reusado (MORENO-CASTILLA, 2008).

### 3.2.2 Propriedades do carvão ativado

A superfície porosa do carvão ativado é capaz de adsorver grandes quantidades de solutos e gases por causa da sua grande superfície interna a qual está relacionada diretamente com a estrutura dos poros do material. A porosidade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação do desempenho de carvões ativados (CLAUDINO, 2003; ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa baseada nas propriedades de adsorção. Na Tabela 1, pode-se verificar algumas características classificadas de acordo com a IUPAC e com Ruthven (1984), que estabeleceram valores de volume de poro, área de superfície, densidade da partícula e porosidade típicos em carvões ativados.

**Tabela 1: Tamanho de poros típicos em carvões ativados. Fonte: adaptado de Ruthven, (1984).**

	<b>Microporo</b>	<b>Mesoporo</b>	<b>Macroporo</b>
<b>Diâmetro médio (nm)</b>	$\theta_m < 2$	$2 < \theta_m < 50$	$\theta_m > 50$
<b>Volume do poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
<b>Área de superfície (m<sup>2</sup>/g)</b>	100 - 1000	10 - 100	0,5 - 2
<b>Densidade da partícula de 0,6 - 0,9 g/cm<sup>3</sup> e porosidade de 0,4 - 0,6</b>			

A área superficial do carvão é dividida em interna e externa, sendo que a superfície interna é microporosa representada pelas paredes dos microporos e a externa é representada pelas paredes dos mesoporos, macroporos e da superfície não porosa da amostra (MURANAKA, 2010). As características dos microporos, mesoporos e macroporos segundo a IUPAC e Bansal e Goyal (2005) estão descritas a seguir:

- **Microporos:** constituem uma grande área superficial (cerca de 95% da superfície total do carvão ativado) e seu volume proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. Os microporos são preenchidos em pressão de vapor relativamente baixa, antes do início da condensação capilar.
- **Mesoporos:** contribuem para cerca de 5% da área de superfície total do carbono e são preenchidos com maior pressão relativa com a ocorrência de condensação capilar. São importantes para a adsorção de moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
- **Macroporos:** normalmente não são de grande importância para o processo de adsorção em carvões ativados, tal como a sua contribuição para a área de

superfície que não ultrapassa  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Eles atuam como canais para a passagem de moléculas de adsorção para os micros e mesoporos.

A Figura 3 ilustra a diferenciação dos poros internos do carvão ativado que se assemelham a uma rede de túneis onde correm várias bifurcações em canais cada vez menores e assim sucessivamente.

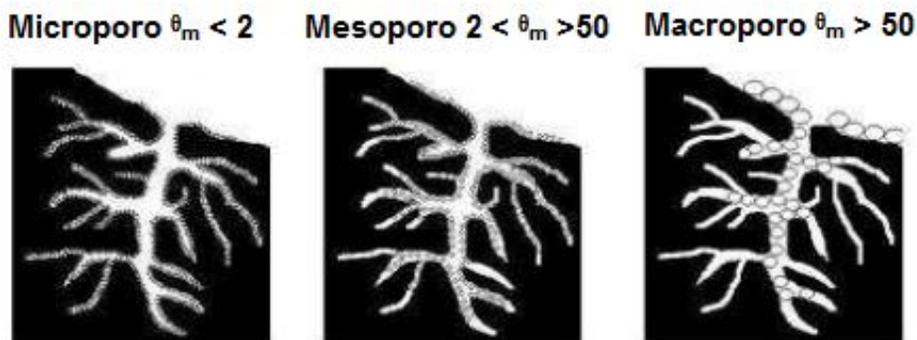


Figura 3: Distribuição dos tamanhos de poros do carvão ativado. Fonte: Adaptado de Florido, (2011).

Os poros do carvão ativado podem ser classificados também quanto à forma podendo ser abertos ou fechados conforme representado na Figura 4. Quando os poros abertos (a, b e c) permitem o fluxo de fluido entre outros poros estes são designados poros de transporte. Os poros fechados (d) são considerados isolados porque não ocorre comunicação com o fluxo de líquido, porém exercem influência sobre propriedades mecânicas, densidade e condutividade térmica. Poros do tipo “c” são considerados de forma cilíndrica e do tipo “b” gargalo de garrafa, além disso, a rugosidade (e) também faz parte da porosidade (FERREIRA, 2007; FERNANDES, 2008).

De acordo com Bansal e Goyal (2005), a área superficial e alta porosidade influenciam diretamente na capacidade de adsorção, bem como os grupos químicos presentes na superfície do carvão, pois determinam os tipos de interações com os adsorvatos. Essa natureza química varia com o tipo de carvão, mas na maioria dos carvões a superfície é apolar, tornando difícil a adsorção de eletrólitos inorgânicos e facilitando a de compostos orgânicos (YUNG-TSE HUNG, 2006).

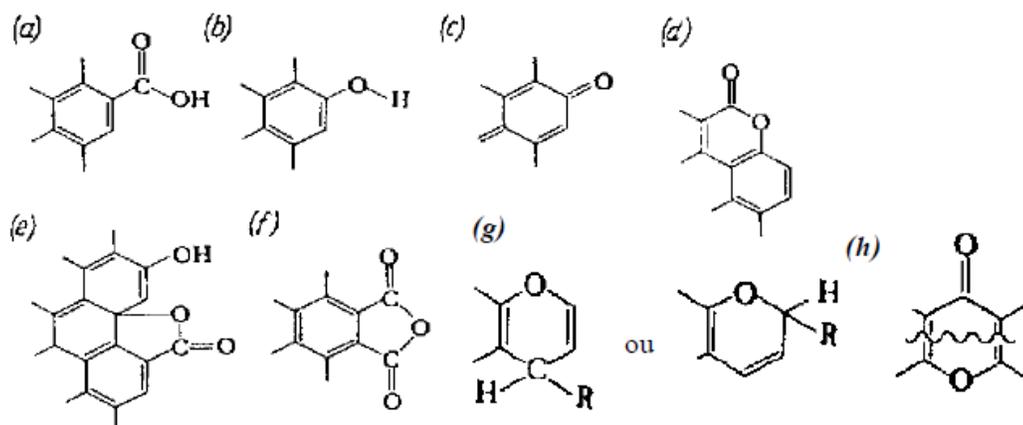


**Figura 4: Representação dos diferentes tipos de poros do carvão ativado: (a), (b) e (c) aberto sendo (b) gargalo de garrafa e (c) cilíndrico; (d) fechado e (e) rugosidade da superfície. Fonte: Ferreira, 2007.**

A superfície do carvão contém outros elementos além do carbono e são conhecidos como heteroátomos como, por exemplo, o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, cloro e enxofre. Os heteroátomos são derivados da carbonização incompleta da matéria-prima bem como da quimiossorção durante o processo de ativação (LÁSZLÓ, 2005; MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; GOLIN, 2007).

Os heteroátomos estão ligados à superfície do carvão ativado na forma de grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, carbonilas, aldeídos, éteres, aminas e nitro compostos. A natureza química da superfície do carvão determina algumas características como teor de umidade, polaridade, a acidez e propriedades físico-químicas como a reatividade química, elétrica e catalítica. O grupo funcional que desempenha grande influência nas características supracitadas é o carbono-oxigênio (EL-SHEIKH *et al*, 2004; BANSAL e GOYAL, 2005; EL-HENDAWI, 2006; ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012). A Figura 5 expõe vários grupos de superfície que podem ser encontrados em carvão ativado.

O carvão ativado pode conter grandes quantidades de minerais, principalmente íons cálcio, sulfato e fosfato. Estes grupos, bem como os grupos funcionais de superfície ácidos ou básicos, influenciam as propriedades de superfície do CAG (JULIEN *et al*, 1998).



**Figura 5:** Alguns grupos funcionais da superfície de carvões ativados: (a) carboxílico, (b) fenólico, (c) quinona, (d) lactona normal, (e) lactona fluoresceína, (f) anidrido originado de grupos carboxílicos vizinhos, (g) cromeno, (h) pirona. Fonte: Adaptado de JANKOWSKA (1991) *apud* Fernandes, (2008).

O carvão ativado possui propriedades específicas que são controladas na produção com o objetivo de determinar as aplicações do material adsorvente como, por exemplo, para sistemas de tratamento de água, efluentes industriais, purificação de gases, redução de cor, entre outros (ECKENFELDER, 1988). Alguns dos parâmetros físico-químicos para determinar as propriedades do carvão estão descritas abaixo segundo os autores Eckenfelder (1988); U.S. Army Corps Engineering (2001); Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006) e Yung-Tse Hung *et al* (2006):

- *Tamanho das partículas:* é uma propriedade importante porque influencia as características de escoamento, filtrabilidade, cinética de adsorção, entre outras. A taxa de adsorção aumenta à medida que diminui o tamanho da partícula. Em colunas de adsorção a perda de carga aumenta quando diminui o tamanho das partículas.
- *Área da superfície:* é a área do carvão ativado disponível para adsorção. Em geral, quanto maior for a área de superfície, maior será a capacidade de adsorção, considerando que as outras propriedades sejam adequadas para a adsorção do contaminante. O método BET (Brunauer, Emmett e Teller) é bastante utilizado para determinar a área de superfície do carvão através da

adsorção do nitrogênio que devido à sua pequena dimensão consegue acessar os microporos dentro das partículas de carvão.

- *Volume de poros*: é a medida do volume total de poros no interior das partículas de carvão em  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- *Número de iodo*: está relacionado com a capacidade do carvão ativado para adsorver solutos com baixa massa molecular. Geralmente os carvões ativados com elevados números de iodo, ou seja, com uma porcentagem elevada de poros nesta faixa, serão mais efetivos no tratamento de águas residuárias que predominam os solutos orgânicos com baixa massa molecular.
- *Número de azul de metileno*: está relacionado com a capacidade do carbono para adsorver substâncias com massa molecular intermediária.
- *Número de melação*: está relacionado com a capacidade do carbono para adsorver substâncias de elevada massa molecular. Carvões com números elevados de melação serão mais eficiente no tratamentos de águas residuárias com predomínio de solutos orgânicos de elevada massa molecular e também são utilizados para a descoloração de líquidos.
- *Número de fenol*: é usado como um índice da capacidade de um carbono para remover compostos que causam sabor e odor.

A aplicação de carvão ativado em muitos processos industriais requer um conhecimento específico das propriedades físicas e de adsorção. Existem muitas propriedades além das apresentadas acima como, por exemplo, a porcentagem de cinzas e de umidade, o número de abrasão, pH e a densidade aparente. A adsorção em carvão ativado depende dessas propriedades descritas acima como também das características do efluente a ser tratado.

### **3.3 Adsorção**

Quando uma superfície sólida entra em contato com uma solução a tendência é acumular e formar uma camada de moléculas de soluto na superfície do sólido devido ao desequilíbrio de forças na superfície. Esta tendência de acumular uma substância sobre a superfície de outra é chamada de adsorção (CIOLA, 1981;

ECKENFELDER, 1988). Nesse caso, a solução que foi adsorvida é chamada de adsorvato e o sólido é o adsorvente.

O processo de adsorção é espontâneo, exotérmico e pode ocorrer em monocamada, com uma única camada de moléculas, ou em multicamadas com formação de várias camadas de moléculas sobrepostas (CIOLA, 1981). A adsorção pode ocorrer entre duas fases, a saber, líquido-líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás-sólido sendo mantidos na superfície do adsorvente pela ação de forças físicas e químicas (ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

Segundo Ruthven (1984), na adsorção física ou fisissorção o adsorvato está ligado à superfície do carvão por forças de Van Der Waals as quais são relativamente fracas e semelhantes às forças moleculares de coesão e estão envolvidas na condensação de vapor ou precipitação líquida. A adsorção física pode ser reversível, isto é, o adsorvato é desorvido em resposta a uma diminuição da concentração da solução. Esse tipo de adsorção é o mecanismo mais comum pelo qual os adsorvatos são removidos no tratamento de água. Múltiplas camadas de moléculas adsorvidas podem ser formadas contendo semelhantes calores de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005; CRITTENDEN *et al*, 2012).

A adsorção química ou quimissorção envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do material adsorvente, formando uma ligação muito mais forte que a fisissorção (RUTHVEN, 1984; BANSAL e GOYAL, 2005). Na quimissorção apenas uma camada de moléculas é formada na superfície do carvão e o tipo de ligação não é reversível, mas no caso da ocorrência, a desorção é acompanhada por uma alteração química no adsorvato (CRITTENDEN *et al*, 2012). Ao contrário da fisissorção, os adsorvatos quimicamente adsorvidos não são livres para mover-se sobre a superfície ou intraporos. Diante dessas pequenas diferenças entre a fisissorção e quimissorção, pode-se dizer que é muito difícil distinguir entre esses dois tipos de adsorção (ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012). Na Tabela 2 alguns critérios de distinção entre a adsorção química e a física são apresentados, segundo Ruthven (1984); Crittenden *et al* (2012) e Çeçen e Aktaş (2012).

Tabela 2: Principais diferenças entre a adsorção física e a química.

Parâmetros	Adsorção física	Adsorção química
<b>Uso para o tratamento de água</b>	Tipo mais comum de mecanismo de adsorção	Raro no tratamento de água
<b>Velocidade do processo</b>	Limitado pela transferência de massa	Variável
<b>Tipo de ligação</b>	Mecanismos de ligação não específicos como forças de Vander Walls, condensação de vapor	Intercâmbio específico de elétrons, ligação química na superfície
<b>Tipo de reação</b>	Reversível, exotérmica	Tipicamente não reversível, exotérmica
<b>Calor de adsorção</b>	Baixo calor de adsorção 4-40 J/mol	Elevado calor de adsorção > 200 kJ/mol
<b>Cobertura</b>	Monocamada ou multicamada	Monocamada apenas
<b>Dessorção</b>	Fácil por pressão reduzida ou temperatura elevada	Difícil – elevada temperatura é necessária para quebrar ligações
<b>Espécies dessorvidas</b>	Adsorvato inalterado	Adsorvato pode mudar

### 3.3.1 Mecanismo da adsorção

A cinética de adsorção é representada pela taxa com que os adsorvatos são adsorvidos pelo carvão ativado até atingir o equilíbrio. O equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato não acontece instantaneamente devido a taxa de adsorção ser limitada pelo mecanismo de transporte de massa e dependente tanto das propriedades do adsorvente quanto do adsorvato (ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

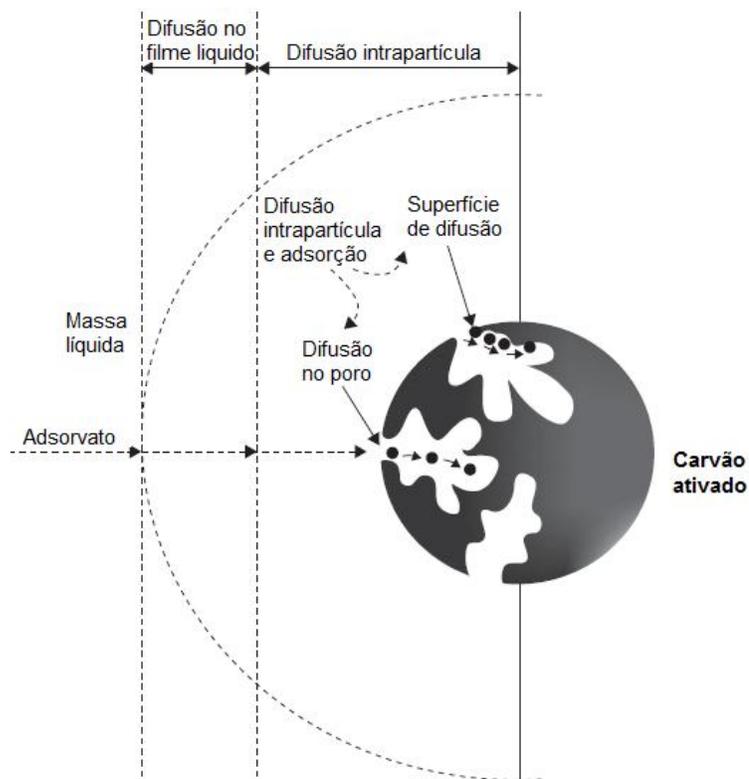
O processo de adsorção das moléculas da fase líquida para o interior do adsorvente necessita de um entendimento melhor sobre o comportamento de equilíbrio e do fenômeno de transferência de massa (PERUZZO, 2007). De acordo com Metcalf e Eddy (2003), a cinética de adsorção normalmente é direcionada por quatro diferentes processos:

- 1) transporte de massa da solução,
- 2) transporte de difusão através do filme superficial,
- 3) transporte entre os poros, e

4) de adsorção.

Os principais mecanismos de transporte de um adsorvato a uma superfície de carbono e os fenômenos de adsorção podem ser vistos na Figura 6.

O *transporte de massa da solução* envolve o movimento do soluto do seio da solução para a camada de fluido de contorno (filme líquido) em torno do adsorvente por meio da advecção. Também pode ocorrer por meio de mistura turbulenta quando o fluido percola através de um leito empacotado de CAG ou de mistura de carvão ativado em pó (CAP) em uma unidade de tratamento de água (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).



**Figura 6: Transporte externo e interno de um adsorvato em massa líquida para a partícula de carvão ativado. Fonte: Çeçen e Aktaş (2012).**

O *transporte de difusão no filme ou difusão externa* envolve o transporte por difusão do material orgânico através da película externa, que envolve as partículas de adsorvente, para a entrada dos poros do adsorvente (METCALF e EDDY, 2003).

O transporte de massa através desta camada ocorre por difusão molecular para o qual a força motriz é a diferença de concentração. A taxa desta difusão depende das propriedades hidrodinâmicas do sistema (ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

No *transporte dos poros* a molécula do adsorvato deve ser transferida para um local de adsorção no interior dos poros por meio da difusão intrapartícula. Ela é independente das condições hidrodinâmicas em um sistema, mas depende da estrutura e tamanho de poros das partículas (YOUNG TSE HUNG, 2006).

Por último, a *adsorção* realiza a conexão do material a ser adsorvido pelo adsorvente com um local de adsorção disponível, e então o adsorvato deve tornar-se ligado à superfície do adsorvente (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

Na Tabela 3 estão listados os principais parâmetros que influenciam na adsorção do soluto em carvão ativado. Além destes, o tempo de contato, a concentração de soluto na solução, a viscosidade do líquido, o teor de cinzas e a alta resistência mecânica podem influenciar na adsorção, segundo AHMEDNA *et al* (1999) e KARAKAS *et al* (2003).

**Tabela 3: Resumo dos principais parâmetros que afetam a adsorção de fluidos em carvão ativado. Fonte: Çeçen e Aktaş (2012).**

<b>Parâmetros</b>	<b>Descrição da influência</b>
<b>Área superficial do adsorvente</b>	O grau de adsorção é geralmente considerado como sendo proporcional à área específica de superfície.
<b>Características físico-química do adsorvente e do soluto</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Em geral, a adsorção de um composto aumenta com o aumento da massa molecular e o aumento do número de grupos funcionais, tais como ligações duplas ou halogêneos.</li> <li>- Existe uma relação inversa entre o grau de adsorção de um soluto específico e da sua solubilidade no solvente, influenciado pelo aumento da solubilidade do soluto no líquido, ocorrendo a diminuição de adsorção.</li> <li>- Moléculas com baixa polaridade são mais adsorvidas do que moléculas altamente polares.</li> <li>- Cadeias ramificadas geralmente são mais adsorvidas do que cadeia simples. Um aumento no comprimento das cadeias diminui a solubilidade.</li> <li>- Moléculas não dissociadas ou fracamente ionizadas são adsorvidas preferencialmente às fortemente ionizadas</li> </ul>
<b>pH</b>	Em geral, a adsorção em carvão ativado de poluentes orgânicos presentes em líquidos é aumentada com a diminuição do pH.
<b>Temperatura</b>	- O grau de adsorção deve aumentar com a diminuição da

	<p>temperatura, porque as reações de adsorção são exotérmicas.</p> <p>- No entanto, o aumento temperatura também aumenta a taxa de difusão do soluto através do líquido para o sítios de adsorção, o que eventualmente leva a uma maior adsorção.</p>
<b>Porosidade do adsorvente</b>	<p>O desempenho da adsorção depende da acessibilidade a superfície interna do carvão e da distribuição da estrutura dos poros como o número total de poros, forma e tamanho dentro do carvão.</p>
<b>Características da superfície química do adsorvente</b>	<p>- A eficiência da adsorção depende das características químicas superficiais do adsorvente.</p> <p>- A presença de grupos de oxigênio heterogêneos sobre a superfície de carbono é conhecido por reduzir a capacidade de adsorção devido à adsorção de água sobre esses grupos por meio de ligação de hidrogênio, além de afetar as propriedades de superfície, tais como a acidez de superfície, polaridade ou hidrofobicidade e a carga de superfície do carvão.</p>

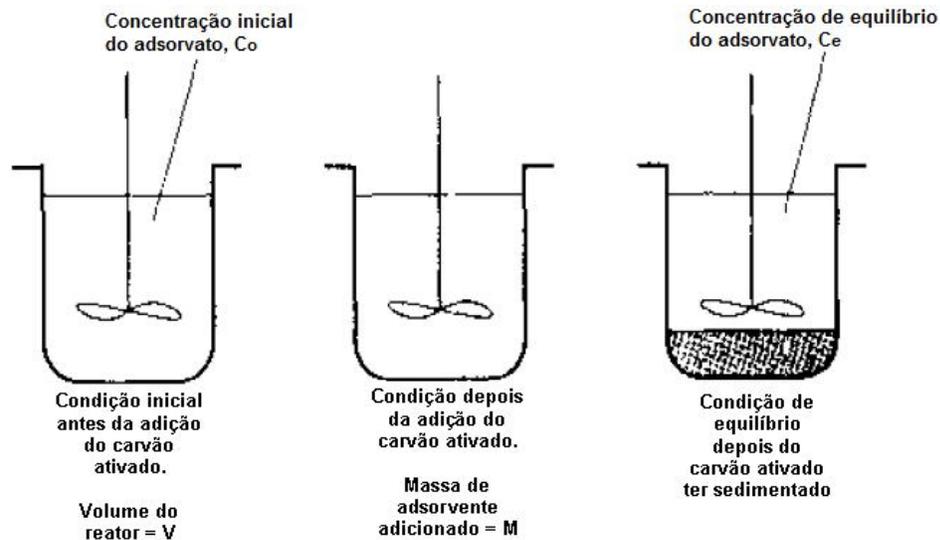
### 3.3.2 Isotermas de adsorção

Geralmente, a quantidade de material adsorvido por unidade de adsorvente ( $q_e$ ) é determinada como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na solução ( $C_e$ ) a uma temperatura constante e a função resultante é chamada de isotérma de adsorção. Em um projeto que requer a utilização do carvão ativado, tanto para o tratamento de água quanto para efluente, as isotermas são utilizadas como ferramentas experimentais para levantar informações úteis sobre o adsorvente, o adsorvato e o processo de adsorção.

A isotérma representa o estado de equilíbrio de um sistema de adsorção. Quando uma superfície sólida porosa é colocada em contato com um líquido, as moléculas presentes no fluido serão adsorvidas pela superfície do carvão. No início a taxa de adsorção será elevada devido aos inúmeros sítios ativos vazios, mas à medida que a superfície do carvão for preenchida a taxa de adsorção diminuirá continuamente e a dessorção aumentará até alcançar o equilíbrio (BANSAL e GOYAL, 2005).

No final do ensaio da isotérma, ilustrado na Figura 7, a quantidade de adsorvato que permanece em solução é mensurada e a concentração do adsorvente depois do equilíbrio é calculada usando a Equação 1. As características do adsorvato que são relevantes e podem influenciar no comportamento das isotermas

incluem a solubilidade, a estrutura molecular, a polaridade e o peso molecular (METCALF e EDDY, 2003).



**Figura 7: Esboço da definição para a análise de balanço de massa de carbono adsorção.**  
**Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy, (2003).**

Crittenden *et al.* (2005) determinam que a quantidade de carbono orgânico adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ ), em cada recipiente, é calculado através do balanço de massa da concentração do soluto.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde:  $V$  (L) é o volume da solução inicial,  $C_0$  (mg/L) é a concentração inicial da solução,  $C_e$  (mg/L) é a concentração da solução obtida no equilíbrio e  $M$  (g) é a massa de carvão em cada Erlenmeyer.

Os principais tipos de isotermas de adsorção foram classificadas por Brunauer, Emmet e Teller, também conhecida como classificação BET, e agrupadas em cinco tipos, conforme ilustrado na Figura 8. Para essa classificação, Brunauer *et al.* (1940) utilizaram isotermas de equilíbrio gás-sólido que são comumente encontradas também em resultados líquido-sólido. O formato da isoterma depende do tipo de porosidade do adsorvente.

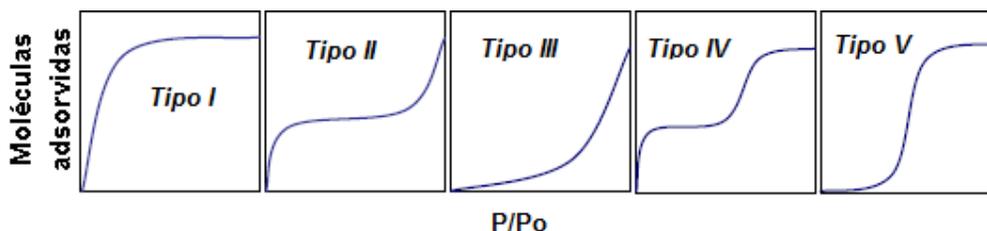


Figura 8: Tipos de isothermas de adsorção classificadas por BRAUNER *et al* (1940).

As principais características dessas isothermas, segundo Ciola (1981), Ruthven (1984) e Bansal e Goyal (2005), estão especificadas a seguir:

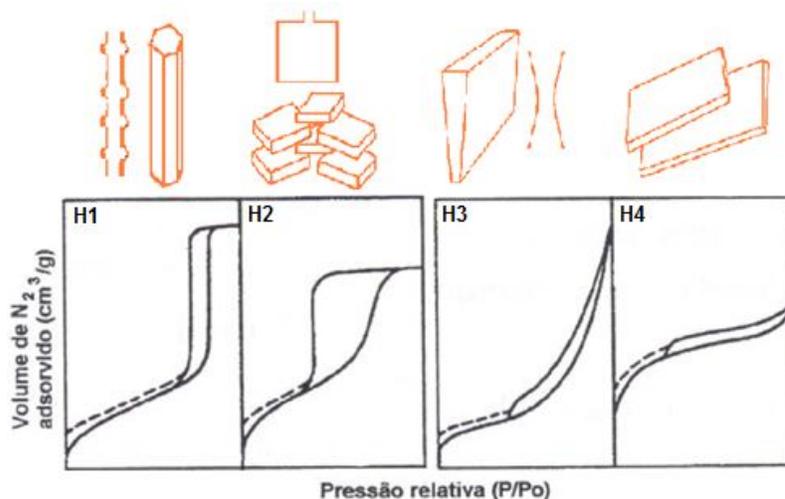
- **Isotherma tipo I:** Típica de materiais microporosos, a adsorção ocorre a baixas pressões relativas ( $P/P_0$ ) e é limitada a uma ou poucas camadas moleculares. A elevação inicial da curva indica um rápido preenchimento da superfície microporosa e, uma vez que os poros estão cheios com adsorvato, a monocamada fica sem superfície para adsorção adicional formando então a estabilização da curva observada no gráfico. Nessa isoterma predomina a quimiossorção e pode ser descrita pelo modelo de Langmuir.
- **Isotherma tipo II:** Com predominância da adsorção física, esse tipo de isoterma geralmente é observada em adsorventes não porosos ou com poros de grande diâmetro. A adsorção ocorre na primeira camada de cobertura e, quando esta camada fica completa, aparece na curva um ponto de inflexão ou joelho. O aumento da pressão relativa, na região final da curva, favorece a adsorção em multicamadas com posterior condensação capilar.
- **Isotherma tipo III:** As curvas de isothermas do tipo III e V são convexas para o eixo da pressão, porém na isoterma do tipo III, a convexidade permanece ao longo de toda a curva. A convexidade das isothermas indica uma adsorção cooperativa, ou seja, inicialmente ocorre uma leve adsorção entre o adsorvato e o adsorvente e posteriormente as moléculas que já foram adsorvidas tendem a aumentar a adsorção de outras moléculas. Isso significa que as forças intermoleculares entre o adsorvato e a camada adsorvida são muito maiores do que as forças entre o adsorvente e o adsorvato. Esse tipo de isoterma geralmente é obtida em caso de materiais não porosos ou altamente microporosos.

- **Isoterma tipo IV:** É uma isoterma típica de adsorventes mesoporosos e sua curva segue no mesmo caminho que a isoterma do tipo II, onde a inclinação em menor pressão relativa corresponde à cobertura da monocamada. A adsorção continua por condensação capilar, gerando a segunda inclinação na curva.

- **Isoterma tipo V:** Assim como a isoterma do tipo III, a curva da isoterma é convexa para o eixo  $P/P_0$ , porém atinge um patamar bastante elevado em pressões relativas na região de multicamadas. Geralmente ocorre em adsorventes microporosos ou mesoporosos para adsorção de adsorvatos polares e não polares, desde que as interações adsorvente-adsorvato sejam fracas, assim como na isoterma do tipo III.

As isotermas tipos IV e V apresentam o fenômeno de histerese (Figura 8) que está associado a diferentes pressões de saturação durante a condensação do vapor e à evaporação do líquido nos poros. De acordo com Amgarten (2006) *apud* Webb & Orr (1997), a histerese de adsorção indica que a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção e é explicada pela teoria da condensação capilar, que acontece em mesoporos e na faixa de adsorção em multicamadas.

A geometria dos poros do material adsorvente pode gerar diferentes histereses que, segundo a classificação I.U.P.A.C, podem ser identificadas em quatro tipos principais, como indica a Figura 9.



**Figura 9: Tipos de histereses que podem ocorrer nas isotermas de adsorção. Fonte: Modificado de Amgarten (2006).**

Os tipos de histerese  $H_1$  e  $H_2$ , embora apresentem uma semelhança no comportamento da curva, diferem quanto à estrutura mesoporosa. Em  $H_1$ , as curvas

da adsorção e da dessorção estão quase paralelas e geralmente são características de materiais porosos rígidos com partículas esféricas de tamanho uniforme e regulares. O mesoporo possui geometria cilíndrica aberta nas duas extremidades e quanto mais estreita a distribuição de tamanho dos mesoporos, mais verticais serão as curvas das isotermas (AMGARTEN, 2006; DANIEL, 2009).

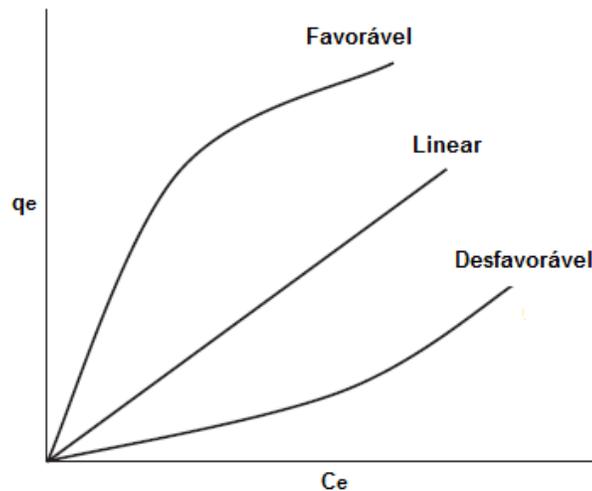
Na histerese  $H_2$ , os poros apresentam forma de tinteiro ou gargalo estreito com distribuição bem apertada e neles ocorrem diferentes mecanismos de condensação e evaporação. Apenas a curva da dessorção está praticamente na vertical. Associada a materiais não rígidos com partículas em formato de placas e poros com forma de fendas, a histerese  $H_3$  possui as duas curvas das isotermas de forma assintóticas relativamente à vertical ( $P/P_0 = 1$ ). O material adsorvente da histerese  $H_4$  possui poros estreitos em formato de fendas. As curvas das isotermas estão quase paralelas e horizontais ao eixo da pressão relativa (DANIEL, 2009).

Segundo Guan-Sajonz *et al.* (1997), os tipos de histerese  $H_3$  e  $H_4$ , por não exibirem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas, demonstram que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas e, portanto, não é aconselhável tentar obter a distribuição de tamanho de poros ou de volume total de poros a partir dessas isotermas.

Çeçen e Aktaş (2012), utilizaram outra forma para classificar as isotermas de adsorção em meio líquido, porém mantiveram a relação entre a concentração de adsorvato na solução ( $C_e$ ) e a concentração de adsorvato adsorvido por massa de carvão ( $q_e$ ). O gráfico da Figura 10 ilustra a classificação que os autores deram para as isotermas dividindo-as em favorável, linear e desfavorável.

Na isoterma linear ocorre uma proporcionalidade direta da massa adsorvida ( $q_e$ ) com a concentração da solução ( $C_e$ ), logo, quanto maior for a concentração do adsorvato na solução, maior será a massa de adsorvato retida no adsorvente.

Isotermas lineares não são comuns na adsorção em carvão, mas são encontradas na parte inicial de todas as isotermas em superfícies homogêneas (MORENO-CASTILLA, 2004).



**Figura 10: Curvas de isoterma de adsorção. Fonte: Çeçen e Aktaş (2012).**

Geralmente uma isoterma é favorável e idealmente desejada quando sua curvatura é convexa, pois em baixas concentrações de adsorvato na solução podem ser obtidas grandes quantidades de massa adsorvida. Para isotermas côncavas esse processo é invertido, ou seja, em altas concentrações de adsorvato na solução não são obtidos grandes quantidades de massa adsorvida.

A quantidade de contaminantes adsorvidos por massa de carvão, isto é, a capacidade de adsorção de cada concentração particular pode ser obtida em qualquer ponto de uma curva isotérmica (ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

Para fins práticos, as isotermas podem ser utilizadas para selecionar o tipo de carvão apropriado a ser utilizado em determinado tratamento, para estimar o tempo de vida útil do carvão ativado e para testar a capacidade de adsorção restante de um adsorvente em operação de fluxo contínuo. Devido a sua importância e utilização, as isotermas foram descritas em muitas formas matemáticas a fim de correlacionar os dados experimentais a equações simples. Os modelos de isotermas mais utilizados em estudos de adsorção são Langmuir, Freundlich e BET (Brunauer, Emmett e Teller). Neste trabalho foram utilizados os modelos das isotermas de Freundlich e BET.

### 3.3.2.1 Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich foi originalmente proposta como uma equação empírica e é usada para descrever os dados de adsorventes heterogêneos como, por exemplo, o carvão ativado (CRITTENDEN *et al*, 2012).

$$\frac{x}{m} = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:  $x$  é a massa de adsorvato adsorvida (mg),  $m$  é a massa do adsorvente (g),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (mg/L) e  $k_f$  (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> e  $1/n$  são constantes de Freundlich.

Segundo Bansal e Goyal (2005), a constante  $k$  está ligada a capacidade de adsorção e  $n$  representa a intensidade de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente. O expoente  $1/n$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $1/n$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n$ , mais favorável é a adsorção (FERNANDES, 2008).

As constantes  $k$  e  $n$  dependem da temperatura, do adsorvente e da substância a ser adsorvida. A isoterma de Freundlich é bastante utilizada para descrever o fenômeno de adsorção de ensaios em sistemas aquosos, não restringindo a adsorção somente em monocamadas e descrevendo o equilíbrio em superfícies heterogêneas (ECKENFELDER, 1980; MACHADO, 2010; FLORIDO, 2011).

### 3.3.2.2 BET (Brunauer, Emmet e Teller)

A isoterma BET foi desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller em 1938 quando investigavam a adsorção de gases em camadas multimoleculares.

O modelo explica a formação de camadas multimoleculares assumindo que a camada superior dos dipolos induz o adsorvente na primeira camada de moléculas de adsorvato, que por sua vez induz dipolos da segunda camada, e assim por diante, até várias camadas serem construídas (BANSAL e GOYAL, 2005;

CRITTENDEN *et al*, 2012). Sendo que cada camada de moléculas adsorvidas segue o modelo de Langmuir.

As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S” e são bastante utilizadas na caracterização de carvões, permitindo calcular a capacidade da monocamada e a área superficial do carvão. Segundo Yung-Tse Hung (2006) e Fernandes (2008), algumas premissas básicas consideradas pelo modelo BET são:

- As moléculas adsorvidas em multicamadas independentes não migram na superfície.
- O equilíbrio é alcançado para cada camada.
- Após a primeira camada, a energia de adsorção é igual para as demais camadas formadas.

A isoterma BET é expressa pela Equação 3 a partir de uma solução líquida:

$$\frac{x}{m} = \frac{bkC_e}{(C_s - C_e)[1 + (k-1)C_e/C_s]} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde  $b$  é uma constante da cobertura em monocamada por unidade de peso do adsorvente (mg adsorvato/g adsorvente),  $k$  é a constante relacionada a energia de adsorção e  $C_s$  é a concentração de soluto de saturação em todas as camadas.

### 3.4 Adsorção em leito fixo

#### 3.4.1 Curva de ruptura ou saturação

As isotermas de adsorção realizadas em batelada fornecem dados da capacidade de adsorção dos carvões de um dado contaminante através dos seus dados de equilíbrio termodinâmico. Comparativamente, pode-se determinar qual amostra de carvão apresenta maior eficiência de adsorção. Já os estudos em colunas de leito fixo, fornecem o comportamento cinético de adsorção com o tempo, reportados em forma de curva chamada de curva de ruptura, indicando o ponto de

saturação do carvão. Além disso, podem-se confirmar pelas isotermas (MORENO-CASTILLA, 2004; DWIVEDI *et al.*, 2008).

A remoção de contaminantes em colunas de carvão ativado é realizada mediante três mecanismos: i) adsorção, (ii) fixação de partículas grandes e (iii) deposição parcial da matéria coloidal. Segundo Ramalho (1983), as porcentagens de remoção dependem fundamentalmente do tempo de contato entre o efluente e o carvão ativado, mas outros mecanismos como a difusão inter e intra poros também podem influenciar na eficiência de remoção.

Quando um leito de carvão ativado é mantido em contato contínuo com a água residuária ocorrerá adsorção dos poluentes solúveis no fluido. Após certo tempo de operação da coluna, a capacidade do carvão de adsorver o contaminante diminui e através do monitoramento da concentração na saída do leito é possível traçar, em função do tempo ou do volume, a curva de ruptura ou *breakthrough* do adsorvente. Essa curva geralmente tem formato de S, como na Figura 11, que apresenta a concentração normalizada ( $C_e/C_o$ ) em função do tempo (horas).

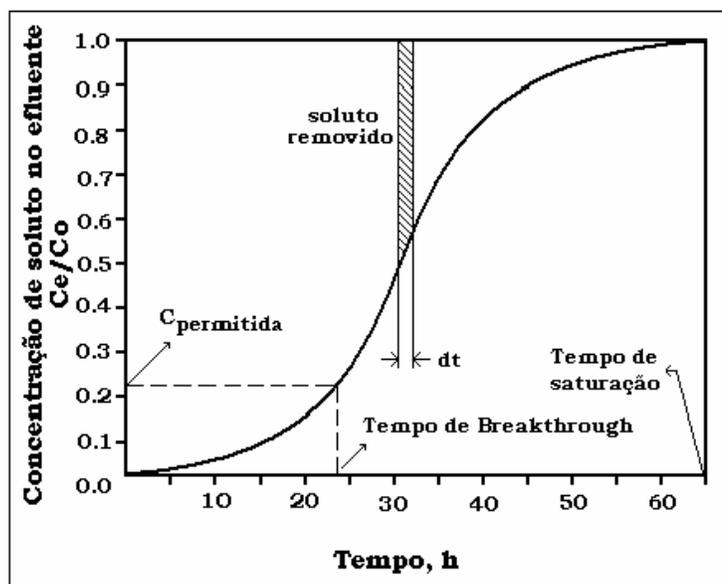


Figura 11: Curva de ruptura para adsorção em coluna. Fonte: Ramalho (1983).

Um típico perfil de ruptura de uma coluna em estudo é apresentado na Figura 12. Quando a alimentação do leito de carvão é realizada pela parte superior, o fluido apresenta fluxo descendente pelo leito de carvão e ao atingir a camada superior da coluna os poluentes são adsorvidos rapidamente durante o primeiro contato. No

ponto  $C_1$ , o efluente de saída está praticamente livre de soluto, pois foi adsorvido ao percorrer toda a coluna. Nesse momento, a camada superior do leito está quase saturada e, por isso, a adsorção ocorre em uma estreita zona de adsorção de transferência de massa (ZTM) com mudança rápida na concentração. À medida que o efluente permeia o leito, a zona de adsorção vai se movimentando para baixo, semelhante a uma onda, mas com uma taxa bem mais lenta que a velocidade linear do fluido através da coluna (SILVA, 2010; AHAMAD e JAWED, 2011). A altura da zona de transferência de massa ( $H_{ZTM}$ ) varia com a vazão, pois a difusão, a dispersão e a canalização em um meio granular estão diretamente relacionados com a vazão (TCHOBANOLOGUS *et al.*, 2003).

Em um dado momento, metade do leito está praticamente saturado com os poluentes, entretanto o efluente de saída continua com a concentração extremamente baixa (ponto  $C_2$ ). Quando a ZTM alcançar o fundo do leito e a concentração do efluente começar a subir sensivelmente pode-se dizer que o sistema atingiu o ponto de quebra ou “*breakpoint*” (ponto  $C_3$ ). Neste ponto, a concentração no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa através do fundo do leito. Neste instante, a concentração de saída ( $C_s$ ) do efluente fica quase igual ao valor da concentração de entrada ( $C_o$ ) chegando ao ponto  $C_4$ . A partir deste ponto, ocorrerá pouca adsorção, visto que o leito está praticamente saturado, ou seja, o efluente que sai tem quase a mesma concentração do que entra (PERUZZO, 2003).

A área acima da curva de ruptura representa a massa de adsorvato adsorvido na coluna e pode ser calculada pela Equação 4, sugerida por Metcalf e Eddy (2003):

$$q = \left( \frac{x}{m} \right) = \int_{V_o}^{V_s} (C_o - C_s) dV \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:  $V = V_0$  a  $V = V_s$  são respectivamente, o volume inicial e o volume do ponto de saturação. E  $C_s = C_o$  é a concentração da exaustão. A quantidade de poluente adsorvido até o ponto de ruptura pode ser estimada utilizando a mesma equação acima, porém substituindo o volume e a concentração de saturação pelo volume de ruptura ( $V_b$ ) e a concentração de ruptura ( $C_b$ ).

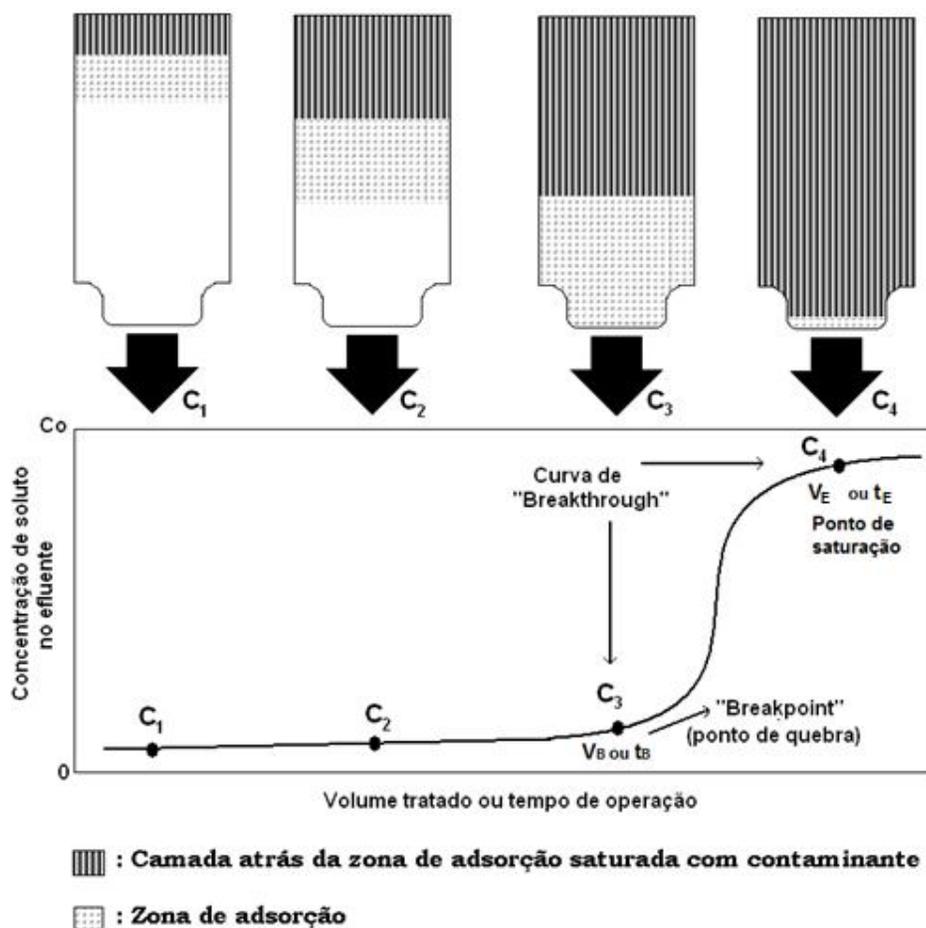


Figura 12: Detalhamento do processo de adsorção em coluna até a curva de ruptura. Fonte: Peruzzo (2003).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), o encerramento da operação de uma coluna acontece quando a mesma atinge a curva de ruptura. Em escala industrial várias colunas operam em série, de forma que o efluente de uma coluna alimenta a próxima, como na Figura 13, que apresenta um exemplo de colunas em série com escoamento descendente. Quando a concentração do efluente da última coluna da série alcança a concentração de ruptura, a primeira coluna estaria quase esgotada. Neste momento, a coluna inicial vai para regeneração e o efluente a ser tratado é alimentado a partir da segunda coluna e a regenerada é acoplada ao final da série. Assim, a concentração final do efluente tratado não alcança a concentração de ruptura especificada.

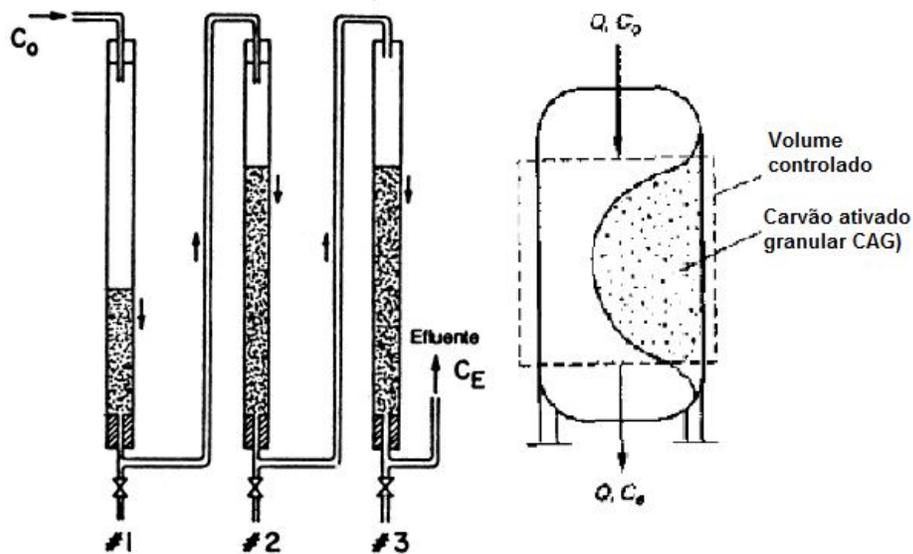


Figura 13: Colunas de adsorção em série com fluxo descendente.  $Q$  é vazão de entrada e saída da coluna e  $C_0$  e  $C_E$  são a concentração de entrada e saída, respectivamente. Fonte: Adaptado de Ramalho, (1983); e Metcalf e Eddy, (2003).

Para analisar e entender melhor o comportamento de uma coluna de leito fixo é importante saber os fatores que afetam as curvas de ruptura. Os fatores termodinâmicos, cinéticos e fluidodinâmicos são os principais grandes grupos de fatores que afetam a velocidade das curvas ou frentes de adsorção (TONDEUR *et al* 1988; CERUTTI, 2007).

Os fatores termodinâmicos determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos adsorvidos, entre a fase fluida e a fase sólida, e abrangem propriedades como a concentração total do fluido, a porosidade do leito e a capacidade do adsorvente; os fluidodinâmicos que determinam a dispersão podem ter diferentes origens, como efeitos laminares, turbulentos, geométricos (canais devido a heterogeneidade de empacotamento) e instabilidades fluidodinâmicas (devido a diferenças de densidade e/ou viscosidade); e os cinéticos governam a velocidade de transferência dos solutos do fluido para o sólido ou do sólido para o fluido e são grandemente afetados pelos efeitos termodinâmicos e os fluidodinâmicos (TOUNDEUR *et al*, 1988; GUBULIN e FREIRE, 1990).

No balanço de massa em termos globais a quantidade de soluto que entra na coluna, menos a quantidade que sai, é igual à quantidade de soluto acumulada na coluna de leito fixo. Considerando esse balanço de massa das curvas de ruptura é possível calcular a área sob a curva, determinando assim a capacidade do leito, a

capacidade não usada e o volume estequiométrico (CERUTTI; TAVARES, 2007). Na Figura 14 as curvas de ruptura estão apresentadas em termos de concentração de soluto na fase líquida  $C$  em função do volume  $V$ .

A área hachurada ( $S$ ), na Figura 15a, expressa a capacidade do leito e pode ser calculada conforme a Equação 5.

$$S = \int_0^V (C_s - C_o) dV \quad \text{Eq. (5)}$$

O valor máximo de adsorvato acumulado geralmente é obtido para grandes volumes de efluente ( $V \rightarrow \infty$ ). A Equação 6 fornece a capacidade máxima do leito representada pela área hachurada ( $S_\infty$ ).

$$S_\infty = \int_0^{V_\infty} (C_s - C_o) dV = \int_{C_o}^{C_s} V dC \quad \text{Eq. (6)}$$

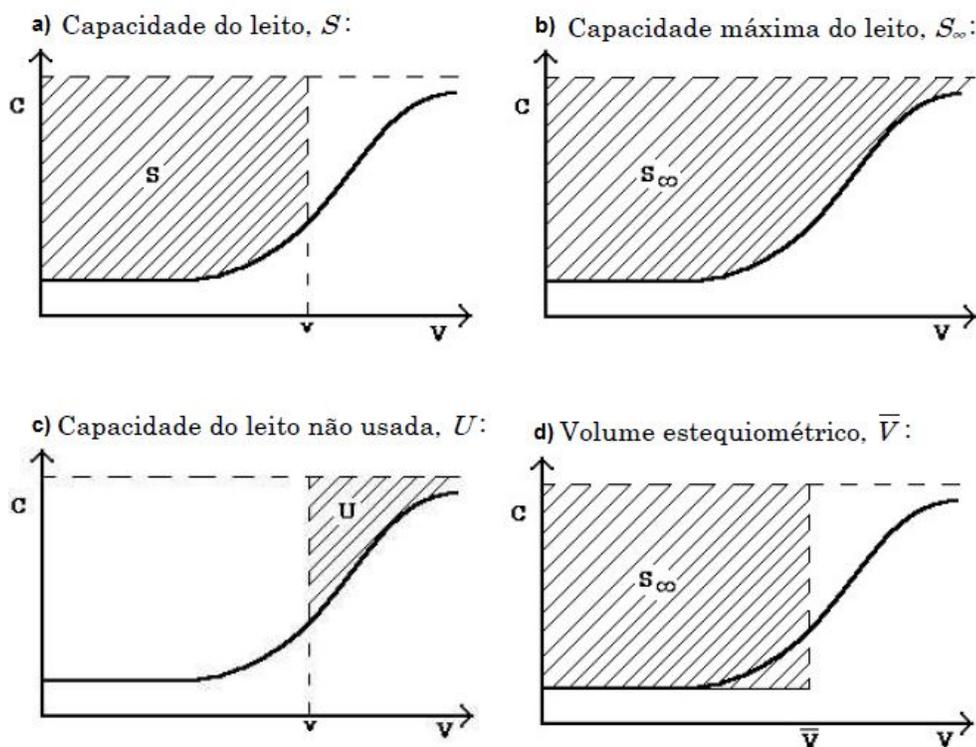


Figura 14: Balanço de massa global das curvas de ruptura ou saturação. Fonte: modificado de Cerutti (2007).

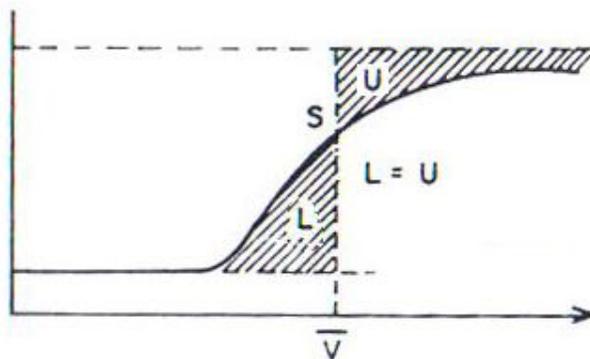
Na Figura 14c é ilustrada a capacidade do leito não usada (U) que representa a diferença entre a capacidade máxima e a capacidade em um dado volume e pode ser calculada pela Equação 7.

$$U = S_{\infty} - S = \int_0^{V_{\infty}} (C_s - C_o) dV \quad \text{Eq.(7)}$$

O volume estequiométrico, também denominado de volume de ruptura, é o volume considerado para que a coluna passe a estar saturada, conforme Figura 15d, e pode ser calculado pela Equação 8.

$$\bar{V} = \frac{1}{(c_s - c_o)} \int_{c_o}^{c_s} V dC = \frac{S_{\infty}}{(c_s - c_o)} \quad \text{Eq.(8)}$$

Normalmente o volume estequiométrico é encontrado quando as áreas L e U da curva de ruptura são iguais (Ver Figura 15), ou seja, quando a quantidade de soluto que entra e que não fica retida no leito (L) é igual a capacidade não utilizada efetivamente (U). A partir desse momento a adsorção fica muito lenta.



**Figura 15: Volume estequiométrico ocorre no ponto de simetria da curva de ruptura onde as áreas L e U são iguais. Fonte: Tavares (2007).**

Quando o balanço de massa é representado em quantidade de volume tratado e não tratado, basta conhecer a concentração da solução inicial de entrada na coluna para encontrar a massa de soluto correspondente àquele volume encontrado, visto que a área acima da curva também corresponde à quantidade de soluto adsorvido segundo Metcalf e Eddy (2003) na Equação 4.

### 3.4.2 Coluna Rápida de Pequena Escala ou RSSCT (*Rapid Small Scale Column Tests*)

Os ensaios em colunas rápidas de pequena escala têm sido desenvolvidos ao longo dos anos para simular o desempenho das colunas de carvão em escala piloto e escala real em curtos períodos de tempo e com boa reprodutibilidade.

O teste em RSSCT avalia o carvão ativado granular (CAG) através da adsorção de poluentes solúveis em água e pode ser utilizada para estimar as capacidades operacionais de carvões virgens e reativados, além de fornecer dados para projeto de colunas de carvão ativado granular em larga escala. O ensaio é utilizado para determinar as curvas de ruptura de contaminantes específicos, os comprimentos das zonas de transferência de massa (ZTM) dos adsorvatos e a previsão de taxas de uso do GAC (ASTM, 2008).

O desenvolvimento do RSSCT é baseado no modelo de difusão dos poros de superfície em fluxo disperso (DFPSDM) que leva em consideração muitos dos mecanismos de transporte e cinéticos que ocorrem em leito fixo como: a resistência de transferência de massa externa ou transferência de filme, a mistura axial devido à dispersão, a resistência de transferência de massa interna dos poros e a difusão de superfície (CRITTEDEN, 1986).

Modelos matemáticos são utilizados para reduzir a adsorção em grande escala para uma RSSCT mantendo a similaridade entre o desempenho dos adsorventes. A difusividade na RSSCT pode ser considerada constante ou proporcional. No modelo de difusividade proporcional, a difusão de superfície é o mecanismo de controle linearmente proporcional ao raio da partícula. No modelo de difusividade constante, a superfície de difusividade efetiva é independente do raio da partícula e, portanto, idêntica para as colunas de pequena e grande escala. A Equação 9 descreve essa condição de difusividade (WESTERHOFF *et al.*, 2005; ASTM, 2008).

$$\frac{EBCT_{Sc}}{EBCT_{Lc}} = \left(\frac{R_{Sc}}{R_{Lc}}\right)^2 = \frac{t_{Sc}}{t_{Lc}} \quad \text{Eq.(9)}$$

Onde:  $EBCT_{Sc}$  e  $EBCT_{Lc}$  são os tempos de contato do leito vazio para a coluna de pequena e grande escala, respectivamente;  $R_{Sc}$  e  $R_{Lc}$  são os raios das partículas de carbono utilizadas em colunas de pequena e grande escala, respectivamente, e  $t_{Sc}$  e  $t_{Lc}$  são os tempos decorridos exigidos para conduzir os testes de colunas de pequena e grande escala, respectivamente.

A condição de difusividade constante requer também que o número de Reynolds da RSSCT e a coluna grande sejam iguais. Isto significa que a Equação 10 seguinte deve ser também satisfeita:

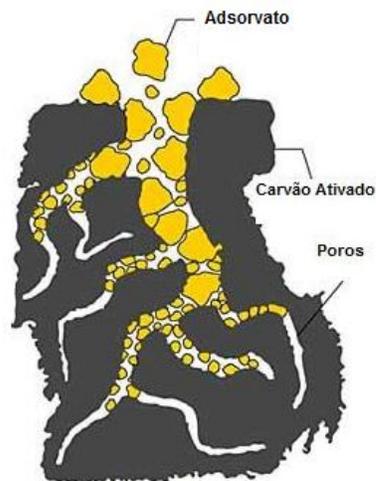
$$\frac{V_{Sc}}{V_{Lc}} = \frac{R_{Lc}}{R_{Sc}} \quad \text{Eq.(10)}$$

Onde:  $V_{Sc}$  e  $V_{Lc}$  são as cargas hidráulicas no RSSCT e em grandes colunas, respectivamente. Com base nas equações acima, as condições de operação para o RSSCT pode ser seleccionada precisamente para simular as condições desejadas (especificados) operacionais para um adsorvente em grande escala.

A realização do teste em micro coluna ou RSSCT é importante para definir padrões de projetos para colunas em escala piloto e escala real e até mesmo comparar a eficiência de remoção de poluentes em variados tipos de carvões.

### 3.4.3 Regeneração de Carvão Ativado

O carvão ativado possui uma capacidade de adsorção limitada que corresponde ao número total de poros ativos para adsorver o soluto. Quando essa capacidade atinge o equilíbrio, diz-se que o carvão ativado encontra-se saturado ou exaustado. A Figura 16 ilustra uma partícula de carvão com seus poros sendo preenchidos com os solutos ao longo dos canais de adsorção.



**Figura 16: Representação dos poros do carvão ativado saturado com soluto. Fonte: Naturaltec, 2013.**

Para verificar se o carvão está esgotado e precisando ser regenerado, reativado ou descartado, é necessário avaliar se o parâmetro monitorado está acima dos valores mínimos estabelecidos. O carvão quando está saturado não consegue adsorver os solutos presentes nas águas residuárias e conseqüentemente a concentração de saída da unidade de tratamento aumenta com o tempo até a saturação. O carvão ativado de uma coluna de leito fixo normalmente é substituído por um carvão virgem ou regenerado quando atinge de 50 a 70% da sua saturação não esperando a sua total exaustão.

O processo ocorre quando as moléculas do soluto adsorvidas na superfície do carvão são removidas através da dessorção na sua forma original ou de um estado modificado sem alterar a superfície do carvão (CRITTENDEN *et al*, 2012).

Regeneração é o termo usado para descrever todos os processos que são usados para recuperar a capacidade adsortiva do carvão saturado incluindo: 1) produtos químicos para oxidar o material adsorvido, 2) vapor para eliminar o material adsorvido, 3) solventes e processos de conversão biológicos. Normalmente, alguma parte da capacidade de adsorção do carvão é perdida no processo de regeneração (cerca de 4 a 10%), dependendo do composto que foi adsorvido e do método de regeneração utilizado (METCALF e EDDY, 2003).

O aumento da utilização de carvões ativados foi acompanhado pelo desenvolvimento e aplicação de uma gama de novos processos de regeneração. A capacidade do carvão regenerado não será igual ao do virgem, mas

ligeiramente menor e, vários ciclos de regeneração vai degradando as partículas do carvão (ÇEÇEN e AKTAŞ, 2012).

### 3.4.3.1 Tipos de regeneração

A utilização do carvão ativado no tratamento de água e efluentes tem sido frequente para remover por adsorção os micropoluentes orgânicos e alguns metais. A economia do processo de adsorção depende grandemente da reutilização do carvão ativado (ÁLVAREZ *et al*, 2004). Os principais métodos estabelecidos para a regeneração do carvão ativado saturado podem ser classificados em três grandes grupos: regeneração térmica, química e biológica.

A *Regeneração térmica*: é a técnica mais comum de regeneração de carvão em que os orgânicos adsorvidos são dessorvidos por volatilização e oxidação em altas temperaturas (GUYMONT, 1980 *apud* MARTIN e NG, 1985). Entre as desvantagens deste método, tem sido relatado o consumo de energia devido ao aquecimento do carvão em temperaturas acima de 800°C, de tempo e uma quantidade considerável de carvão é geralmente perdida (5-15%) devido à oxidação e ao desgaste por atrito (SAN MIGUEL *et al*, 2001; ROBERS, 2005). Além disso, a natureza dos produtos lançados durante o processo térmico não é normalmente estudada, apesar dessas emissões serem muitas vezes prejudiciais para o meio ambiente (ROMÁN *et al*, 2012). A regeneração térmica é ainda amplamente utilizada em plantas industriais e de águas residuais, além de ser considerada como o método mais rentável de regeneração (ÇALIŞKAN, *et al*, 2012; ROMÁN *et al*, 2012). Além disso, os estudos mostraram que a regeneração térmica é recomendada quando os carvões ativados são usados para a remoção de vários adsorvatos simultaneamente (ÇALIŞKAN, *et al*, 2012).

A *Regeneração química*: pode ser realizada por decomposição de espécies adsorvidas utilizando agentes químicos ou por dessorção de adsorvatos utilizando solventes como, por exemplo, etanol, metanol, acetona, entre outros (ÁLVAREZ *et al*, 2004). Duas categorias principais de reagentes podem ser utilizadas: regenerantes químicos com poderes oxidantes como o peróxido de hidrogênio e os regenerantes químicos com poderes de solubilização como o hidróxido de sódio, NaOH (MARTIN e NG, 1985). Na extração com solventes o adsorvato extraído do

carvão ativado pelo solvente deve ser removido para a recirculação do fluido regenerante e recomenda-se somente quando um produto valioso é recuperado (WEDEKING *et al*, 1987). Regeneração oxidativa catalítica é geralmente realizada por via úmida (*wet air oxidation* - WAO) entre 150-180°C utilizando peróxido de hidrogênio para decomposição dos compostos orgânicos presentes no carvão ou em condições supercríticas (*supercritical water oxidation* – SCWAO) com temperaturas em torno de 300°C (MISHRA *et al*, 1995; OKAWA *et al*, 2007). Os processos Fenton e Ozonização também estão inclusos na regeneração química.

A *Regeneração biológica ou bioregeneração*: é definida como a renovação da capacidade de adsorção do carvão ativado por biodegradação da matéria orgânica adsorvida por ação de microrganismos e reações exoenzimáticas (SCHULTZ e KEINATH, 194; AKTAŞ e ÇEÇEN, 2006). A bioregeneração depende da adsorção do poluente e da reversibilidade da adsorção e pode ser otimizada variando a natureza dos microrganismos, as condições ambientais e a carga de carvão ativado (JONGE, 1996; VINITNANTHARAT, 2001). Ocorre em processos biológicos combinados com a adsorção em carvão ativado como, por exemplo, o processo de lodos ativados com adição de carvão ativado em pó ou PACT (*Powdered Activated Carbon Treatment*) e também os filtros biológicos de carvão ativado ou BAC (*Biological Activated Carbon*) (KLIMENKO *et al*, 2004; AKTAŞ e ÇEÇEN, 2007).

Segundo Nahm, *et al* (2012), os métodos de regeneração podem ser ainda classificados como tratamento à vácuo, tratamento elétrico e eletroquímico e outros métodos incluindo microondas, ultrassom, irradiação com raio  $\gamma$  e tratamentos fotoquímicos.

Os métodos eletroquímicos de regeneração apresentam algumas vantagens em relação aos métodos convencionais já que podem ser operados *in situ*, à temperatura e pressão ambientes, com baixo consumo de energia e em curto espaço de tempo (NARBAITZ, 1994). Além disso, o ajuste apropriado da corrente aplicada e outras variáveis operacionais (como o tempo de eletrólise) pode permitir a recuperação, a modificação de poluentes orgânicos em compostos menos perigosos ou mesmo completar a mineralização usando elétrons como o único reagente. Assim, os poluentes adsorvidos podem ser tratados sem oxidantes adicionais. (ZHANG, 2002; BERENQUER, 2010).

A tecnologia de regeneração do carvão ativado por microondas tem sido bastante estudada nos últimos anos. A energia de microondas aplicada diretamente aos materiais em interações moleculares com o campo eletromagnético é responsável pelas inúmeras vantagens associadas com a utilização de microondas para regenerar o carvão saturado (KUO, 2008). Essa tecnologia permite que o carvão seja reciclado e reutilizado várias vezes sem danificar a estrutura do carvão, aumentando, assim, a área da superfície do carvão e a capacidade de adsorção (ANIA *et al*, 2004).

No processo de regeneração por foto-fenton os contaminantes adsorvidos pelo carvão ativado são transformados pela ação dos radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) gerados durante o tratamento oxidativo que tem como objetivo transformar os contaminantes em subprodutos menos tóxicos e re-estabelecer a capacidade de adsorção do carvão aumentando assim sua vida útil (HULING *et al*, 2005).

No método de regeneração por ultrassom os orgânicos voláteis adsorvidos fisicamente ou quimicamente em carvão ativado podem ser ultrasonicamente desadsorvidos seguido por decomposição das espécies em fase líquida ou degradação direta em corrente alternada por ultrassom (LIM e OKADA, 2005). O ultrassom é uma onda com frequência acima de 16 kHz e sua propagação em solução aquosa provoca a cavitação acústica de alta energia; a formação, crescimento e o colapso de micro bolhas no líquido. O colapso dessas bolhas cria condições extremas, como temperaturas e pressões locais muito altas no interior e na interface do colapso da bolha (LIM e OKADA, 2005; JUANG, 2006). A vibração ultrassônica reduz a espessura das películas líquidas das partículas de carvão, melhora a transferência de gás e reduz a coalescência de bolhas e tudo isso aumenta a área interfacial para a transferência de gás. Deste modo, a difusão de espécies dissolvidas em líquidos através de um meio poroso será reforçada por ultrassons (THOMPSON e DORAISWAMY, 1999; ADEWUYI, 2006)

A seleção de um processo de regeneração apropriado depende muito de vários fatores, tais como: tipos de adsorvato (ou seja, a toxicidade, inflamáveis, corrosivos e radioativos), tipos de adsorção (adsorção física ou quimissorção), os custos de regeneração e as condições de processamento (NAHM *et al*, 2012).

### 3.4.3.2 Estudos sobre regeneração de carvão ativado

Em 1988, Espiell *et al*, investigou a dessorção de ouro em carvão ativado usando misturas de solventes orgânicos com NaOH diluído e o efeito da presença de cianeto e de tiouréia na taxa de dessorção do ouro em sistemas contendo álcool isopropílico/água/tiouréia/OH<sup>-</sup>; acetonitrila/água/OH<sup>-</sup> e acetona/ água/OH<sup>-</sup>.

Os experimentos foram realizados com 10g de carvão em 100 mL da mistura de solvente orgânico/água/OH<sup>-</sup> em um frasco hermeticamente selado e com agitação magnética. As condições foram: temperatura de 30°C, a água/solvente orgânico, razão 1:1; sólido/líquido com razão 1:10 e 20 g/L NaOH. Foram avaliados o efeito da razão água/solvente orgânico, da concentração de hidróxido de sódio e o efeito da temperatura sobre a taxa de dessorção de ouro.

As maiores taxas de dessorção de ouro foram obtidas com água/acetona/OH<sup>-</sup> solventes na ausência de cianeto. O sistema álcool isopropílico/água/tiouréia/OH<sup>-</sup> também pareceu ser altamente eficaz à temperatura ambiente. Em todos os casos, o presença de NaOH na mistura de solvente foi necessária para a obtenção de taxas elevadas de dessorção. Muitos dos resultados de adsorção e dessorção de ouro em carvão ativado ao longo de ciclos sucessivos de extração indicam que há uma perda quase desprezível na capacidade de adsorção do carbono.

Kuo (2008) estudou os efeitos da regeneração química utilizando NaOH e da regeneração com radiação de microondas em nanotubos de carvão (CNTs). O carvão foi saturado com corante C.I. Reativo Vermelho 2 (C.I. Reactive Red 2) com pH 6,5 e um tempo de adsorção de 24h. No processo de regeneração com hidróxido de sódio foi utilizado uma concentração fixa de 1mM NaOH em diferentes temperaturas. Na regeneração com microondas foi fixado o tempo de contato em 10min variando a radiação para determinar a melhor potência da microonda. Após escolher a melhor potência de radiação o autor variou o tempo de contato para encontrar o tempo ideal.

A regeneração com microondas obteve capacidades de adsorção dos carvões regenerados maiores do que os carvões regenerados com hidróxido de sódio. Portanto, a regeneração com microondas foi mais efetiva que a dessorção com NaOH, principalmente na radiação de 1000W durante 20 min. Este estudo

demonstrou que a adsorção do corante C.I. Reativo Vermelho 2 em CNTs diminuiu à medida que o pH aumentou e, além disso, a quantidade de corante desorvido e re-adsorvido aumentou com a elevação da temperatura do processo de regeneração utilizando NaOH. A irradiação por microondas altera ligeiramente a superfície química dos nanotubos de carvão saturado, mas essa mudança favorece a re-adsorção do corante. Portanto, conclui-se que a eficiência de regeneração com irradiação de microondas excedem substancialmente a desorção utilizando NaOH, não obstante, reduziu acentuadamente o tempo requerido para regenerar o CNT.

He *et al*, (2012) pesquisou a regeneração de carvão ativado saturado com caramelo utilizando leveduras e NaOH. O carvão ativado exaustado passou por um pré-tratamento com água destilada para remover a areia misturada com o carvão. O processo de regeneração consistiu em utilizar leveduras para degradação da matéria orgânica adsorvida no carvão e hidróxido de sódio para dissolver essa matéria orgânica e levar os compostos dissolvidos para a fase aquosa. A retirada de moléculas orgânicas, proteínas, açúcares, ácidos fenólicos e outras matérias orgânicas tornaram sais solúveis em água, facilitando a retirada dos poros do carvão e recuperando a capacidade de adsorção do carvão. Os parâmetros avaliados foram o tempo de tratamento, temperatura, pH, concentração de NaOH e de leveduras.

A melhor condição para regeneração do carvão ativado utilizou 0,075% de levedura a 35°C em pH 6 durante 8 horas com posterior adição de 6% de NaOH sob agitação e temperatura de 90°C. Sob essas condições, o carvão regenerado obteve uma adsorção de azul de metileno de 213 mg/g em comparação a do saturado com 60 mg/g. O diâmetro médio do poro encontrado para o carvão regenerado na melhor condição foi de 1,28 nm e um volume de poro de 1,13 cm<sup>3</sup>/g.

As vantagens deste estudo são o baixo investimento em equipamentos, desenvolvimento de um processo simples e, como a regeneração do carvão é um processo sustentável, pode tornar possível a industrialização das técnicas de regeneração devido a viabilidade econômica e os benefícios ambientais.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Amostra de Efluente Industrial

A indústria de refino do petróleo gera elevados volumes de efluentes com presença de sólidos, íons e compostos orgânicos recalcitrantes. Para tratar o efluente de refino do petróleo e utilizar como água de reúso nas torres de resfriamento da unidade de coque de uma dada refinaria foi implantada uma Unidade Protótipo de reúso de efluentes que se encontra instalada em uma refinaria da Petrobras (Figura 18).



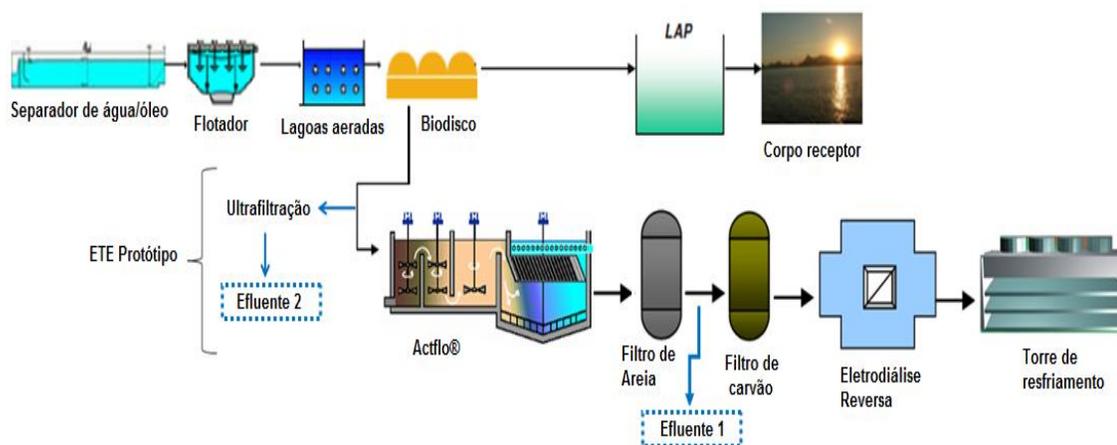
**Figura 18: (a) A) Actiflo, B) Filtros de areia, C) Filtros de CAG, D e E) Tanque de alimentação para EDR e F) EDR; e (b) Detalhe do filtro de carvão ativado. Fonte: Florido e Santiago, (2009).**

Essa unidade protótipo recebe  $90 \text{ m}^3/\text{h}$  do efluente biotratado da saída do biodisco e passa pelas unidades de clarificação avançada de alta taxa, filtro de areia, filtro de carvão ativado granular e eletrodialise reversa. A clarificação é realizada em um sistema de coagulação, floculação e sedimentação lamelar compacto Actflo®, (Veolia) para a remoção de sólidos suspensos, seguido de uma etapa de filtração por gravidade em leito de areia para a remoção de flocos residuais. O carvão ativado granular (CAG) visa a remoção de Carbono Orgânico Total (COT) e a eletrodialise reversa (EDR), a remoção parcial de sais.

Os ensaios da etapa inicial de levantamento para determinação da capacidade de adsorção do carvão ativado foram realizados com o efluente 1 obtido da saída do biodisco.

Durante os ensaios, foi observado uma alteração na turbidez do efluente 1, que em média era 2 NTU e passou ter uma turbidez próxima a 11 NTU. Um possível descontrolo na etapa de clarificação, utilizada como tratamento prévio, pode ter sido o causador desta diferença.

A alteração na turbidez inicial dificultou os ensaios experimentais para levantamento das isothermas de adsorção, provavelmente, causado pelo depósito de sólidos presentes no efluente turvo nos poros do carvão ativado, dificultando assim o processo de adsorção do efluente e alterando os resultados das isothermas. Para evitar este tipo de problema, antes de cada ensaio de adsorção, a amostra foi submetida a filtração em membrana de ultrafiltração para remover os sólidos suspensos coloidais. Esse processo de filtração prévia, não acarretou alteração na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) do efluente. Dessa forma, decidiu-se trabalhar com o efluente 2, conforme esquematizado na Figura 19.



**Figura 18: Esquema do sistema de tratamento de efluente da refinaria de petróleo REGAP e os efluentes utilizados neste estudo. Fonte: Carvalho (2008).**

## 4.2 Processo de regeneração

O carvão ativado granular (CAG) utilizado para a adsorção de COT do efluente de refino de petróleo foi o carvão nacional Brascarbo Hidroactiv HC 900 (8 x 30 Mesh) de origem vegetal (casca de côco) e obtido diretamente dos filtros de carvão saturado. Este carvão foi selecionado devido a sua utilização na refinaria de petróleo.

O processo de regeneração do carvão foi desenvolvido em duas etapas: na primeira, os ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito das diferentes concentrações de NaOH e das temperaturas no processo de regeneração do carvão ativado granular. Já a segunda, consistiu em repetir todo o processo da primeira etapa utilizando apenas as concentrações e temperaturas que melhores resultados apresentaram para a regeneração química do carvão.

Na primeira etapa da regeneração as concentrações das soluções utilizadas variaram em 0,05; 0,1; 0,5; 1 e 2, 3, 4 e 5% de massa de hidróxido de sódio (m/v). Os ensaios de regeneração foram realizados em escala de laboratório, em béqueres contendo 10g de carvão granular ativado (CAG) saturado e 200 mL de solução regenerante, NaOH. As temperaturas foram controladas em 25°C e 50°C.

Na segunda etapa, as soluções regenerantes foram selecionadas com base nos resultados do levantamento da primeira etapa da regeneração, são elas: 0,1; 0,5 e 1% (m/v) de NaOH. Nesta etapa, as temperaturas das soluções regenerantes de NaOH foram de 25°C, 50°C e 80°C e mantidas durante o experimento. Os ensaios foram realizados em béqueres contendo 40g de CAG e 600 mL de solução regenerante. Esse aumento da massa de carvão aumenta diretamente o volume da solução e essas alterações foram necessárias para que a mesma massa de carvão fosse utilizada nos ensaios de regeneração, do levantamento da isoterma de adsorção e da curva de ruptura. As soluções regenerantes de NaOH na temperatura de 50°C e 80°C foram aquecidas em banho-maria e monitoradas com auxílio de um termômetro (Figura 19).

Para verificar se as soluções regenerantes de NaOH estavam degradando a superfície do carvão e liberando carbono na solução, foram realizados ensaios utilizando o carvão ativado virgem, nas mesmas condições de concentrações de NaOH (0,1; 0,5 e 1% m/m de NaOH) e de temperatura para efeito de comparação.



**Figura 19: Regeneração do carvão ativado saturado em béqueres utilizando banho para manter a temperatura de 50°C e 80°C.**

As duas etapas da regeneração do carvão ativado foram realizadas em batelada e o tempo de contato entre a solução regenerante de NaOH e o carvão granular foi de 3 horas, significando que a cada 3h a solução de NaOH era trocada, com exceção do período noturno. O início do tempo de contato foi considerado logo após a adição da solução de NaOH em cada béquer as trocas das soluções foram realizadas sempre com 3h, 6h, 9h, 24h, 27h, 30h, 33h, 45h e 48 horas de experimento. Desta forma, a cada 3 horas de contato a solução regenerante era retirada do béquer e adicionada uma nova solução com a mesma concentração inicial.

Os intervalos de coleta de 9h-24h e de 33h-45h ocorreram durante a noite e por isso as soluções regenerantes não foram repostas totalizando um tempo de contato de 15 horas e de 12 horas, respectivamente, para cada intervalo de tempo. O teor de Carbono Orgânico Total (COT) foi analisado a cada troca de solução regenerante.

Após a regeneração, a capacidade de adsorção do carvão ativado foi avaliada utilizando isotermas de adsorção e curvas de ruptura. Também foram realizadas análises de área BET, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica TG, para avaliação da superfície do carvão, virgem, saturado e regenerado.

#### **4.3 Isotermas de adsorção**

As capacidades de adsorção do carvão virgem, saturado e do regenerado foram avaliadas através das isotermas de adsorção segundo a norma ASTM 3860-

98 (2003) (*Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique*). Para a determinação das isotermas, o CAG de cada ensaio de regeneração foi previamente seco a 60°C em estufa durante 12 horas, moído com o moinho IKA A 11 basic e peneirado em 325 Mesh.

Para os ensaios de adsorção foram avaliadas diferentes massas de carvão ativado moído (0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; e 0,4 gramas) em erlenmeyers contendo 250 mL de efluente industrial e, mantidos sob agitação a 200 rpm, durante 2 horas, para atingir o equilíbrio entre as fases como pode-se observar na Figura 20.



**Figura 20: Ensaios de isoterma de adsorção dos carvões virgem, saturado e regenerado.**

Para a coleta das amostras, os erlenmeyers foram mantidos em repouso por 40 minutos para propiciar a sedimentação do carvão em pó. O efluente sobrenadante de cada erlenmeyer foi coletado e filtrado com duas membranas com porosidade de 0,47  $\mu\text{m}$  as quais foram previamente lavadas com 2L de água deionizada. A utilização das duas membranas foi necessária para que o carvão em pó não passasse para a amostra coletada e alterasse o resultado de Carbono Orgânico Total (COT). No intervalo das filtrações, as membranas foram lavadas com 250 mL de água deionizada para que não houvesse contaminação entre as amostras.

Foi utilizada a isoterma de Freundlich para análise dos dados de regeneração do carvão granular saturado, de acordo com a Equação 2.

$$\frac{X}{M} = kC_e^{1/n} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde:

$X/M$  = massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg adsorvato/ g carvão).

$k, 1/n$  = Constantes que dependem da temperatura do adsorvente e do adsorvato.

$C_e$  = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução após a adsorção (mg/L).

As constantes  $k$  e  $n$  dependem da temperatura, do adsorvente e da substância para ser adsorvida. A isoterma de Freundlich é bastante utilizada para descrever o fenômeno de adsorção de ensaios em sistemas aquosos, não restringindo a adsorção somente em monocamadas e descrevendo o equilíbrio em superfícies heterogêneas (ECKENFELDER, 1980; MACHADO, 2010; FLORIDO, 2011).

#### 4.4 Curvas de ruptura - Teste em coluna rápida

As curvas de *saturação* ou de ruptura do carvão ativado virgem, saturado e do regenerado foram avaliadas em metodologia adaptada da norma ASTM 6586 – 03 (2008) (*Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests - RSSCT*). Para o teste de ruptura, tanto o carvão ativado virgem, saturado quanto os regenerados, passaram primeiramente pela etapa de preparação que consistiu em moer, lavar, secar e retirar o ar dos poros do carvão para em seguida passar pela etapa dos testes em coluna rápida.

Os carvões foram moídos utilizando o moinho IKA A 11 basic e em seguida peneirados com peneiras de aço inox de 60 a 80 Mesh com aberturas de 0,250 e 0,180 mm, respectivamente. Em seguida, o CAG precisou ser lavado com água isenta de COT para remover as partículas finas. Na etapa da lavagem o carvão moído foi colocado em um béquer de vidro de 500 mL, preenchido com água deionizada, misturado, sedimentado durante cinco minutos e lentamente a água sobrenadante foi descartada. Em seguida, os béqueres foram preenchidos novamente com água deionizada e esses passos foram repetidos até que a água acima da camada de carvão sedimentado estivesse quase transparente.

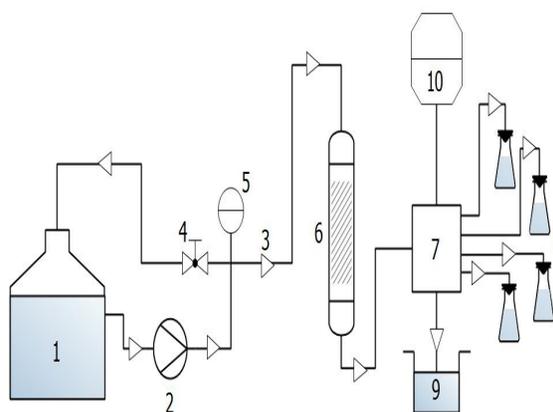
O CAG triturado e lavado foi seco em estufa, inicialmente a 80°C por uma noite e depois a 100°C durante quatro horas. Após este procedimento de secagem,

o carvão foi colocado em dessecador para resfriá-lo e sua densidade aparente foi medida.

Antes do empacotamento do carvão na coluna, uma massa de 3g de carvão foi pesada e transferida para um erlenmeyer e adicionados aproximadamente 15 mL de água deionizada para criar uma lama, de modo a facilitar o empacotamento e garantir o mínimo de vazios possíveis no interior da coluna. Foi aplicado vácuo no topo do frasco por 10 minutos para a retirada do ar da superfície ativa e dos poros do CAG. Enquanto o sistema estava sob vácuo, a lama de carvão foi mantida em agitação para facilitar a retirada do ar.

O carvão foi empacotado na coluna com o auxílio de um equipamento vibrador que em contato com a coluna emitia vibrações tanto para a coluna quanto para o carvão, evitando assim que existissem espaços vazios durante a acomodação do carvão.

Após a preparação e empacotamento do carvão, passou-se então para a etapa de ensaios em coluna rápida cujo sistema é mostrado na Figura 21. Para avaliar se o empacotamento do carvão se encontrava em perfeitas condições foi realizada a passagem de água deionizada pela coluna durante 15 minutos. Após esse período, a água foi substituída pelo efluente de refinaria dando início aos testes para levantamento da curva de ruptura ou de saturação.



**Figura 21:** Esquema do sistema de adsorção em coluna rápida de pequena escala (RSSCT) utilizando carvão ativado granular onde 1) Bombona de alimentação, 2) Bomba de diafragma, 3) Corrente de efluente destinado à coluna, 4) Corrente de efluente que retorna à bombona de alimentação, 5) Monômetro, 6) Coluna de Carvão Ativado, 7) Coletor automático, 8) Erlenmeyers para coleta da amostra, 9) Becker de descarte e 10) Computador com programação de coleta das amostras.

O sistema montado para a realização dos ensaios da curva de ruptura operou da seguinte forma: a amostra de efluente bruto localizado na bombona de alimentação (1) foi bombeada através da bomba de diafragma (2) com uma vazão de 1,7mL/min. Como a bomba tinha uma vazão muito alta foi necessário fazer um “*bypass*” na saída da bomba de forma que a vazão de efluente foi dividida em duas partes: uma retornava (4) para a bombona de alimentação e a outra seguia (3) para a micro coluna de carvão ativado (6). O “*bypass*” foi regulado de forma a suprir uma vazão de alimentação na coluna de material aço inox 316L e a pressão existente no sistema foi medida pelo monômetro (5).

O efluente tratado (6) seguia para o coletor automático (7) que distribuía o efluente nos erlenmeyers (8). O efluente descartado entre uma coleta e outra foi direcionado para um becker (9) e medido o seu volume. As amostras de efluente tratado foram coletadas em intervalos de 60 minutos após cada coleta, sendo que o tempo de coleta de 100 mL da amostra foi de 90 minutos. Essa programação do horário de cada coleta durante a semana e no final de semana foi definida no “*software*” de computador acoplado ao coletor automático (10). As amostras eram analisadas quanto a absorvância UV a 254 nm e o carbono orgânico total.

A coluna de adsorção em pequena escala, utilizada para determinação das curvas de saturação possui diâmetro de 5,9 mm e 10 cm de altura. A vazão da RSSCT, o tempo de contato ( $EBCT_{sc}$ ) e a taxa de aplicação ( $V_{sc}$ ), por exemplo, e os demais parâmetros de operação da microcoluna foram calculados considerando a difusividade constante conforme Equação 9 e o número de Reynolds igual para a coluna em larga e pequena escala de acordo com a Equação 10. Observam-se na Tabela 4 os parâmetros dimensionados e utilizados no funcionamento da coluna de adsorção.

**Tabela 4: Parâmetros para realização dos ensaios em coluna rápida de pequena escala (RSSCT).**

Item		Unidade	RSSCT
Densidade aparente do CAG	$\rho_a$	g/cm <sup>3</sup>	0,58
Densidade do leito	$\rho_L$	g/cm <sup>3</sup>	0,66
Porosidade do leito	$\varepsilon$	-	0,13
Diâmetro médio da partícula	$d_{mp}$	mm	0,2135
Diâmetro	$D_{sc}$	mm	5,9
Comprimento	$L_{sc}$	mm	100
Área	$A_{sc}$	m <sup>2</sup>	2,73E <sup>-05</sup>
Volume	$V_{Leito}$	mL	2,7
Carga hidráulica	$V_{sc}$	m/h	3,59
Vazão	$Q_{sc}$	mL/min	1,7
Velocidade ou taxa	$TAS_{sc}$	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .h	3,7
Tempo de contato do leito vazio	$EBCT_{sc}$	min	1,68
Temperatura de operação	$T^\circ$	°C	25

Para o cálculo do balanço de massa global (massa de soluto acumulada na coluna = massa de soluto que entra na coluna – massa que sai da coluna) de cada coluna de adsorção foi utilizado o programa OriginPro versão 8.6 aplicando-se a linha de tendência que melhor representa o comportamento da curva de ruptura que é a função sigmoideal do tipo logística. A partir da integral da função sigmoideal foi possível calcular a área acima da curva de ruptura e as variáveis necessárias para determinar a capacidade do leito utilizada e a capacidade máxima (Equações 5 e 6), a capacidade do leito não utilizada (Equação 7) e o volume estequiométrico (Equação 8).

## 4.5 Metodologias Analíticas

### 4.5.1 Caracterização do efluente utilizado

O efluente final clarificado do tratamento secundário oriundo da refinaria foi caracterizado, sempre antes de iniciar os ensaios das isotermas de adsorção e das

colunas rápidas de pequena escala, quanto a demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), absorvância a 254nm (UV 254nm), pH, turbidez, Sólidos Suspensos Totais (SST) e Voláteis (SSV), amônia (N-NH<sub>3</sub>) e fenóis totais como apresentado na Tabela 5.

**Tabela 5: Parâmetros analisados no monitoramento do efluente bruto, solução regenerante e efluente da coluna rápida.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Amostras</b>	<b>Método (APHA, 2005)</b>
<b>COT</b>	Efluente bruto, solução regenerante, efluente da coluna	5310-C (TOC Analyzer-Hipertoc 1000)
<b>Absorvância UV (254 nm)</b>	Efluente bruto, solução regenerante, efluente da coluna	5910-B (Shimadzu UV mini 1240)
<b>DQO</b>	Efluente bruto	5220-D (Espectrofotômetro Hach DR2800 e reactro Hach)
<b>pH</b>	Efluente bruto	4500-B (pHmetro Bel Engeneering W3B)
<b>Turbidez</b>	Efluente bruto	2130-B (turbidímetro AP2000 Policontrol)
<b>SST e SSV</b>	Efluente bruto	2540-C (Estufa de esterilização e secagem Gehaka G4023D e forno mufla Quimis)
<b>Amônia (N-NH<sub>3</sub>)</b>	Efluente bruto	4500 NH <sub>3</sub> -D (Analisador de íon seletivo – Potenciômetro Quimis)
<b>Fenóis Totais</b>	Efluente bruto	Colorimetria (Espectrofotômetro Hach DR2800)

As soluções de hidróxido de sódio utilizadas no processo de regeneração do carvão e o efluente tratado pela micro coluna de carvão foram avaliadas quanto ao COT e a absorvância a 254nm.

#### **4.5.1.1 Absorvância UV (254nm)**

O espectrofotômetro Shimadzu UV mini 1240 foi utilizado para medir a absorvância no comprimento de onda de 254nm das amostras coletadas no processo de regeneração do carvão e nos testes em coluna rápida.

#### **4.5.1.2 Carbono Orgânico Total (COT)**

As análises de COT foram realizadas utilizando o aparelho TOC Analyzer Hipertoc 1000, utiliza o método de análise de COT por diferença, que consiste em medir separadamente o carbono total (CT) usando o reator UV. Sequencialmente o

carbono inorgânico total (CIT) é determinado pela utilização de oxidação a alta temperatura ou por UV-persulfato de cada amostra. Para calcular o COT basta subtrair o CIT do CT obtendo-se o COT ( $COT = CT - CIT$ ). Este método é apropriado para amostras com concentração de CIT menor do que a concentração de COT.

#### 4.5.2 Caracterização do Carvão Ativado Granular (CAG)

O carvão Brascarbo Hidroactiv HC-900, produzido a partir de casca de côco ativada com vapor, foi utilizado para os testes de regeneração e curva de ruptura. A Tabela 6 apresenta as especificações do carvão ativado granular fornecidas pelo fabricante do material adsorvente.

**Tabela 6: Características do carvão ativado granular Brascarbo Hidroactiv HC-900.**

	Especificações do HC 900	Propriedades Típicas
Nº de lodo (mg/g), mín.	900	
Umidade ao embalar (%), máx.	10	
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,50 ± 0,05	
Nº de Abrasão ASTM, mín.	90	
pH		Alcalino
Cinzas Totais (%), máx.		8
Granulometria (mesh)	8X30	
Retido M-maior (%), máx.	5	
Passante M-menor (%), máx.	5	

Fonte: Brascarbo Agroindustrial Ltda.

As análises a seguir foram realizadas com o objetivo de conhecer e investigar as características texturais e morfológicas dos carvões utilizados, assim como buscar relações que permitam explicar o desempenho resultante na aplicação destes adsorventes no tratamento do efluente.

##### 4.5.2.1 Adsorção de Nitrogênio (BET)

Essa técnica analisa as propriedades texturais dos materiais como volume, tamanho, granulometria, e em partículas sólidas a área superficial tem sido obtida

pelo método elaborado por Brunauer, Emmett e Teller e conhecido como BET. Neste procedimento são utilizados dados referentes à adsorção de um gás, normalmente o nitrogênio ( $N_2$ ), e equações oriundas do processo de adsorção identificado pelo procedimento BET que fornece a área superficial específica.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio ( $N_2$ ) foram obtidas em temperatura de  $-197^\circ\text{C}$  pelo equipamento ASAP TriStar 3000 V6.07. As amostras foram pré-tratadas a  $105^\circ\text{C}$  por 4 horas e em seguida submetidas à análise de adsorção de nitrogênio no Laboratório de Tecnologias Verdes - Greentec da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Os dados obtidos foram ajustados na equação de *BET* (*Brunauer, Emmett e Teller*) para análise das isotermas. O volume de mesoporos foi estimado pelo método *BJH* (*Barret-Joyner-Halenda*) e o volume de microporos, área microporosa e área externa foram analisados pelo método *t-Plot*.

#### **4.5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)**

A espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular.

Para detectar os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões ativados foi utilizado um equipamento modelo Nicolet 6700 FT-IR com espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier e pastilhas de KBr. Os espectros dos carvões ativados foram obtidos após 16 scans com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

As análises foram realizadas pelo Departamento de Processos Inorgânicos do Instituto de Química da UFRJ.

#### **4.5.2.3 Análises Térmicas (TGA e DTA)**

A análise termogravimétrica (TGA) mede a variação da massa ( $dm/dT$ ) de um material em função da temperatura ( $T$ ) enquanto esta é submetida a uma atmosfera controlada. Na análise térmica diferencial (DTA) a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura

enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

As curvas de estabilidade térmica dos carvões foram obtidas pelo analisador simultâneo TG/DTG/DTA da *TA instruments* modelo SDT 2960 V30F na razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$ , massa aproximadamente de 5 mg, atmosfera de ar medicinal com fluxo de  $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , intervalo de temperatura de 10 a  $1000^{\circ}\text{C}$  e cadinhos de alumina. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas, da Escola de Química da UFRJ.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Processo de regeneração e Isotermas de adsorção

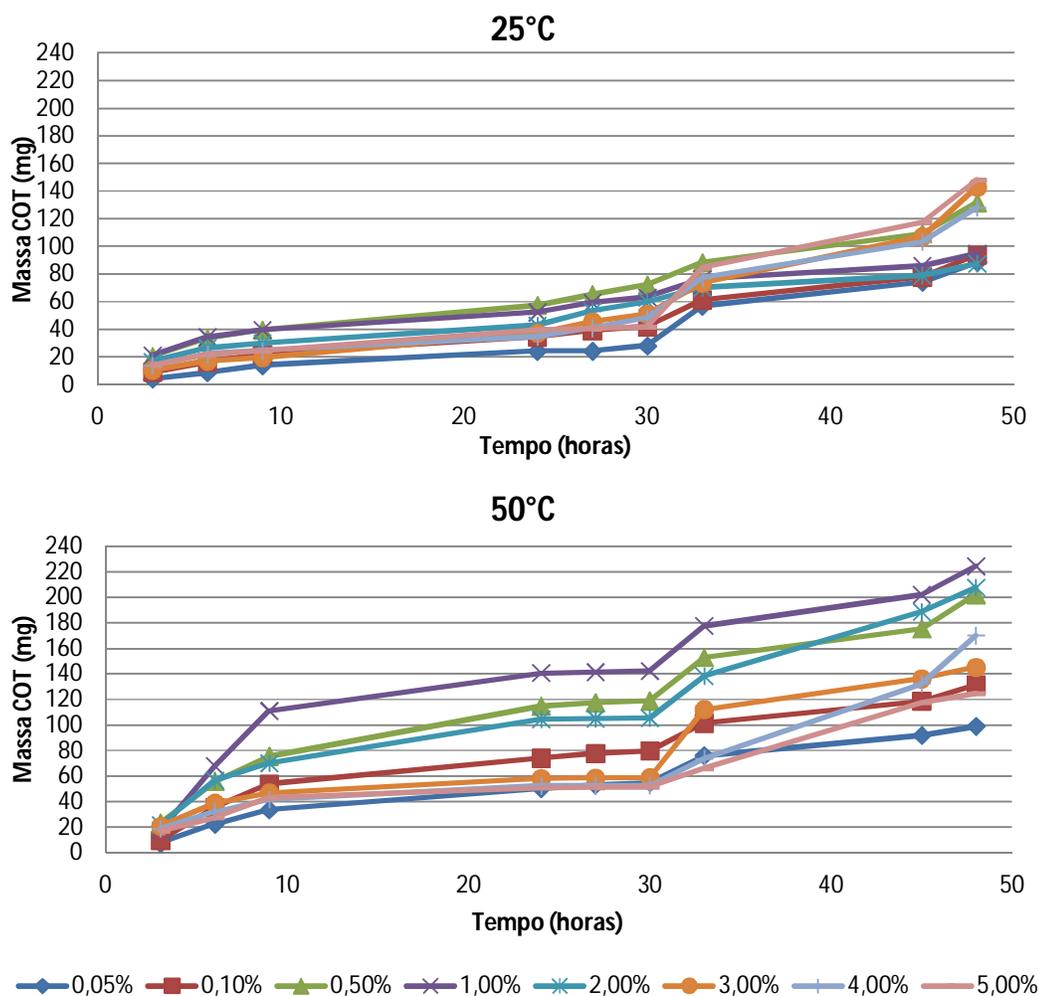
Os ensaios realizados para determinação das isotermas de adsorção e das curvas de ruptura foram realizados com efluente de refinaria que apresentou caracterização apresentada na Tabela 7. Tais análises foram realizadas em triplicata e a média aritmética de cada parâmetro é apresentada abaixo.

**Tabela 7: Caracterização dos efluentes utilizados para promover a saturação do carvão ativado granular (CAG).**

Parâmetros	Efluente 1	Efluente 2
COT (mg/L)	17,8	15,4
Absorvância UV (254nm)	0,52	0,32
DQO (mg/L)	62,3	71,5
pH	8,9	8,0
Turbidez (NTU)	2,7	0,47
SST (mg/L)	13,7	6,4
SSV (mg/L)	11,6	4,8
Amônia [N-NH <sub>3</sub> ] (mg/L)	-	5,97
Fenóis Totais (mg/L)	-	1,72

Os ensaios iniciais para levantamento das melhores concentrações de solução regenerante (hidróxido de sódio) foram realizados com efluente oriundo da saída dos filtros de areia (Efluente 1) da Unidade Protótipo como demonstrado no item 4.1.

Os primeiros testes de regeneração tinham por finalidade a avaliação das concentrações das soluções regenerantes de NaOH, de forma a se verificar a eficiência do processo de regeneração. Foram testadas as concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5% de massa de hidróxido de sódio nas temperaturas de 25°C e 50°C. A massa de carbono orgânico total (COT) liberada em cada solução regenerante durante as 48 horas do processo de regeneração do carvão ativado saturado pode ser observada na Figura 22.



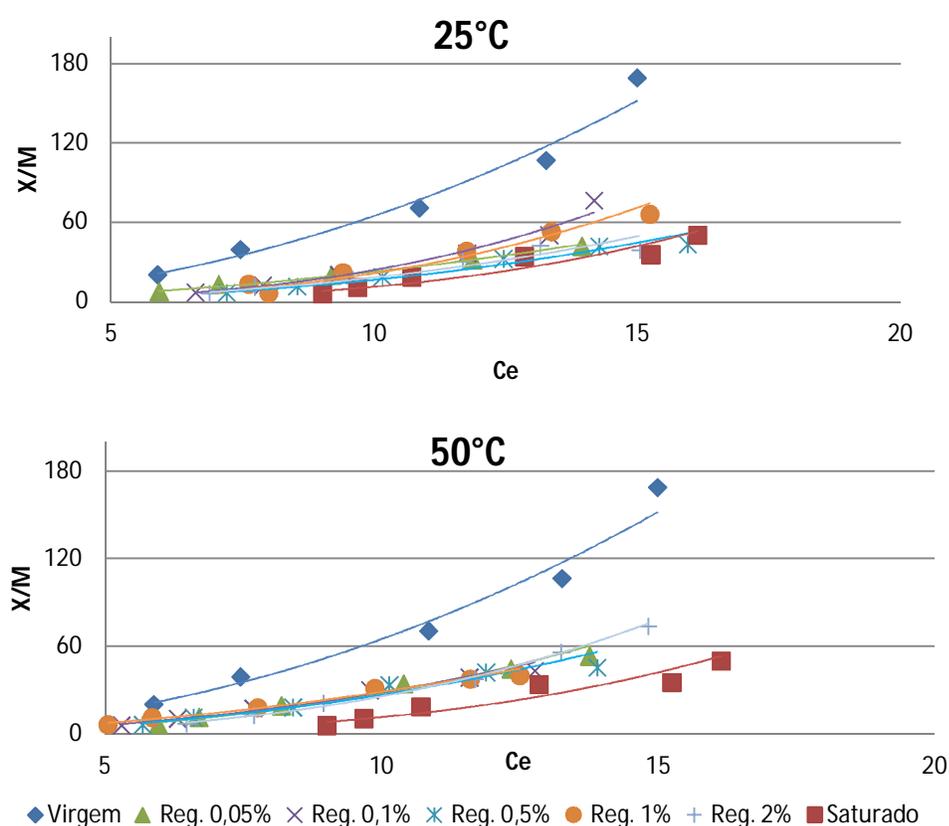
**Figura 22: Somatório da massa de Carbono Orgânico Total acumulado nas soluções regenerantes de NaOH nas temperaturas de 25°C e 50°C.**

As soluções regenerantes com concentrações de 0,5% e 1% de NaOH liberaram as maiores massas de COT liberadas no processo de regeneração, em ambas as temperaturas avaliadas. As duas concentrações permaneceram com valores bem próximos no início da regeneração a 25°C, porém após 24 horas de processo a solução de 0,5% de NaOH iniciou um aumento da massa de COT em relação a solução de 1% e permaneceu até o final do processo. Já a 50°C ocorreu o inverso, a solução de 1% resultou em uma maior liberação de massa de COT em todo o processo.

Foi verificado que a variação na temperatura, de 25°C para 50°C, favoreceu o aumento do COT da solução principalmente nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0% de NaOH, as quais passaram de 93,5; 131,8; 94,9 e 87,5mg COT para 131,7;

202,4; 224,6 e 207,7mg COT, respectivamente, de 25°C para 50°C, após 48h de ensaio. Nas demais concentrações de NaOH, ocorreu um ligeiro aumento da massa de COT com o aumento da temperatura.

O levantamento das isotermas de adsorção foi realizado para verificar a capacidade de adsorção dos carvões virgem, saturado e regenerado seguindo a metodologia descrita na Norma ASTM 3860-98. Na Figura 23 pode-se observar os resultados das isotermas de Freundlich (Equação 2) nas concentrações de hidróxido de sódio estudadas. Nestes ensaios iniciais foi utilizada a amostra de efluente 1.



**Figura 23: Isotermas de Adsorção dos carvões virgem, saturado e dos regenerados a 25°C e 50°C, realizadas na etapa de levantamento dos parâmetros ideais para o estudo.**

O modelo de isoterma de Freundlich que descreve os dados de ensaios de adsorção, preferencialmente em sistemas aquosos, foi utilizado para avaliar os testes de regeneração dos carvões virgem, saturado e regenerado. Os valores das constantes  $k$  e  $n$  para os carvões estudados estão presentes na Tabela 8 para as equações obtidas pela Figura 23.

Pode-se notar que o carvão virgem apresentou o maior valor da constante de adsorção  $k$ , comprovando a sua maior capacidade de adsorção entre os carvões. Já o carvão saturado apresentou o menor valor da constante  $k$ , visto que este carvão já está com pouca área disponível para realizar a adsorção. Segundo Slejko (1985), a constante  $k$  pode ser interpretada como um indicador da capacidade de adsorção enquanto  $1/n$  é um indicativo da energia ou intensidade de reação.

Na temperatura de regeneração de 25°C, os carvões regenerados a 0,05% e 1% de NaOH foram os que apresentaram melhores valores da constante  $k$  com 0,19 e 0,11, respectivamente. Com o aumento da temperatura regenerante para 50°C, os carvões que apresentaram maiores valores de  $k$  foram os regenerados a 0,1%; 0,5% e 1% de hidróxido de sódio.

**Tabela 8: Parâmetros das isotermas de Freundlich as constantes  $k$  e  $n$ .**

Temperatura	Tipo de carvão	$k$	$n$	$R^2$
25°C	<i>Virgem</i>	0,51	0,47	0,9842
	<i>Saturado</i>	0,0064	0,31	0,9029
	Regenerado 0,05%	0,19	0,48	0,9776
	Regenerado 0,1%	0,04	0,36	0,9970
	Regenerado 0,5%	0,05	0,41	0,9738
	Regenerado 1%	0,11	0,42	0,9974
	Regenerado 2%	0,06	0,41	0,9487
50°C	Regenerado 0,05%	0,10	0,41	0,9712
	Regenerado 0,1%	0,16	0,44	0,9799
	Regenerado 0,5%	0,15	0,44	0,9620
	Regenerado 1%	0,30	0,51	0,9763
	Regenerado 2%	0,06	0,38	0,9959

Os carvões estudados, regenerados tanto a 25°C como a 50°C, obtiveram valores da constante  $n$  bem próximos indicando que a intensidade da adsorção e a energia envolvida neste processo são similares.

Diante destes resultados, a segunda etapa do estudo foi iniciada com novos testes de regeneração do carvão nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C. Repetiram-se as concentrações intermediárias da solução regenerante de 0,1%; 0,5% e 1% de NaOH, concentrações estas que apresentaram melhores desempenhos no processo de regeneração e nas isotermas de adsorção. As

isotermas foram realizadas utilizando o efluente 2, obtido da saída do biodisco e depois da membrana de ultrafiltração.

Nos ensaios desta etapa foram coletadas alíquotas da solução regenerante para análise do pH, da absorvância a 254nm e do teor de carbono orgânico total, nos intervalos de tempo pré-definidos. O comportamento do pH das soluções regenerantes em função da temperatura pode ser observado na Figura 24.

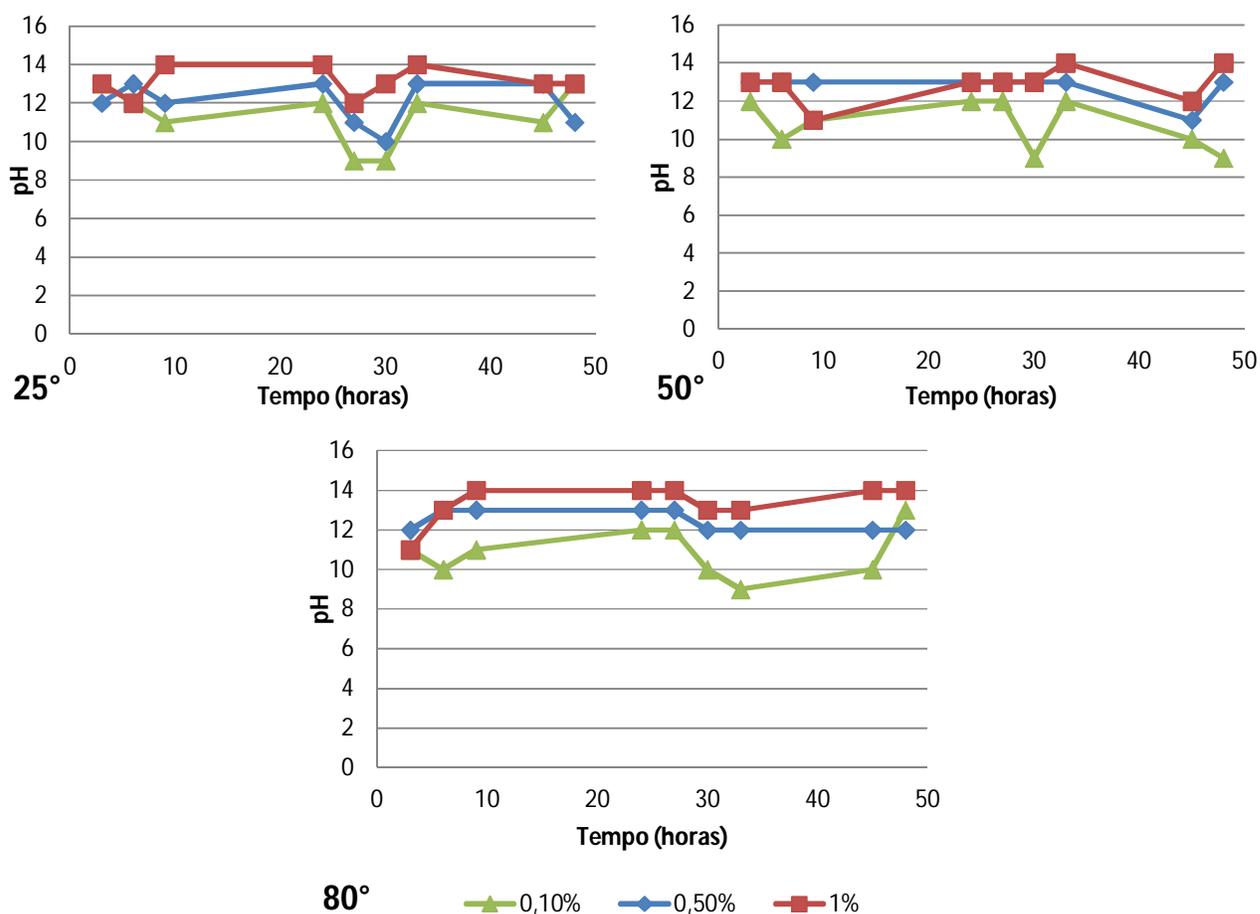
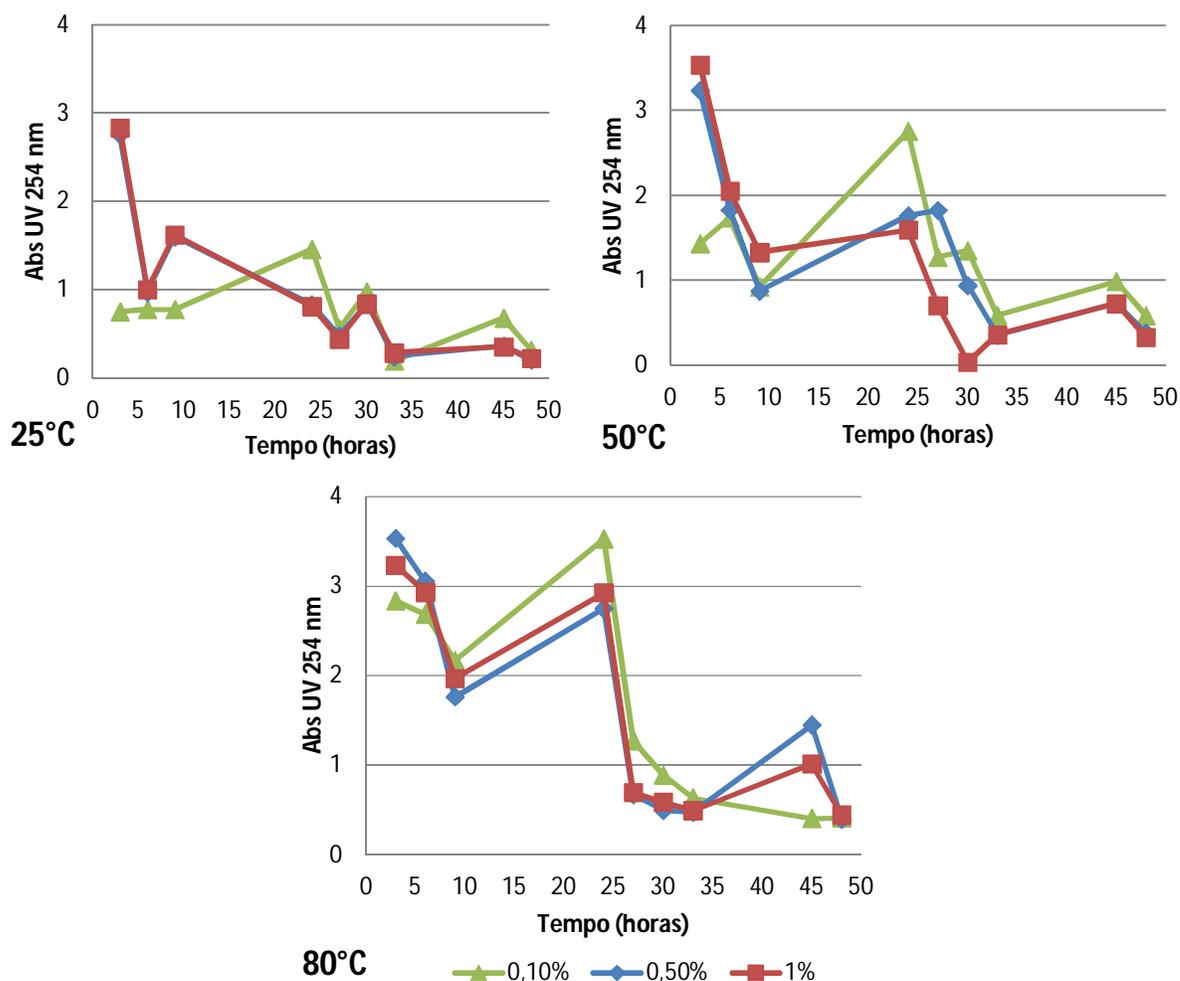


Figura 24: Gráfico do pH das soluções regenerantes a 25°C, 50°C e 80°C nos intervalos de tempo de 3h, 6h, 9h, 24h, 27h, 30, 33h, 45h e 48 horas de regeneração do carvão ativado.

As concentrações de 0,5% e 1% apresentaram um comportamento semelhante na variação do pH em todas temperaturas e mantiveram o pH alcalino, entre 13 e 14 na maior parte do tempo. Valores de pH entre 9 e 12 foram obtidos na concentração de 0,1%.

Segundo Ruthven (1984) e Luz (2009), o pH da solução pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidroxila podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH.

Medidas da absorvância em 254nm também foram utilizadas para avaliar a eficiência de regeneração do carvão. Os gráficos das absorvâncias das soluções regenerantes nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C estão apresentados na Figura 25.



**Figura 25:** Gráficos das absorvâncias das soluções regenerantes a 25°C, 50°C e 80°C nos intervalos de tempo de 3h, 6h, 9h, 24h, 27h, 30, 33h, 45h e 48 horas de regeneração do carvão ativado.

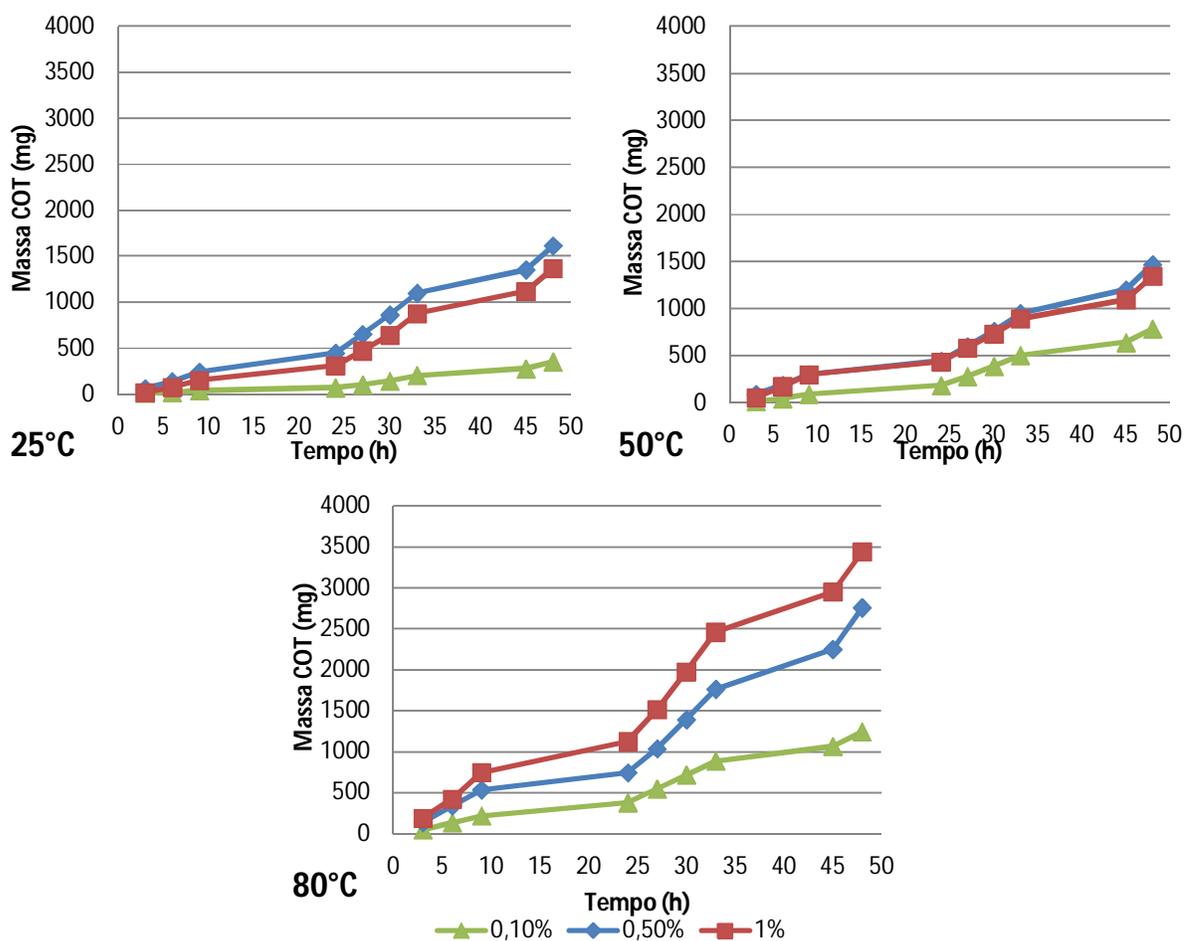
Assim como ocorreu com o pH da solução regenerante, um comportamento semelhante para as concentrações de 0,5% e 1% NaOH também foi observado nos

gráficos das absorvâncias, principalmente a 25°C, em que as curvas foram quase coincidentes.

A determinação da absorvância em 254 nm tem por base uma correlação com a matéria orgânica presente na amostra, visto que a maioria dos compostos orgânicos aromáticos absorvem radiação UV neste comprimento de onda. Dependendo das características da matéria orgânica, a medida da absorção da radiação UV a 254nm apresenta maior sensibilidade que a medida do COD, principalmente quando a concentração de COD for menor do que 20mg/L (PENITSKY, 2003).

Uma forma direta de quantificar a matéria orgânica na solução regenerante foi determinar o carbono orgânico total (COT). Experimentos utilizando o carvão virgem submetido a contato com soluções de NaOH, nas concentrações de 0,1%; 0,5% e 1%, serviram como padrão *branco* para verificar o efeito da soda cáustica na degradação do carvão ativado. Os gráficos da massa de COT obtida dos padrões *branco* podem ser observados no Anexo A.

A massa de COT liberada na solução de hidróxido de sódio foi quantificada e acumulada ao longo do processo de regeneração e pode ser observada na Figura 29. Os dados presentes nos gráficos apresentam os valores de massa de COT descontados dos valores obtidos nas soluções padrões *branco*, de forma a se quantificar apenas a massa oriunda dos poros dos carvões saturados.



**Figura 29: Somatório da massa de Carbono Orgânico Total acumulado nas soluções regenerantes de 0,1%; 0,5% e 1% NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.**

As soluções regenerantes de concentrações de 0,5% e 1% de NaOH tiveram seus valores de massa de COT aumentados com a variação da temperatura de 25 para 80°C, passando de 1614 mg COT e 1367 mg COT a 25°C para 2754 mg COT e 3439 mg COT a 80°C, respectivamente.

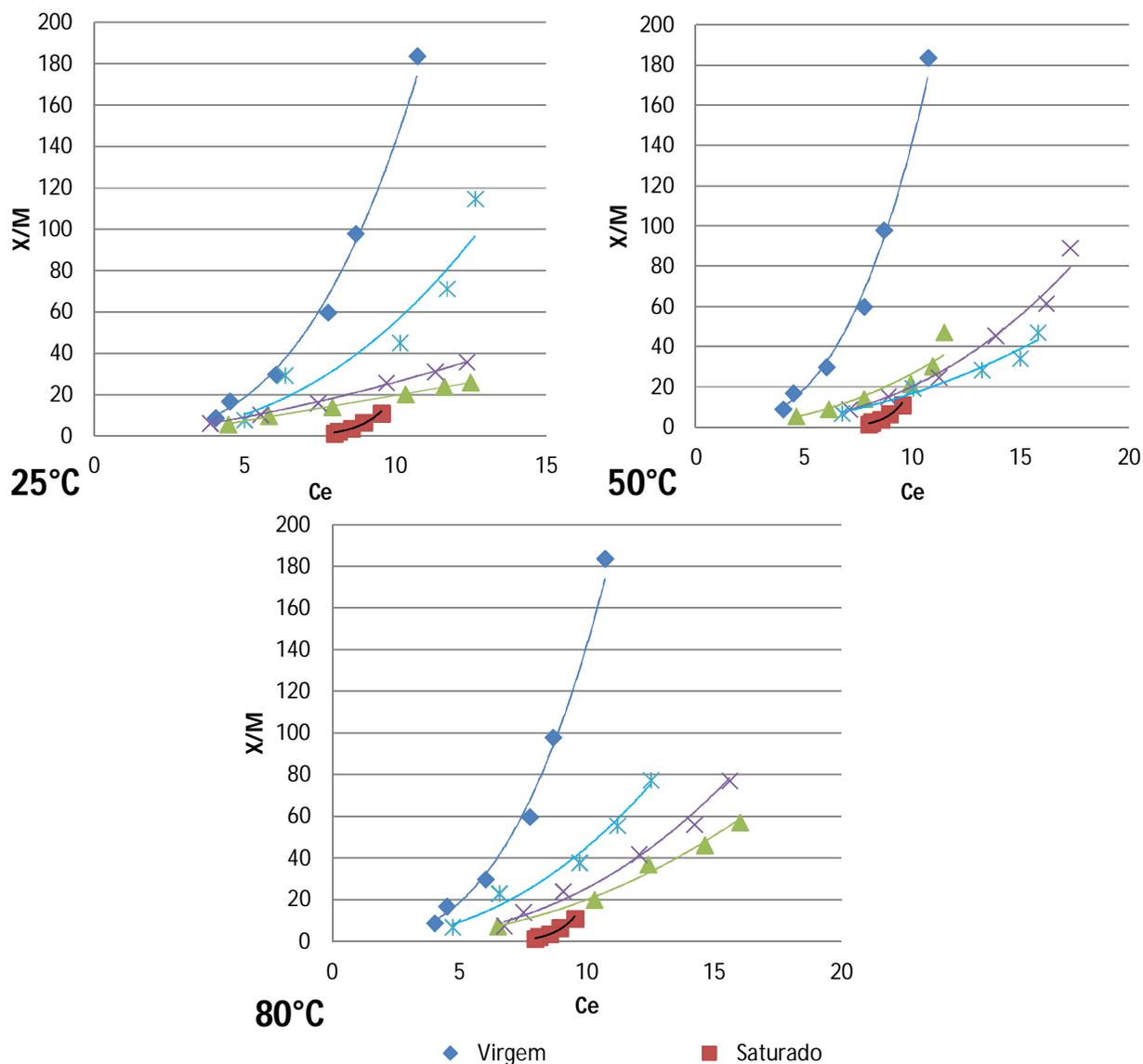
Nos ensaios de regeneração com concentração de 0,1% de NaOH, mesmo tendo liberado as menores valores de massa de COT durante a regeneração, quando comparados com os ensaios com 0,5% e 1% de NaOH, apresentou um ligeiro aumento da massa de COT na solução regenerante à medida que a temperatura avançava. A massa inicial de carbono a 25°C foi de 354 mg COT depois passou para 784 mg COT a 50°C e terminou com 1241mg COT a 80°C.

Segundo Yung-Tse Hung (2006), as reações de adsorção são geralmente exotérmicas e, portanto, altas temperaturas podem retardar o processo de adsorção,

enquanto temperaturas mais baixas favorecem a adsorção, embora as taxas e a eficiência sejam afetadas de formas diferentes. Enquanto que, nas duas etapas do processo de regeneração dos carvões saturados a elevação da temperatura regenerante aumentou a liberação da massa de carbono orgânico total na solução regenerante.

Em líquidos viscosos, como por exemplo, as soluções regenerantes de hidróxido de sódio, a eficiência da adsorção pode ser aumentada com a temperatura, visto que nestas condições a viscosidade da solução diminui e conseqüentemente aumenta a velocidade de difusão dentro dos poros do adsorvente (CIOLA, 1981). A temperatura pode estar influenciando na dissolução dos compostos orgânicos dos poros do carvão saturado.

Os gráficos das isotermas, apresentados na Figura 30, expressam os resultados em termos de COT removido por unidade de massa de carvão ( $X/M$ ) em função da concentração de COT na fase líquida em equilíbrio ( $C_e$ ). Os ensaios das isotermas de adsorção foram realizados em temperatura ambiente utilizando o carvão virgem, saturado e regenerado em pó na granulometria de 325 Mesh, conforme a ASTM 3860-98 como na primeira etapa da regeneração.



**Figura 30: Isotermas de adsorção dos carvões regenerados com 0,1%; 0,5% e 1% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.**

Os carvões regenerados a 25°C em concentrações de 0,1% e 0,5% obtiveram os maiores valores da constante  $k$ , 0,73 e 0,92, respectivamente, e a constante  $n$  foi praticamente a mesma (0,7) para as duas concentrações, de acordo com os dados apresentados na Tabela 9.

A mudança de temperatura de regeneração de 25°C para 50°C diminuiu mais da metade os valores das constantes  $k$  e  $n$  para as concentrações de 0,1% e 0,5% de soda cáustica, entretanto, os valores das constantes aumentaram para o carvão regenerado a 1% de NaOH.

A intensidade de reação  $n$ , entre o carvão e o efluente de refinaria de petróleo permaneceu praticamente o mesmo para todos os carvões após a elevação da temperatura para 80°C. Porém, a capacidade de adsorção dos carvões regenerados com 0,1% e 0,5% de hidróxido de sódio teve uma queda significativa enquanto que o carvão regenerado a 1% duplicou para 0,64 o valor da constante  $k$ .

**Tabela 9: Parâmetros das isotermas de Freundlich encontrados nos ensaios para cada carvão estudado.**

Temperatura de regeneração	Tipo de carvão	k	n	R <sup>2</sup>
25°C	<i>Virgem</i>	10,13	1,16	0,9568
	<i>Saturado</i>	0,0063	0,28	0,9826
	Regenerado 0,1%	0,73	0,70	0,9919
	Regenerado 0,5%	0,92	0,71	0,9959
	Regenerado 1%	0,26	0,43	0,8469
50°C	Regenerado 0,1%	0,31	0,54	0,9946
	Regenerado 0,5%	0,29	0,43	0,9972
	Regenerado 1%	0,32	0,57	0,9704
80°C	Regenerado 0,1%	0,10	0,44	0,9926
	Regenerado 0,5%	0,17	0,45	0,9921
	Regenerado 1%	0,64	0,54	0,9793

As constantes  $k$  e  $n$  podem ser utilizadas para inferir sobre a natureza do carvão e do adsorvato. Altos valores de  $k$  e  $n$  indicam adsorção elevada na faixa de concentração estudada e, inversamente, valores baixos indicam baixa adsorção. Geralmente,  $k$  e  $n$  diminuem com o aumento da complexidade do efluente (ECKENFELDER, 1980).

O efluente de refinaria de petróleo contém compostos orgânicos residuais que consistem de substâncias não biodegradáveis ou de difícil degradação, como hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos, provenientes do processo de refino de petróleo. Essa complexidade do efluente em estudo e sua constante mudança na composição podem interferir na adsorção, justificando assim, os baixos valores de  $k$  e  $n$  das isotermas estudadas.

As isotermas realizadas nas duas etapas do processo de regeneração utilizando tanto o efluente 1 como o efluente 2, oriundos da mesma refinaria de

petróleo, nos mostra que todos os resultados da constante  $n$  de Freundlich foram menores que um, logo, se  $n < 1$  o valor de  $1/n$  será maior que um ( $1/n > 1$ ). CRITTENDEN *et al.* (2005), após vários estudos sugeriram que a adsorção é favorável para  $1/n < 1$ , entretanto os resultados obtidos neste estudo apontam valores de  $1/n > 1$  demonstrando uma adsorção desfavorável para o efluente em estudo.

Além disso, as concentrações de regeneração de 0,5% e 1% de NaOH nas temperaturas de 50°C e 80°C apresentaram em geral, um melhor desempenho na regeneração do carvão saturado. A eficiência da regeneração química utilizando hidróxido de sódio poderá ser melhor avaliada após a realização de testes em micro colunas de adsorção utilizando os carvões virgem, saturado e regenerados para encontrar a curva de saturação ou de ruptura.

### **3.2 Curvas de ruptura ou saturação**

Para confirmar ou consolidar os resultados dos estudos que avaliaram o efeito da regeneração com solução de NaOH, baseados em isotermas de Freundlich, experimentos foram realizados em micro colunas de carvão. Os testes em colunas apresentam a grande vantagem de poder acompanhar a influência da adsorção com o tempo como, também, indicar o instante da saturação do carvão.

A grande vantagem da utilização de pequenas colunas em testes em laboratório é o tempo requerido para os ensaios.

Para que estes testes em escala de laboratório, conhecidos como testes acelerados em coluna de pequena escala, sejam representativos para uma escala industrial, é necessário conhecer inicialmente se o processo de adsorção ocorre sob o mecanismo de difusividade constante ou proporcional ao tempo de contato. Neste estudo de adsorção de TOC residual em efluentes da indústria do petróleo foi atribuído o mecanismo de difusividade constante ao considerar que o diâmetro da partícula não modifica a difusividade.

Os ensaios das curvas de ruptura dos carvões virgem, saturado e regenerado em coluna de pequena escala (RSSCT) foram realizados de acordo metodologia adaptada da norma ASTM 6586 – 03 (2008), conforme item 4.4.

A definição dos parâmetros para a realização dos ensaios em coluna rápida, em pequena escala, foi baseada nos cálculos proporcionais a partir dos dados da

coluna de carvão ativado granular, em larga escala, existente na refinaria. Segundo a EPA (1996), uma das condições necessárias é a manutenção de um número de Reynolds mínimo de 0,1 até 1,0 (EPA, 1996).

O teste utilizando uma coluna de leito fixo (RSSCT) gera uma curva de saturação ou de ruptura onde se pode observar o comportamento da adsorção sobre o adsorvente ao longo do tempo, considerando os efeitos de dispersão e transferência de massa até o equilíbrio ou saturação. Os carvões ativados geralmente apresentam grandes capacidades de adsorção e para atingir o valor de saturação total de 100% ou seja,  $C/C_0=1$ , seria necessário um tempo longo. Por isso, as curvas de ruptura foram obtidas até que a concentração do efluente de saída da coluna atingisse 70% da concentração inicial ( $C/C_0 = 0,7$ ).

O padrão de lançamento de um determinado poluente definido pela legislação geralmente é utilizado para determinar quando o efluente de saída atinge o *breakpoint* ou ponto de ruptura, pois a partir desse ponto o valor da concentração de saída aumentará até atingir o equilíbrio ou saturação ( $C_s = C_0$ ). Em geral, as normas ambientais estabelecem parâmetros que não ultrapassam 5% da concentração do efluente alimentado (CHERN, 2002). A legislação brasileira não define padrão de lançamento para carbono orgânico total, mas as indústrias estabelecem um padrão de saída do filtro de carvão baseado na condição de concentração limitante de entrada da próxima etapa de tratamento.

Neste estudo, o efluente de saída da coluna de filtro de carvão ativado é utilizado como polimento para a eletrodialise reversa. O fabricante da membrana usada na EDR estabelece uma concentração máxima de entrada de 10mg COT/L. Em uma refinaria, o processo como um todo funciona de forma dinâmica e a carga de petróleo usada ocasiona variações na composição do efluente industrial. Na época do estudo, esperava-se que o efluente secundário clarificado apresentasse um COT em torno de 20 mg/L como ocorreu nos ensaios de isotermas de adsorção. Entretanto, as amostras de efluente apresentaram valores de COT chegando muitas vezes bem próximo de 10 mg COT/L. A normalização das concentrações de COT e dos valores de absorvância do efluente de entrada visam minimizar as diferenças entre as concentrações das colunas de adsorção, podendo dessa forma comparar os resultados dos experimentos. Portanto, não haveria condições de estabelecer uma curva de saturação bem definida com valores de entrada e de ruptura tão

aproximados e, além disso, os valores de saída nos primeiros tempos de operação da coluna já estavam acima do valor estipulado pela literatura  $C/C_0=0,05$ . Por isso foi estabelecido como sendo o ponto de ruptura o valor de 25% da concentração de entrada ( $C/C_0 = 0,25$ ).

Utilizando os parâmetros de ensaios de adsorção apresentados na Tabela 4 no item 4.4 foi possível traçar as curvas de ruptura dos carvões virgem, saturado e regenerados. Os ensaios denominados C1 e C2 correspondem às colunas com os carvões virgem e saturado; as demais colunas foram divididas pelas concentrações de NaOH na regeneração, sendo para 0,1% as colunas C3, C4 e C5; 0,5% as C6, C7 e C8 e 1% as C9, C10 e C11. A densidade do leito encontrada para a coluna foi de  $0,66 \text{ g/cm}^3$  e apresenta-se ligeiramente acima do estabelecido por Crittenden *et al* (2012) que é cerca de  $0,35$  a  $0,5 \text{ g/cm}^3$ .

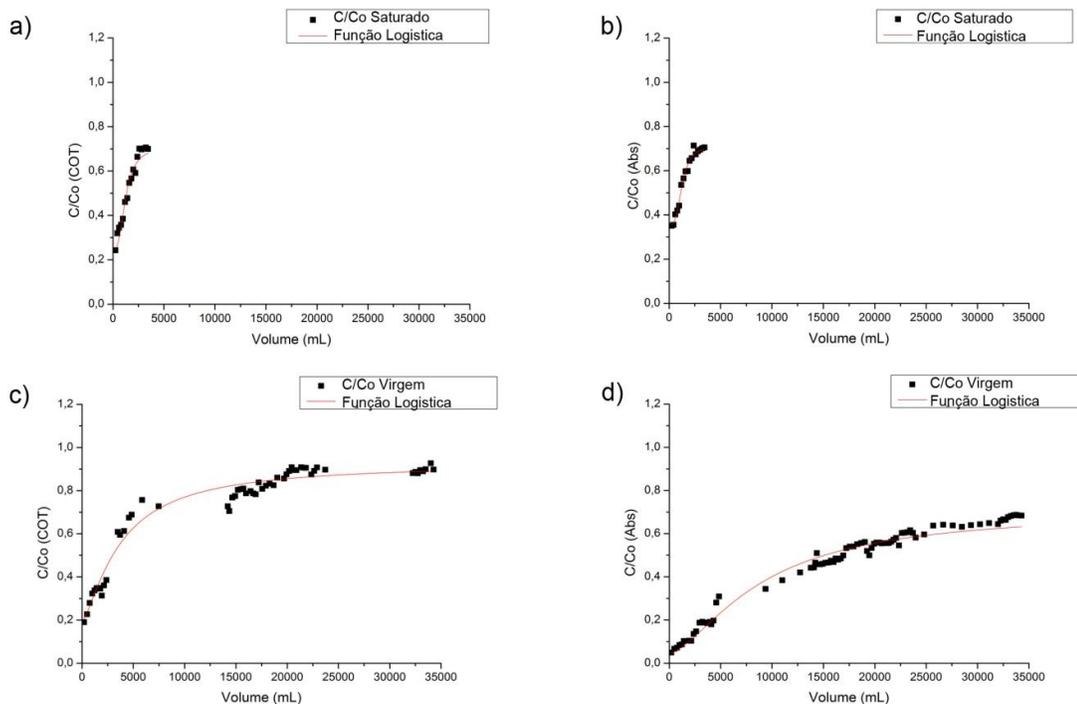
As curvas de ruptura das colunas contendo carvão virgem e saturado estão apresentadas na Figura 29. Os gráficos (a) e (c) apresentam as concentrações do carbono orgânico total e os gráficos (b) e (d) da absorvância a 254 nm em função do volume do efluente.

A adsorção na coluna com carvão saturado (Figuras 31a e 31b) foi rápida e com apenas 2 horas de experimento após percolar um volume de 106 mL e adsorver 0,61 mg de COT, a concentração de COT de ruptura de  $C/C_0=0,25$  foi atingida. Em menos de 30 horas de operação a coluna já atingiu os 70% da concentração de saturação estabelecida tanto para o COT quanto para a absorvância. Isso acontece, pois a zona de transferência de massa do carvão saturado é muito pequena e em decorrência dos poros e sítios ativos do carvão já se encontrarem ocupados com COT, ocorrendo o rápido aumento de COT na saída da coluna.

Os gráficos das Figuras 31c e 31d representam o comportamento da adsorção do carvão virgem em relação ao COT e à absorvância a 254nm. A curva de ruptura de COT foi iniciada após tratar 753mL de efluente durante 5 horas representando uma remoção de 1,83 mg de COT e uma capacidade de adsorção de  $1 \text{ mgCOT/gCAG}$ .

Os gráficos de absorvância, em geral, apresentaram uma melhor demonstração da curva de ruptura que os gráficos de COT para todos os tipos de carvões estudados. Para calcular os resultados de absorvância em função de COT

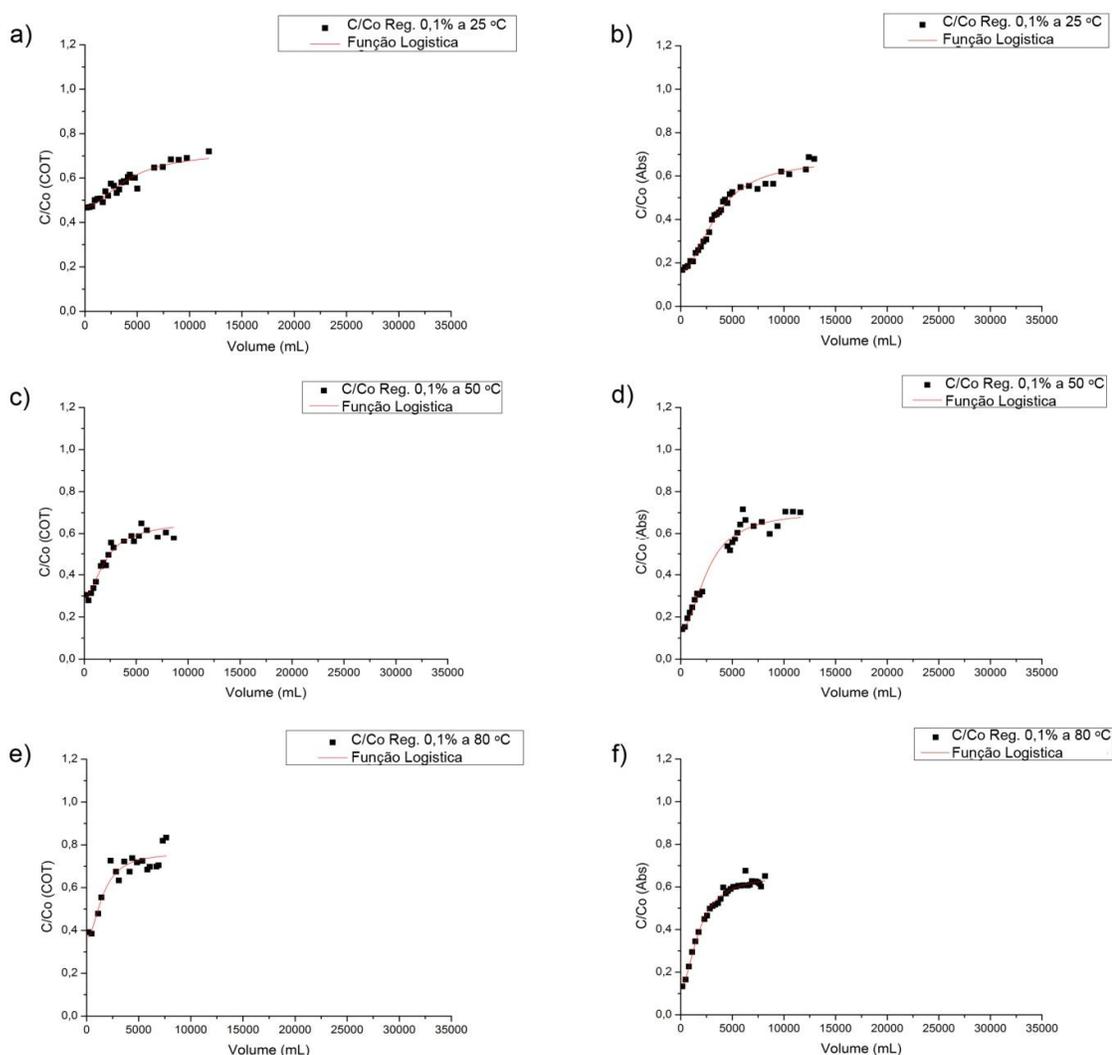
foi utilizada uma curva de relação COT *versus* Absorvância para cada coluna de adsorção.



**Figura 29: Curvas de ruptura de COT e absorvância do carvão saturado (a) e (b); e do carvão virgem (c) e (d), respectivamente.**

Ao contrário do carvão saturado, o virgem apresentou uma longa faixa de transferência de massa (ZTM) demonstrando a elevada capacidade de adsorção já que o tempo para sua completa saturação é bem maior, levando cerca de 225 horas para atingir 70% do equilíbrio para absorvância e 103 horas para o COT. A curva de COT atingiu a relação de  $C/C_o=0,92$  ao final da operação da coluna. A existência de inúmeros sítios ativos livres para adsorver as substâncias presentes no efluente também favorece a adsorção no carvão virgem em detrimento ao carvão saturado e aos regenerados.

As Figuras 32, 33 e 34 mostram os gráficos das curvas de COT e da absorvância em função do volume, respectivamente, para as concentrações de 0,1%; 0,5% e 1% de hidróxido de sódio nas três temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.



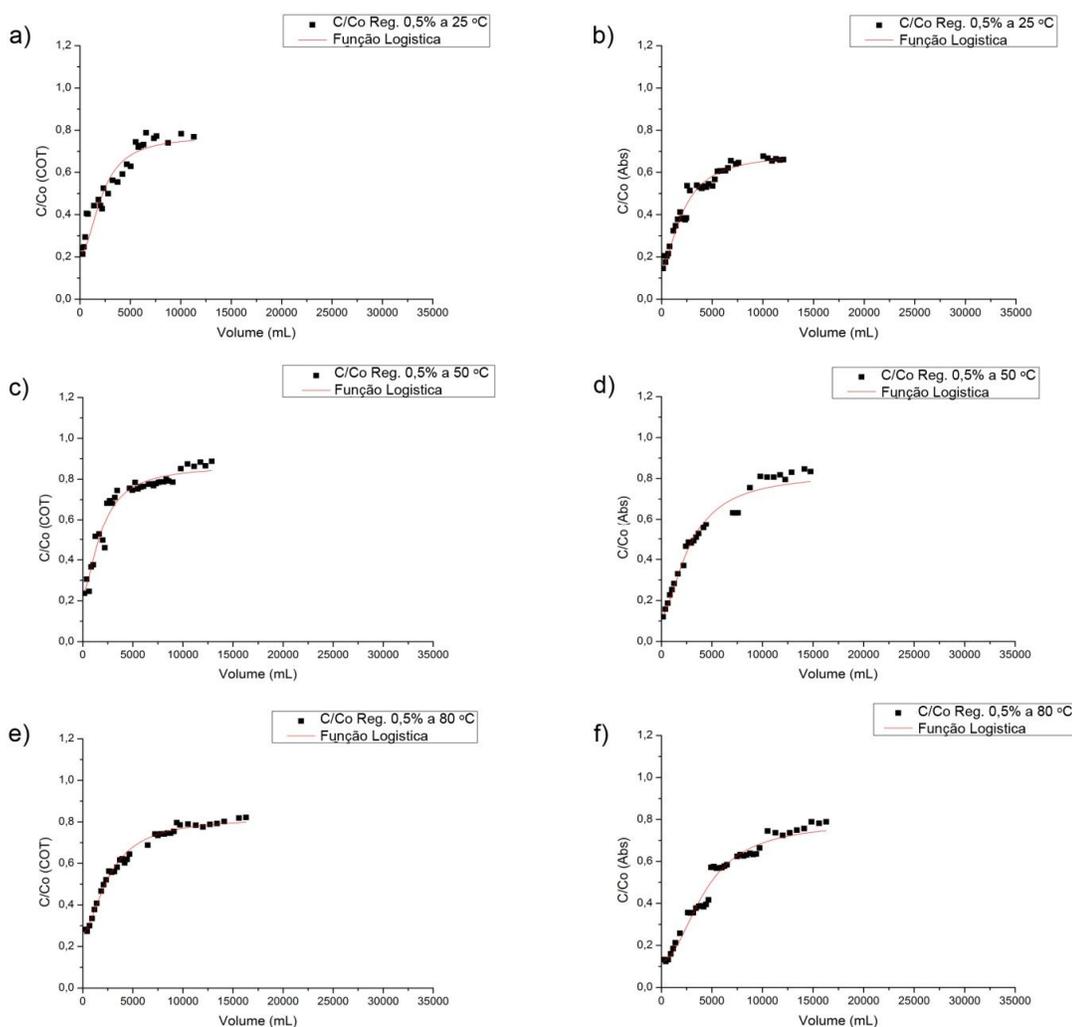
**Figura 32: Curvas de ruptura de COT e absorvância dos carvões regenerados a 0,1% de NaOH nos gráficos (a) e (b) a 25°C; (c) e (d) a 50°C; (e) e (f) a 80°C respectivamente.**

O volume médio de efluente passado pelas três colunas até o ponto de ruptura da curva de COT foi de 161 mL, correspondendo a 23% do volume utilizado pelo carvão virgem e 9% a mais que o carvão saturado. O COT adsorvido até o ponto de ruptura foi 0,51, 0,72 e 0,9 mg COT nas temperaturas de 25°, 50°C e 80°C, respectivamente, sendo que a coluna C5 adsorveu 50% da quantidade adsorvida pelo carvão virgem. Dentre as três colunas, a C3 contendo carvão regenerado com solução de hidróxido de sódio a 0,1% a 25°C obteve na curva de absorvância o maior tempo e volume de ruptura, 11 horas e 1.452 mL, respectivamente, e a taxa de remoção de 4,39 mg COT/g CAG.

O comportamento das curvas de ruptura de COT e absorvância das três colunas foi parecido, mas à medida que a temperatura de regeneração aumentou a curva de ruptura tendeu a se aproximar mais do eixo y demonstrando uma rápida saturação devido à diminuição do tempo e volume de saturação. A coluna C3 (Figuras 32a e 32b), que apresentou uma curva de ruptura com inclinação mais suave, obteve um maior tempo de saturação tanto para COT quanto para absorvância (95 horas e 111 horas) do que todas as outras colunas dos ensaios com RSSCT.

Estes resultados demonstram que a velocidade de saturação aumenta à medida que o carvão foi mais eficientemente regenerado. Observa-se na Figura 32e e 32f, que a velocidade de adsorção de COT ou de absorvância é mais rápida, sendo notada pelo coeficiente de inclinação das retas. Entretanto, verifica-se que as curvas ainda não atingiram 70% de saturação, tanto para o COT como para a absorvância.

A Figura 33 ilustra os gráficos das colunas C6, C7 e C8 com leito de carvão regenerado com solução de hidróxido de sódio a 0,5% e suas respectivas temperaturas 25°C, 50°C e 80°C.



**Figura 33: Curvas de ruptura de COT e absorvância dos carvões regenerados a 0,5% de NaOH nos gráficos (a) e (b) a 25°C; (c) e (d) a 50°C; (e) e (f) a 80°C respectivamente**

O tempo de ruptura de 2 horas também se repetiu nos ensaios das colunas C6, C7 e C8 para a curva de COT. Neste intervalo de tempo, foi obtido um volume médio de ruptura de 157 mL e remoção média de 1,38 mg de COT o que representa 75% do valor adsorvido pelo virgem.

O tempo de ruptura das curvas de absorvância das colunas C6 e C7, contendo os carvões regenerados com 0,5% a 25°C e 50°C, foram os mesmos encontrados para os carvões regenerados com 0,1% a 25°C e 50°C, 11 e 9 horas, respectivamente.

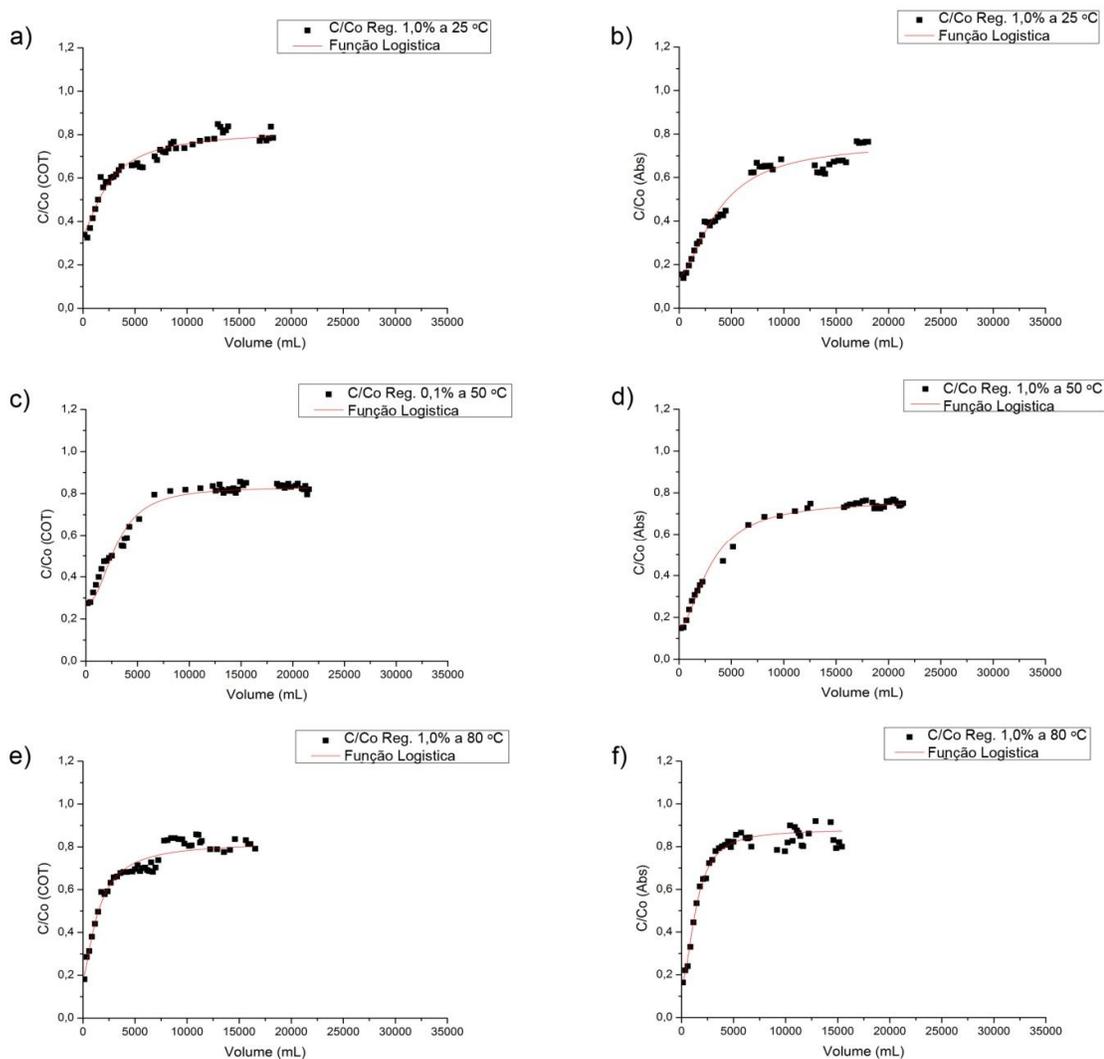
A coluna C8, empacotada com carvão tratado com 0,5% de hidróxido de sódio a 80°C, obteve na curva de absorvância o maior tempo e volume de ruptura

com 12 horas e 1.839 mL, dentre todos os carvões com exceção do carvão virgem. Além disso, alcançou a maior quantidade de carbono orgânico adsorvido por massa de carvão (17,23 mg COT). A saturação do carvão presente nas colunas nas três temperaturas, tanto para COT quanto para absorvância, ficou em torno de 74% com tempos médios de 51 horas para o COT e 67 horas para absorvância.

Pode-se notar na figura 33e e 33f referente ao ensaio da coluna C8, que o coeficiente angular da curva das primeiras horas do ensaio, é levemente menor em comparação com as Figuras 33a, 33b, 33c e 33d, destacando ainda que em 10.000mL ainda não atingiu 80% de saturação enquanto que nas curvas das temperaturas de 25 e 50°C já se observa saturação igual ou maior que 80%. Nesse caso a concentração intermediária da solução regenerante, 0,5%, juntamente com o aumento da temperatura de regeneração para 50°C favoreceu a adsorção para a coluna C8.

Os últimos ensaios de RSSCT foram realizados com os carvões regenerados com soluções de hidróxido de sódio a 1% variando-se a temperatura, assim como nos experimentos anteriores em 25°C, 50°C e 80°C.

A Figura 34 demonstra os perfis das curvas de ruptura para as colunas C9, C10 e C11 as quais apresentaram em média um volume e quantidade de COT adsorvido de ruptura de 152 mL e 1,54 mg em apenas 2 horas de experimento da curva de carbono orgânico. Essa remoção de carbono orgânico total das três colunas em conjunto representou 84% do valor adsorvido pelo carvão virgem. A curva de absorvância, como em todos os testes anteriores, apresentou maiores tempos e volumes de ruptura em relação à curva de COT.



**Figura 34: Curvas de ruptura de COT e absorvância dos carvões regenerados a 0,1% de NaOH nos gráficos (a) e (b) a 25°C; (c) e (d) a 50°C; (e) e (f) a 80°C respectivamente**

Os tempos de ruptura de 11, 7 e 5 horas e os volumes correspondentes de 1.451, 974 e 599 mL para as curvas de absorvância a 254nm nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C mostram que o aumento da temperatura de regeneração de 50°C para 80°C em soluções com 1% de hidróxido de sódio não melhora significamente o desempenho do carvão. Inclusive, observa-se um aumento do coeficiente angular da curva, na temperatura de 80°C, indicando que a regeneração não foi favorável.

Em colunas de leito fixo, a zona saturada do adsorvente se estende ao longo da coluna à medida que o soluto é adsorvido. O processo de adsorção gera uma curva normalmente em formato típico de S onde o declive da curva é resultado de

fatores como: isoterma de equilíbrio de adsorção e os efeitos da transferência de massa ao longo do adsorvente (BORBA *et al*, 2006).

Na Tabela 10 é apresentada a massa de carvão ativado presente em cada coluna juntamente com o tempo de ruptura, o volume de ruptura, bem como o número total de leitos para que se atinja o ponto de ruptura, que foi de 5 horas para o carvão virgem e 2 horas para os demais carvões. Os ensaios denominados C1 e C2 correspondem às colunas com os carvões virgem e saturado e as colunas de C3 a C11 correspondem aos carvões regenerados com soluções de 0,1; 0,5 e 1% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C.

**Tabela 10: Massa, tempo, volume e número de leitos obtidos nos ensaios das curvas de ruptura de cada coluna.**

Coluna	Ensaio	Massa de carvão (g)	Tempo ruptura (h)	Volume ruptura (mL)	Nº de leitos ruptura
<b>C1</b>	Virgem	1,827	5	753	279
<b>C2</b>	Saturado	1,879	2	106	39
<b>C3</b>	Reg. 0,1% 25°C	1,855	2	160	59
<b>C4</b>	Reg. 0,1% 50°C	1,836	2	154	57
<b>C5</b>	Reg. 0,1% 80°C	1,861	2	170	62
<b>C6</b>	Reg. 0,5% 25°C	1,851	2	156	57
<b>C7</b>	Reg. 0,5% 50°C	1,854	2	160	59
<b>C8</b>	Reg. 0,5% 80°C	1,820	2	156	58
<b>C9</b>	Reg. 1% 25°C	1,888	2	156	58
<b>C10</b>	Reg. 1% 50°C	1,896	2	164	60
<b>C11</b>	Reg. 1% 80°C	1,854	2	136	50

Considerando uma saturação de 25%, os carvões regenerados apresentaram um tempo de ruptura de 2 horas, volume médio de ruptura de 156 mL e um número de leitos médio de ruptura de 57. Esses valores representam menos da metade das horas para a ruptura do carvão virgem, quase 5 vezes menos o volume gasto com o carvão virgem, além de estar muito abaixo do número de leitos em relação ao carvão virgem. Já em relação ao saturado os carvões regenerados apresentaram resultados superiores o que demonstra a pequena regeneração ocorrida em cada carvão estudado.

A Figura 35 engloba todas as curvas de ruptura obtidas para os carvões regenerados juntamente com os carvões virgem e saturado.

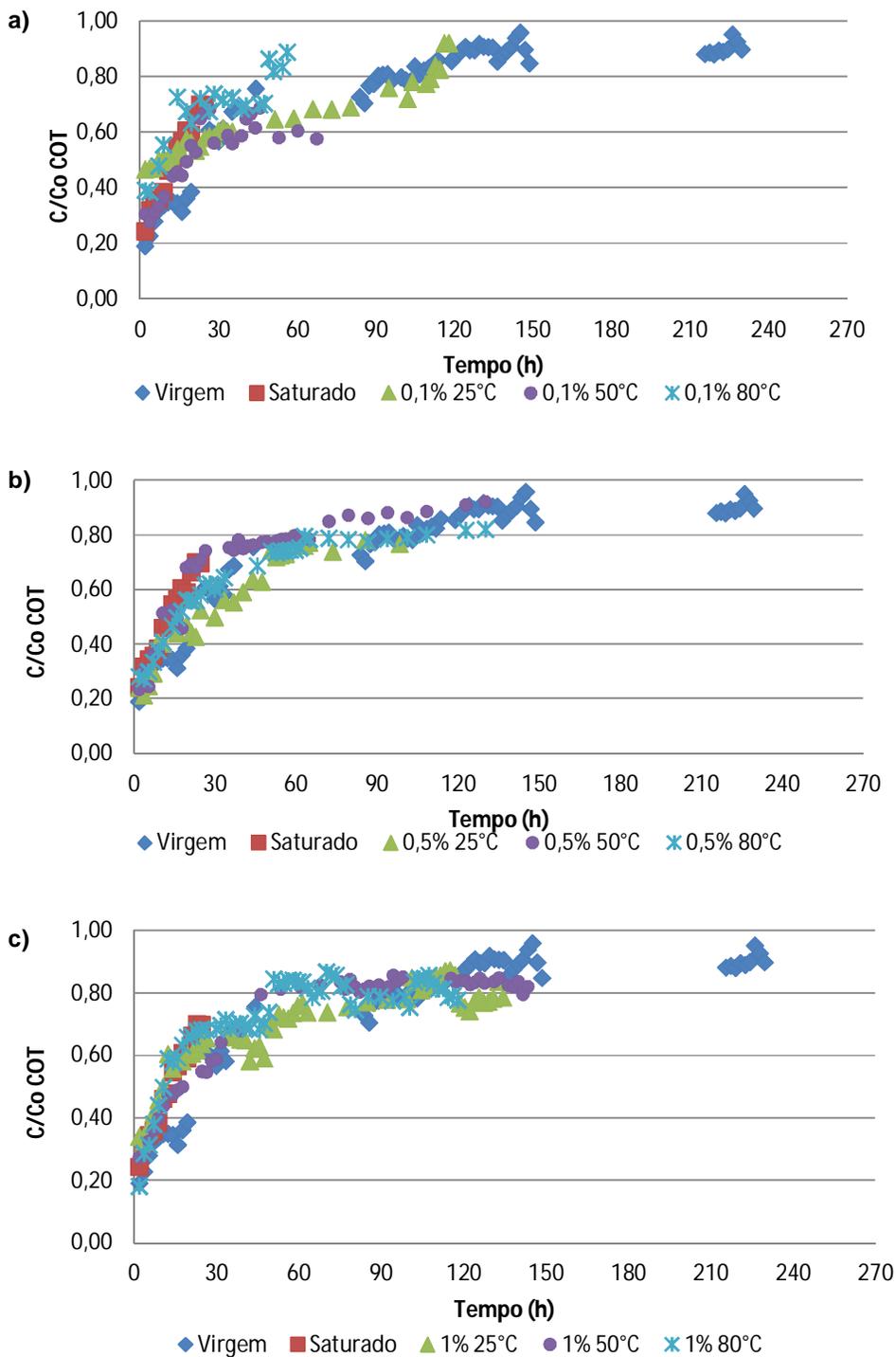


Figura 35: Curvas de ruptura dos carvões a) regenerados a 0,1% de NaOH, b) regenerados a 0,5% de NaOH e c) regenerados a 1% de NaOH, respetivamente.

Pode-se observar na Figura 35 que, em alguns casos as curvas obtidas para os carvões regenerados se aproximam da curva obtida para o carvão virgem, indicando uma similaridade no comportamento de adsorção desses carvões. Além disso, as curvas nas concentrações de 0,5% e 1% de NaOH apresentam perfis de ruptura mais definidos, expressando melhor os resultados dos ensaios em RSSCT.

No cálculo de balanço de massa global, a quantidade de soluto que entra na coluna, menos a quantidade que sai, é igual à quantidade de soluto acumulada na coluna de leito fixo. Utilizando esse princípio de balanço de massa global e a área da curva de ruptura, pode-se calcular a capacidade de adsorção do leito considerando 70% de saturação. Para tal foi utilizado o programa OriginPro versão 8.6. As curvas de ruptura apresentam formato de S e a função que melhor se ajustou a esse tipo de curva foi a sigmoidal do tipo logística.

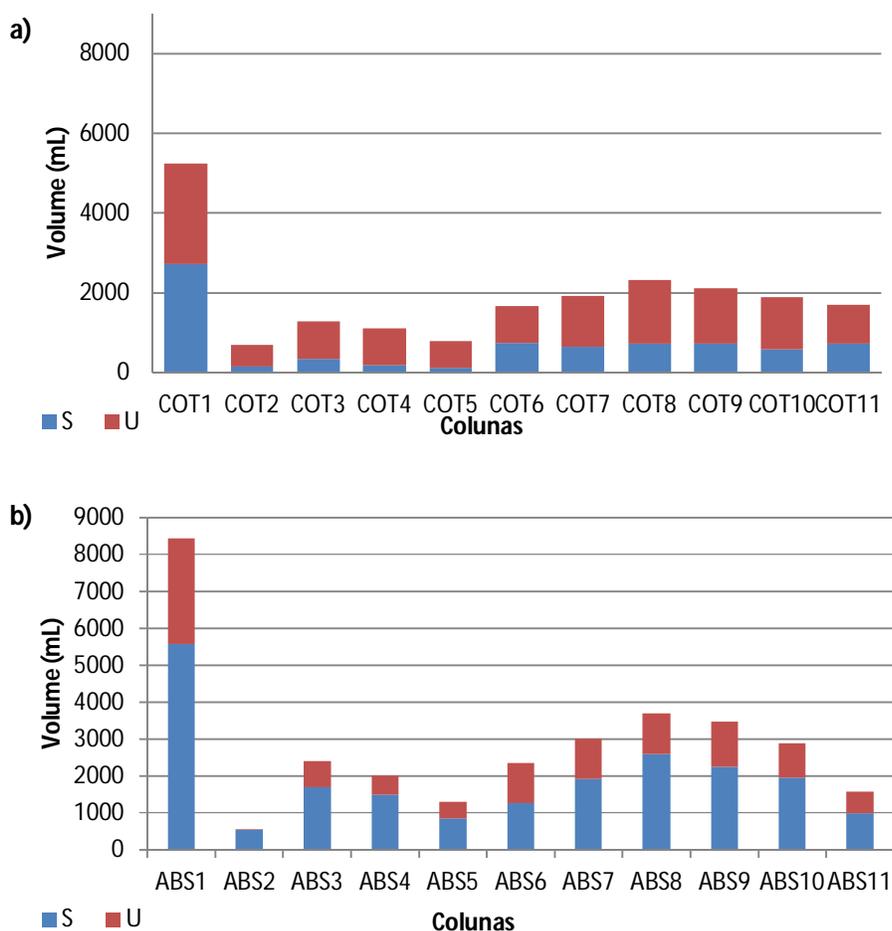
A linha de tendência da função sigmoidal pode ser observada nos gráficos dos carvões virgem, saturado e regenerado nas Figuras 31, 32, 33 e 34 que correlacionam a concentração  $C/C_0$  de absorvância e COT *versus* volume. O balanço de massa de cada coluna foi realizado com valores normalizados das concentrações de entrada e saída do efluente para minimizar a variação da concentração de entrada em cada coluna, por isso, os valores foram expressos em volumes de efluentes tratados. Os cálculos de balanço de massa foram realizados para ambas as curvas de ruptura, COT e absorvância.

Apartir dos gráficos das Figuras 31 a 34 foi possível identificar a capacidade máxima do leito ( $S_\infty$ ), a qual é representada pela área total acima da curva, compreendendo desde  $C/C_0$  inicial até a relação  $C/C_0$  que tende a se estabilizar. A capacidade do leito ( $S$ ), área acima da curva desde o volume inicial até o volume estequiométrico, e a capacidade não utilizada ( $U$ ), área acima da curva a partir do volume estequiométrico até o volume final, também foi calculada e a soma delas corresponde à capacidade máxima do leito. Além disso, o volume estequiométrico ( $V$ ) referente à capacidade total ou estequiométrica da coluna também foi calculado. Todos esses cálculos foram realizados utilizando as equações 5, 6, 7 e 8 descritas no item 3.4.1.

Os gráficos da Figura 3 representam a capacidade do leito em termos de volume de efluente tratado. Observa-se para o carvão virgem que a capacidade do

leito foi alta obtendo o maior volume de efluente tratado, enquanto para o carvão saturado a capacidade do leito foi menor obtendo menor volume, como o esperado.

O volume tratado das colunas C3, C4 e C5, empacotadas com carvões regenerados a 0,1% de NaOH, diminuiu levemente à medida que a temperatura de regeneração aumentou de 25°C, para 50°C e depois 80°C. Esse comportamento pôde ser observado para ambas as curvas de ruptura, absorvância e COT (Figura 36). A combinação da baixa concentração de hidróxido de sódio com altas temperaturas, durante o processo de regeneração, não proporcionou a dissolução de COT presente nos poros do carvão.



**Figura 36: Volume correspondente a área acima da curva de ruptura a) COT e (b) Absorvância para cada coluna sendo S a capacidade útil do leito e U a capacidade não utilizada. 1) Virgem; 2) Saturado; 3) 0,1% 25°C; 4) 0,1% 50°C; 5) 0,1% 80°C; 6) 0,5% 25°C; 7) 0,5% 50°C; 8) 0,5% 80°C; 9) 0,1% 25°C; 10) 0,1% 50°C e 11) 0,1% 80°C.**

As colunas C6, C7 e C8 preenchidas com carvões regenerados a 0,5% de NaOH a 25°C, 50°C e 80°C, respectivamente, apresentaram comportamento diferente ao das colunas anteriores, visto que à medida que a temperatura foi aumentando o volume tratado também aumentou. O aumento da concentração de NaOH de 0,1% para 0,5% pode ter melhorado a interação entre a solução regenerante e a matéria orgânica adsorvida no carvão facilitando a sua dessorção. Para o tratamento com soda a 0,5% o aumento da temperatura de 25°C para 80°C favoreceu o aumento da capacidade de adsorção do leito.

Nas colunas de carvão regenerado com 1% de NaOH (colunas C9, C10 e C11) verificou-se que o aumento da temperatura de regeneração não ocasionou maiores volumes de efluente tratado. Indicando que para a regeneração com 1% de NaOH a temperatura não aumenta a capacidade de adsorção do carvão. Isto pode estar relacionado à alta viscosidade do fluido regenerante que dificulta a penetração nos poros do carvão.

Os volumes tratados obtidos nas curvas de absorvâncias foram maiores do que os obtidos nas curvas de COT para quase todos os ensaios, exceto para as colunas C2 e C11 preenchidas com os carvões saturado e regenerado a 1% de NaOH a 80°C. Os volumes correspondentes às capacidades máximas das colunas C2 e C11 para as curvas de COT foram de 676mL e 1.691mL, respectivamente. O volume tratado da C2 foi de 534 mL e o volume não tratado foi de 143mL e para a coluna C11 foi de 969mL e 722mL, respectivamente.

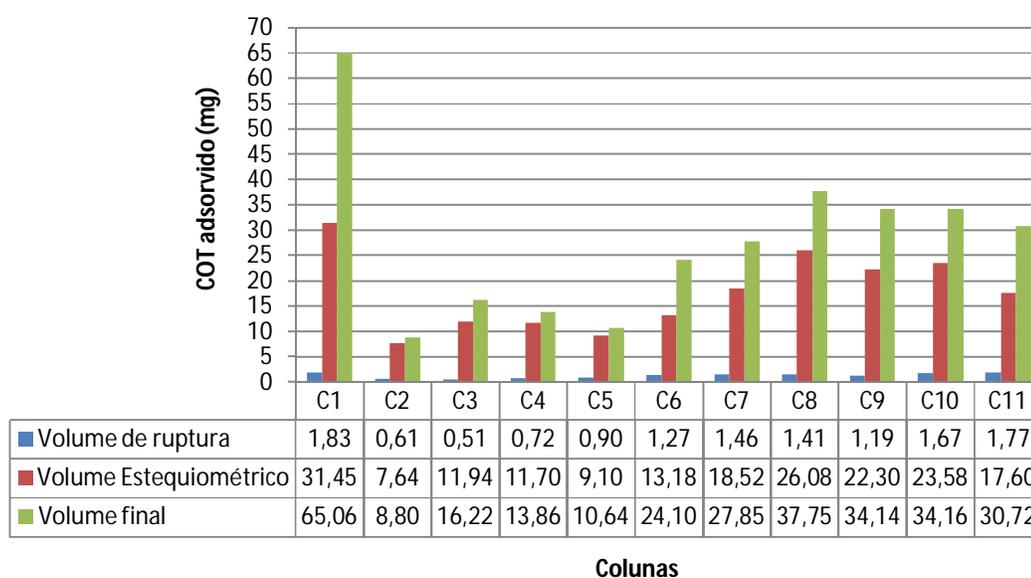
As demais colunas, quando se analisa as suas capacidades através das curvas de absorvância, apresentaram maiores volumes tratados. A coluna C1 com carvão virgem obteve a maior capacidade do leito tratando um volume de efluente de 5.564mL e deixou de tratar um volume de 2.874mL. A capacidade máxima, somando-se os dois volumes, totaliza 8.439mL. Isso demonstra que o carvão não obteve 100% de saturação ( $C/C_0=1$ ) e que precisaria de mais dias para a sua total saturação.

Dentre as colunas com os carvões regenerados, os que obtiveram maiores volumes de efluente tratado para a curva de absorvância foram as colunas C8 (0,5% de NaOH a 80°C) com 2.591mL, seguido pela C9 (1% de NaOH a 25°C) com 2.243mL e por fim a C7 (0,5% de NaOH a 50°C) com 1.925mL. Essas colunas

apresentaram os maiores volumes tratados também para a curva de ruptura do COT, seguindo a mesma ordem disposta anteriormente.

A Figura 37 relaciona a quantidade de COT adsorvido em cada coluna com o volume de efluente tratado. A quantidade de COT adsorvido foi calculado a partir da relação entre os volumes equivalentes às áreas das curvas de ruptura e a concentração inicial de cada coluna de leito fixo.

A área compreendida entre o volume inicial e o volume de ruptura indica a quantidade de COT adsorvida até o ponto de ruptura ou inflexão da curva. A área entre o volume de ruptura e o volume estequiométrico resulta na quantidade de COT adsorvida no volume estequiométrico e a área total da curva o carbono orgânico total adsorvido durante toda a operação da coluna.



**Figura 37: Quantidade de carbono orgânico adsorvido em cada coluna até o volume de ruptura, volume estequiométrico e o volume final de operação de cada coluna.**

O carvão virgem adsorveu 31,45 mg de COT até seu ponto estequiométrico e o saturado adsorveu apenas 24% deste valor. As colunas C8, C9 e C10 com carvões regenerados com 0,5% de NaOH a 80°C, 1% a 25°C e 50°C obtiveram uma remoção de 26,08, 22,30 e 23,58 mg de COT, respectivamente, até o volume estequiométrico o que representa uma re-adsorção de 58%, 47% e 50% a mais que o valor adsorvido pelo carvão saturado.

Analisando a Figura 37, percebe-se que durante a operação da coluna, a maior quantidade de COT foi adsorvida até o volume estequiométrico, intervalo onde a transferência de massa ainda é favorável. Após o volume estequiométrico, a adsorção do carvão diminui bastante, devido a uma significativa redução da zona de transferência de massa. A quantidade adsorvida até o ponto estequiométrico (próximo à saturação) é um valor bem próximo ao valor total encontrado na coluna, visto que todas as colunas foram completamente paradas em torno de 24 horas depois de atingir 70% de saturação.

As colunas estudadas não atingiram 100% de saturação durante os testes, isso significa que ainda há nos carvões uma pequena capacidade de adsorção que não foi utilizada. Essa capacidade do leito não utilizada (U) pode ser vista na Tabela 11, bem como os valores da capacidade do leito utilizada (S) até o volume estequiométrico e a capacidade de adsorção do carvão em leito fixo expressa em massa de soluto adsorvido por massa de carvão presente na coluna.

**Tabela 11: Capacidade de adsorção estequiométrica (S), capacidade não utilizada (U) e capacidade máxima das colunas (S<sub>∞</sub>).**

Coluna	Área S		Área U		Área S <sub>∞</sub> = área total (S+U)	
	mg COT ads	mg COT ads/gCAG	mg COT não ads	mg COT não ads/gCAG	mg COT ads	mg COT ads/gCAG
<b>C1</b>	31,45	17,21	33,61	18,40	65,06	35,61
<b>C2</b>	7,64	4,07	1,16	0,62	8,80	4,68
<b>C3</b>	11,94	6,44	4,27	2,30	16,22	8,74
<b>C4</b>	11,70	6,37	2,16	1,18	13,86	7,55
<b>C5</b>	9,10	4,89	1,54	0,83	10,64	5,72
<b>C6</b>	13,18	7,12	10,91	5,90	24,10	13,02
<b>C7</b>	18,52	9,99	9,33	5,03	27,85	15,02
<b>C8</b>	26,08	14,33	11,66	6,41	37,75	20,74
<b>C9</b>	22,30	11,81	11,85	6,28	34,14	18,09
<b>C10</b>	23,58	12,43	10,58	5,58	34,16	18,02
<b>C11</b>	17,60	9,49	13,12	7,08	30,72	16,57

As colunas C3, C4 e C5 apresentaram os menores valores de massa de COT adsorvido entre os carvões regenerados até o volume estequiométrico, adsorvendo o máximo de 38% do valor do carvão virgem. A coluna C5, com carvão regenerado a 0,1% de NaOH a 80°C, obteve valores adsorvidos bem próximos ao do saturado durante toda a operação do sistema, adsorvendo apenas 29% de COT. Pode-se

perceber que a combinação da baixa concentração de hidróxido de sódio e a temperatura elevada não favorece a regeneração do carvão estudado.

Nas colunas C6, C7 e C8, em que o carvão foi tratado com NaOH a 0,5% em diferentes temperaturas, verificou-se que o aumento da temperatura de regeneração do carvão favoreceu a adsorção do COT sendo removidos 13,18 mgCOT, 18,52 mgCOT e 26,08 mgCOT, respectivamente, até o ponto estequiométrico. Resultado semelhante também foi encontrado por Kuo (2008) que obteve maiores valores para dessorção e readsorção em carvão tratado com NaOH à medida que a temperatura de regeneração aumentava.

Quando considerado o valor de adsorção da coluna até o seu volume final percebe-se um pequeno aumento da remoção de COT para 24,10 mgCOT, 27,85 mgCOT, 37,75 mgCOT adsorvido, respectivamente, demonstrando uma maior remoção até o ponto estequiométrico. A zona de transferência de massa (ZTM) no carvão virgem é maior que nos carvões regenerados e com o tempo a ZTM tende a diminuir, por isso ocorre a diminuição de adsorção. Então, os carvões regenerados que não conseguem recuperar a capacidade de adsorção irão saturar mais rapidamente e o virgem seguirá adsorvendo por mais tempo aumentando. Esse efeito é observado em todas as colunas de leito fixo analisadas.

A melhor combinação entre concentração de regeneração e temperatura aconteceu nas colunas com carvões regenerados com 1% de NaOH a 25°C e 50°C, que obteve duas colunas, C9 e C10, com remoção de 22,3 mg COT e 23,58 mg COT de remoção até o volume estequiométrico. A remoção de COT até o volume final foi praticamente igual para ambas as colunas com 34 mg COT adsorvido.

A coluna C8 com carvão regenerado a 80°C e 0,5% de NaOH, foi a que obteve as melhores remoções entre todas as colunas de leito fixo. Nesse caso, a temperatura elevada de regeneração não afetou negativamente a eficiência de adsorção.

O carvão virgem possui ainda uma capacidade de adsorção de 33,61 mg COT que não foi adsorvido durante o experimento de RSSCT e o carvão saturado tem a menor capacidade ainda disponível, 1,16 mg COT. A capacidade máxima de adsorção de COT dos carvões foi calculada somando-se a capacidade utilizada com a não utilizada. Para o carvão virgem a capacidade máxima foi 65 mg COT em contrapartida a do carvão saturado foi 8,8 mg COT. O carvão regenerado que

apresentou maior capacidade de adsorção (37,75 mg COT) foi o carvão da coluna C8, regenerado com 0,5% de NaOH a 80°C.

A capacidade de utilização do leito para a coluna C8 foi de 14,33 mg COT/g CAG, a maior dentre os carvões regenerados, seguida pela C10 e C9 com 12,43 mg COT/g CAG e 11,81 mg COT/g CAG. A capacidade do leito não utilizada manteve-se praticamente igual para as colunas C6, C7 e C10 com média de 5,5 mg COT/g CAG sendo que os carvões das colunas C7 e C10 foram regenerados na temperatura de 50°C. A baixa efetividade do processo de regeneração nas colunas C3, C4 e C5 pode explicar os resultados insatisfatórios obtidos nos testes de coluna de leito fixo como, por exemplo, a obtenção de uma pequena capacidade de leito não utilizável que sugere a iminente saturação durante os testes.

Na Tabela 12, pode-se observar um resumo dos resultados obtidos nos ensaios de coluna de adsorção em carvão para obtenção das curvas de ruptura.

**Tabela 12: Resumo dos resultados de tempo, volume, COT adsorvido e capacidade de adsorção de COT nos pontos de ruptura e saturação obtidos das curvas de ruptura dos carvões ativados em colunas de leito fixo.**

Coluna	Ensaio	Ruptura				Saturação			
		Tempo (h)	Volume (mL)	COT adsorvido (mg)	Capacidade mg COT/g CAG	Tempo (h)	Volume (mL)	COT adsorvido (mg)	Capacidade mg COT/g CAG
C1	Virgem	5	753	1,83	1,00	103	5243	65,06	35,61
C2	Saturado	2	106	0,61	0,33	23	709	8,80	4,68
C3	Reg. 0,1% 25°C	2	160	0,51	0,28	95	1283	16,22	8,74
C4	Reg. 0,1% 50°C	2	154	0,72	0,39	26	1096	13,86	7,55
C5	Reg. 0,1% 80°C	2	170	0,90	0,48	23	785	10,64	5,72
C6	Reg. 0,5% 25°C	2	156	1,27	0,69	51	1653	24,10	13,02
C7	Reg. 0,5% 50°C	2	160	1,46	0,79	25	1910	27,85	15,02
C8	Reg. 0,5% 80°C	2	156	1,41	0,78	51	2323	37,75	20,74
C9	Reg. 1,0% 25°C	2	156	1,19	0,63	53	2101	34,14	18,09
C10	Reg. 1,0% 50°C	2	164	1,67	0,88	46	1881	34,16	18,02
C11	Reg. 1,0% 80°C	2	136	1,77	0,95	33	1691	30,72	16,57

## 5.3 Caracterização do carvão ativado

### 5.3.1 Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-197^\circ\text{C}$  dos carvões virgem, saturado e regenerados com 0,1% de NaOH a  $25^\circ\text{C}$ ; 0,5% a  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$  e 1% a  $25^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$  podem ser observadas nas Figuras 38 a 41, respectivamente. Pode-se observar que as isotermas para todos os carvões são do Tipo I, segundo a classificação BET (Brunauer, Emmet e Teller).

De acordo com Rouquerol *et al*, (1999), esse tipo de isoterma é característico de materiais microporosos com superfície externa relativamente pequena onde ocorre a adsorção em monocamada. Nota-se em todos os gráficos das isotermas, um rápido aumento da quantidade de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão relativa até a formação de um *plateau*.

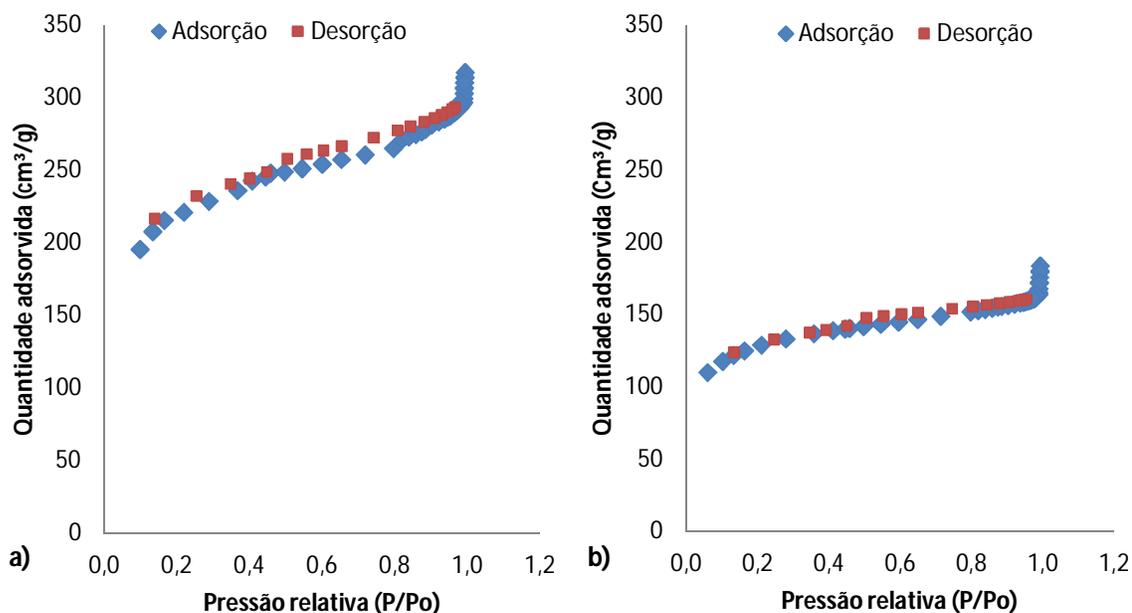


Figura 38: Isoterma de adsorção-dessorção do carvão a) virgem e b) saturado.

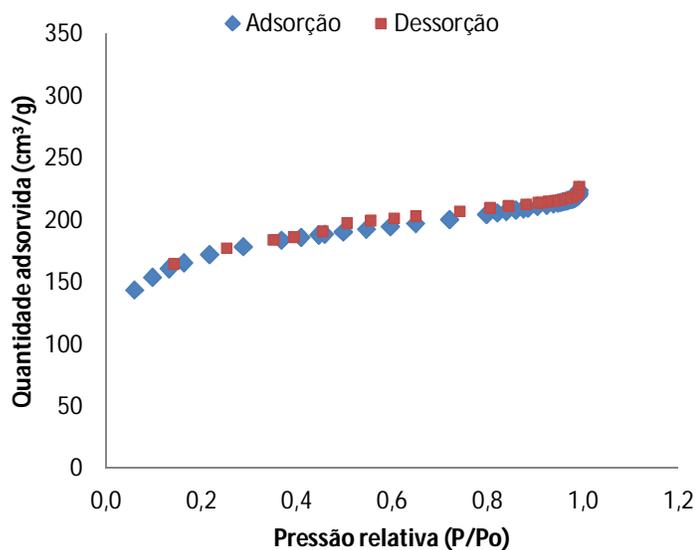
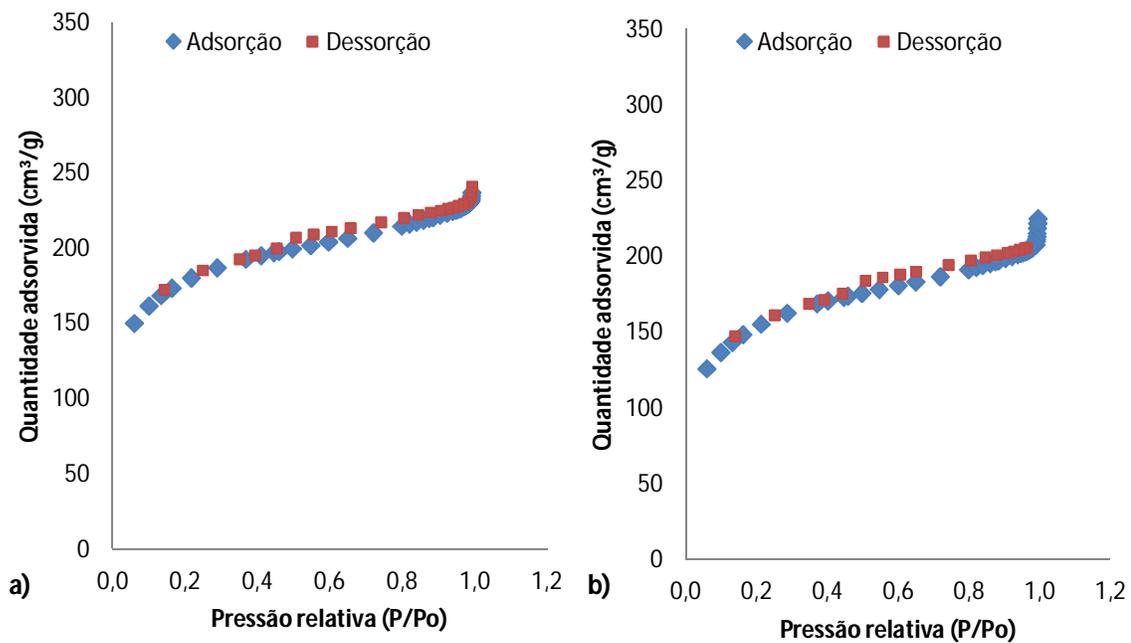


Figura 39: Isotherma de adsorção-dessorção do carvão regenerado com solução de 0,1% de NaOH a 25°C.



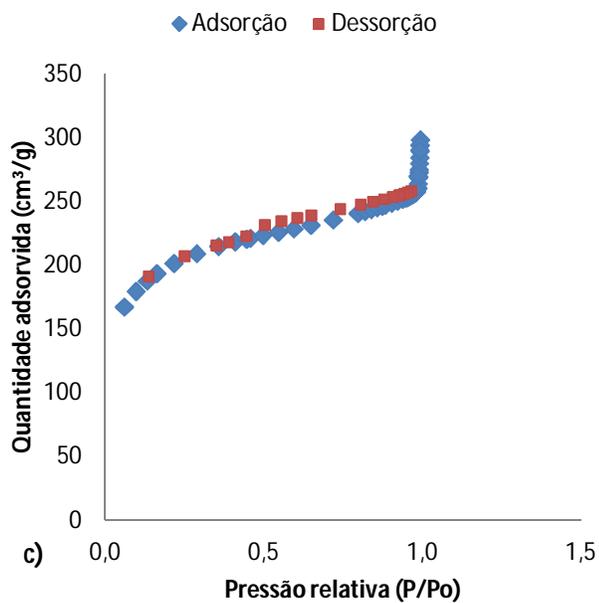


Figura 40: Isoterma de adsorção-dessorção do carvão regenerado com solução de a) 0,5% de NaOH a 25°C, b) 0,5% de NaOH a 50°C e c) 0,5% de NaOH a 80°C.

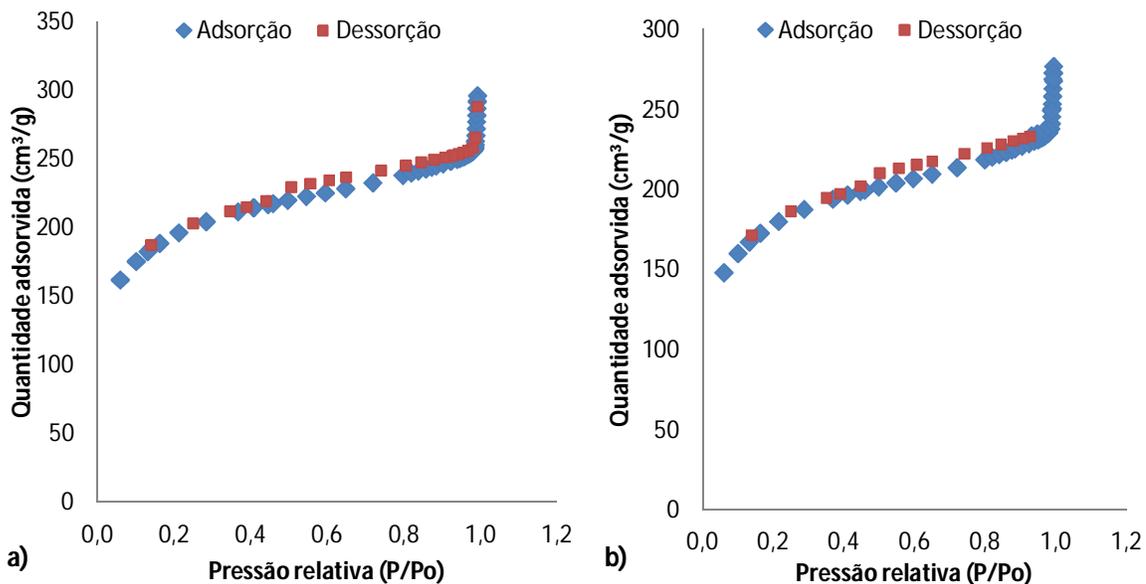


Figura 41: Isoterma de adsorção-dessorção do carvão regenerado com solução de a) 1% de NaOH a 25°C e b) 1% de NaOH a 50°C.

Em todos os gráficos das isotermas acima, pode-se observar a formação de uma pequena histerese explicada pela teoria da condensação capilar que acontece em mesoporos. Os tipos de histereses são classificadas pela I.U.P.A.C de acordo com a geometria dos poros do material adsorvente. As Figuras 42 a 49 presentes no Anexo B representam a distribuição do tamanho do poro na região mesoporosa do adsorvente.

As isotermas apresentam curvas de dessorção e adsorção praticamente coincidentes e paralelas ao eixo da pressão relativa o que caracteriza uma histerese do Tipo H4, em que os poros são estreitos e em formato de fendas. Esse tipo de histerese ocorre em adsorventes que não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (GUAN-SAJONZ *et al*, 1997; DANIEL, 2009).

Na Tabela 12, pode-se observar a área superficial, o volume e o tamanho dos poros dos carvões virgem, saturado e regenerados com hidróxido de sódio. A área superficial de 856 m<sup>2</sup>/g para o carvão de casca de côco virgem está dentro dos padrões encontrados por Li *et al* (2008), Yang *et al*, (2010) e Li *et al* (2011). A área de microporos com diâmetro médio de 23,22 Å corresponde a 57% da área superficial total do carvão virgem.

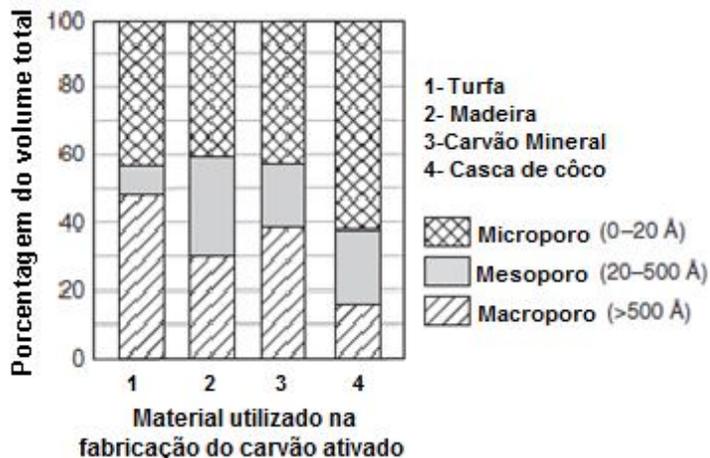
**Tabela 13: Parâmetros estruturais da adsorção em N<sub>2</sub> para os carvões virgem, saturado e os regenerados.**

Carvão	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Mi</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>Mi</sub> /V <sub>P</sub>	D (Å)
Virgem	856	484	372	0,497	0,220	0,44	23,22
Saturado	488	270	218	0,273	0,120	0,43	22,42
Reg 0,1% 25°C	651	334	317	0,369	0,148	0,40	22,70
Reg 0,5% 25°C	683	350	333	0,389	0,155	0,39	22,80
Reg 0,5% 50°C	597	262	334	0,349	0,112	0,32	23,39
Reg 0,5% 80°C	687	337	350	0,393	0,149	0,37	22,90
Reg 1% 25°C	676	323	353	0,390	0,141	0,36	23,11
Reg 1% 50°C	620	293	326	0,360	0,128	0,35	23,27

S<sub>BET</sub> = área superficial específica de BET; V<sub>P</sub> = volume total do poro; V<sub>Mi</sub> = volume de microporos; V<sub>Mi</sub>/V<sub>P</sub> = volume microporo/volume total de poros; S<sub>Mi</sub> = área de microporos; S<sub>EXT</sub> = área externa e D = diâmetro médio do poro.

Segundo Crittenden *et al*, (2012), o carvão de casca de côco é considerado um carvão microporoso visto que a maior parte do seu volume vazio total é de

microporos, como mostrado na Figura 50. Carvões à base de madeira têm uma distribuição mais uniforme de micro, meso e macroporos.



**Figura 50: Distribuição do tamanho de poros para carvões ativados com diferentes materiais precursores. Fonte: Adaptado de Crittenden *et al*, (2012).**

De acordo com o esperado, o carvão saturado apresentou uma área superficial menor dentre todos os carvões com 488 m<sup>2</sup>/g, seguido pelo carvão regenerado a 0,5% de NaOH a 50°C com 597 m<sup>2</sup>/g. O volume de poros para esses dois carvões também foram os mais baixos com 0,273 e 0,349 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente. Os carvões regenerados com solução de 0,5% e 1% de hidróxido de sódio a 80°C e 25°C, respectivamente, obtiveram uma recuperação de 23% e 21% da área superficial e, conseqüentemente, os maiores volumes de poros com 0,393 e 0,390 cm<sup>3</sup>/g. Esses resultados estão de acordo com os encontrados nos ensaios de coluna rápida de pequena escala (RSSCT) em que os referidos carvões obtiveram as melhores capacidades de re-adsorção do COT presente no efluente de refinaria.

Os carvões regenerados com 0,1% e 0,5% de NaOH, na temperatura de 25°C, apresentaram maior área de microporos do que área superficial externa, relação também existente nos carvões virgem e saturado. Entretanto, nos demais carvões essa relação foi invertida demonstrando uma ligeira alteração na estrutura do carvão ativado causada pelo aumento da temperatura e concentração de NaOH.

Esse efeito foi mais intenso nos carvões regenerados a 50°C em concentrações de 0,5% e 1% de NaOH que apresentaram menor área superficial

BET e maior redução da área de microporos, chegando a atingir valores próximos ao do carvão saturado com  $S_{Mi}$  de 0,270 m<sup>2</sup>/g. No estudo da regeneração térmica de carvão ativado, desenvolvido por Nahm *et al* em 2012, também se obteve uma diminuição da área superficial BET e a diminuição do volume dos poros com o aumento da temperatura, demonstrando que a destruição visível da estrutura dos poros é maior em temperaturas mais elevadas.

O estudo de Kim *et al* em 2005, demonstrou que o aumento da temperatura na regeneração térmica aumentou a área BET e o tamanho dos poros, porém diminuiu a razão  $V_{Mi}/V_P$ , indicando o desenvolvimento de poros acima de 2nm. Esta razão também foi pequena para os carvões regenerados neste trabalho, mas principalmente para os dois carvões regenerados supracitados. Segundo este mesmo autor, a razão  $V_{Mi}/V_P$  serve para avaliar os parâmetros estruturais juntamente com o grau de porosidade do material.

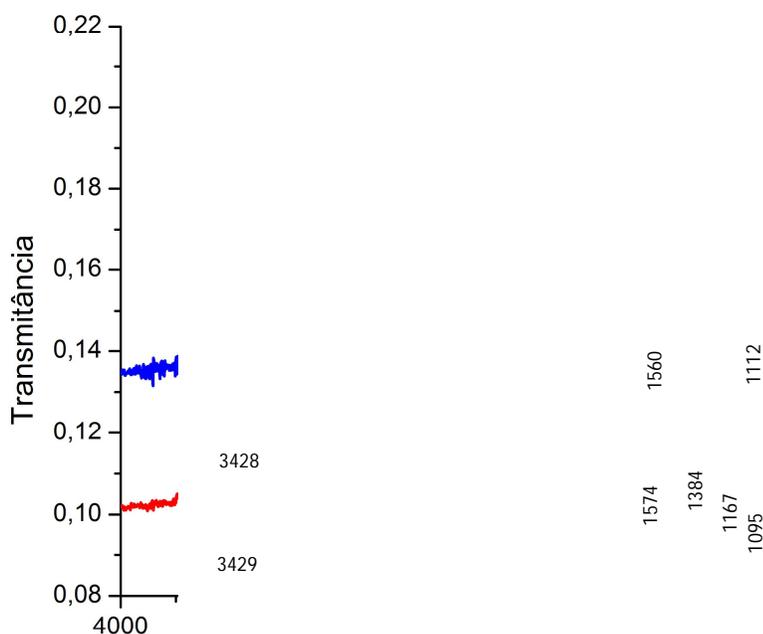
Vargas (2010), verificou que o aumento da temperatura de regeneração eleva as taxas de reação entre o carvão e NaOH, levando a alguma alteração na estrutura porosa do carvão. Esse fenômeno pode estar ocorrendo durante o processo de regeneração dos carvões de casca de côco e pode ser justificado pela variação nos parâmetros avaliados pela adsorção em nitrogênio.

### 5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho (IV)

O espectro de infravermelho para os carvões virgem, saturado e regenerados foi analisado por transformada de Fourier (FT-IR). Na Figura 51 pode-se observar a espectrometria para o carvão virgem e saturado que apresentam um pico forte em 3.428 cm<sup>-1</sup> e 3.429 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo Silverstein, (2006) está inserido em uma banda larga com absorção na região de deformação axial de O-H (3.550-3.200 cm<sup>-1</sup>) que é atribuída à ligação hidrogênio intermolecular.

No carvão virgem e no saturado foram encontrados picos de 1560 cm<sup>-1</sup> e 1574 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo Montes-Morán *et al* (2004), a banda compreendida entre 1700-1500 cm<sup>-1</sup> está atribuída às ligações C=C em anéis aromáticos e C=O ao grupo carboxílico.

Apenas no carvão saturado foi observado o aparecimento do pico de 1384  $\text{cm}^{-1}$  que pode estar associado ao grupo alquila com estiramento de C-H (SOLOMONS, 2001).



**Figura 51: Espectrometria do carvão virgem e do carvão saturado.**

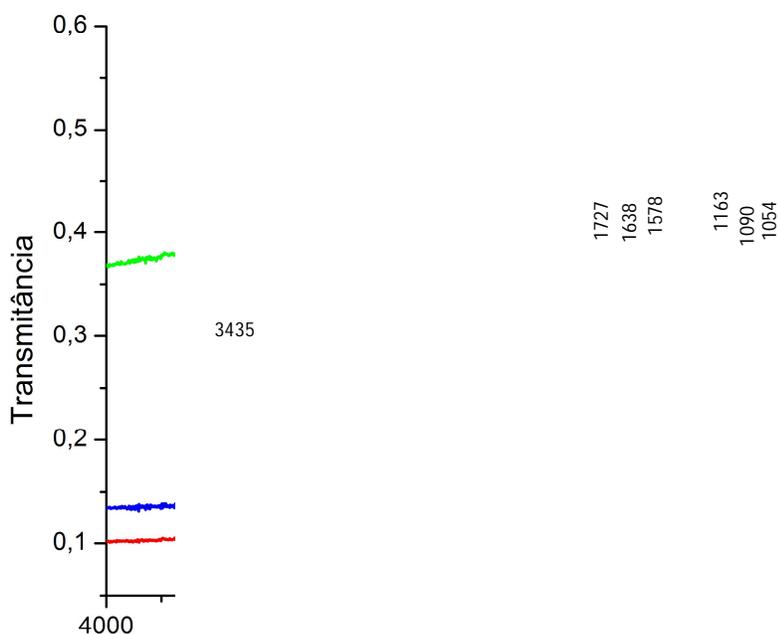
A existência do grupo fenólico é confirmada pela presença da banda larga, correspondente a 900-1300  $\text{cm}^{-1}$ , com ligações O-H em hidroxilas, éteres e fenóis (SRIVASTAVA *et al*, 2008). No carvão virgem foi observado um pico de 1112  $\text{cm}^{-1}$  que representa a banda de C-OH e, no carvão saturado, apareceram mais picos em 1095 e 1167  $\text{cm}^{-1}$ .

Assim como nos carvões virgem e saturado, os regenerados apresentaram uma banda forte e bem definida de absorção na região de deformação axial de O-H. Os picos encontrados foram de 3.435, 3.429 e 3.438  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, para os carvões regenerados com soluções de 0,1% e 0,5% de NaOH, a temperatura ambiente de 25°C e com solução de 0,5% a 50°C. Nas Figuras 55, 56 e 57, pode-se observar que os respectivos carvões regenerados obtiveram uma banda semelhante à deformação axial de O-H presente nos demais carvões, mas provavelmente

devido ao ruído intenso presente nos gráficos os picos não foram confirmados pela análise.

A presença de grupos hidroxilas, carbonilas, éteres e compostos aromáticos são uma evidência da estrutura lignocelulósica da casca de côco como também observado em outros materiais, tais como resíduos de casca de oliveira, resíduos de jaca e talos de algodão (CAZETTA *et al*, 2011).

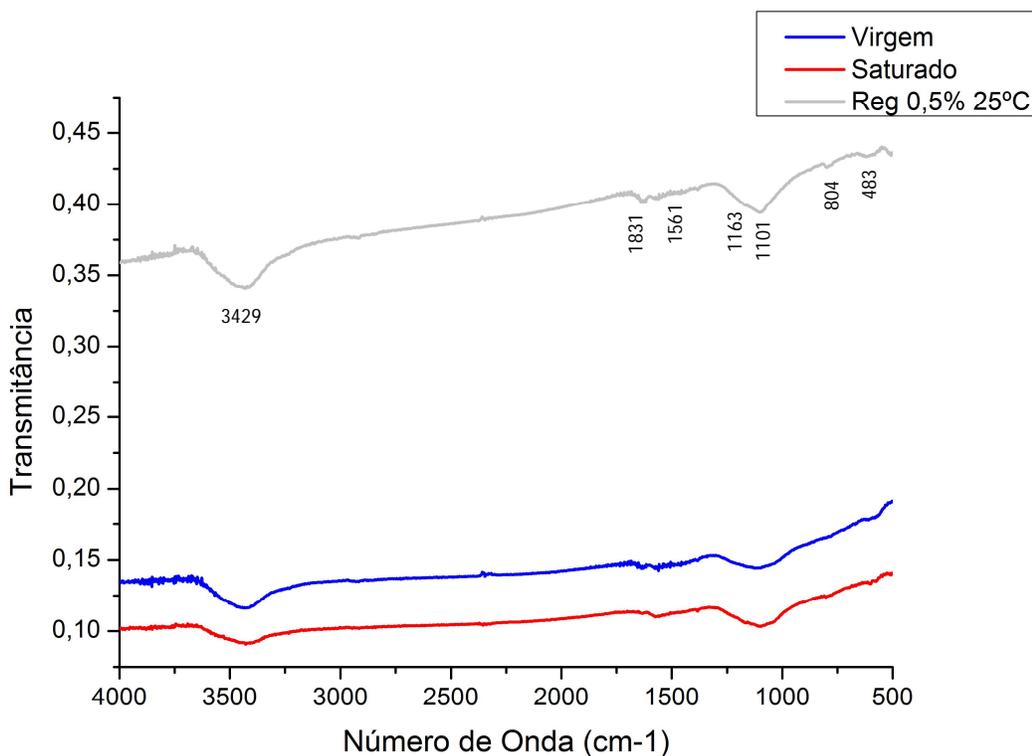
No carvão regenerado com solução de soda a 0,1% em temperatura de 25°C (Figura 52) apareceram dois novos picos que não estavam presentes no carvão virgem e nem no saturado, são eles: 1.727 e 1.638  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção na banda de 1.638  $\text{cm}^{-1}$  têm origem na deformação axial da ligação C=O e se repetem para os carvões regenerados a 0,5% de NaOH a 25°C e 50°C presentes nas Figuras 53 e 54. Já a absorção em torno de 1.578  $\text{cm}^{-1}$ , apenas não foi verificado no carvão regenerado a 0,5% de NaOH a 50°C.



**Figura 52: Espectrometria do carvão regenerado com 0,1% de NaOH a 25°C.**

Os carvões regenerados apresentaram espectrometrias muito parecidas e podem ser observadas nas Figuras 52 a 57. Os grupos fenólicos com estiramento O-

H foram identificados em todos os carvões regenerados analisados, sendo que o carvão regenerado a 0,1% 25°C apresentou três picos com números de ondas de 1163, 1090 e 1054  $\text{cm}^{-1}$ . Os carvões regenerados a 0,5% de NaOH nas temperaturas de 25°C, 50°C e 80°C apresentaram picos de 1101 e 1163  $\text{cm}^{-1}$ ; 1104  $\text{cm}^{-1}$  e 1096  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Já os carvões regenerados com a concentração de 1% de hidróxido de sódio nas temperaturas de 25°C e 50°C obtiveram picos de 1096 e 1101  $\text{cm}^{-1}$ .

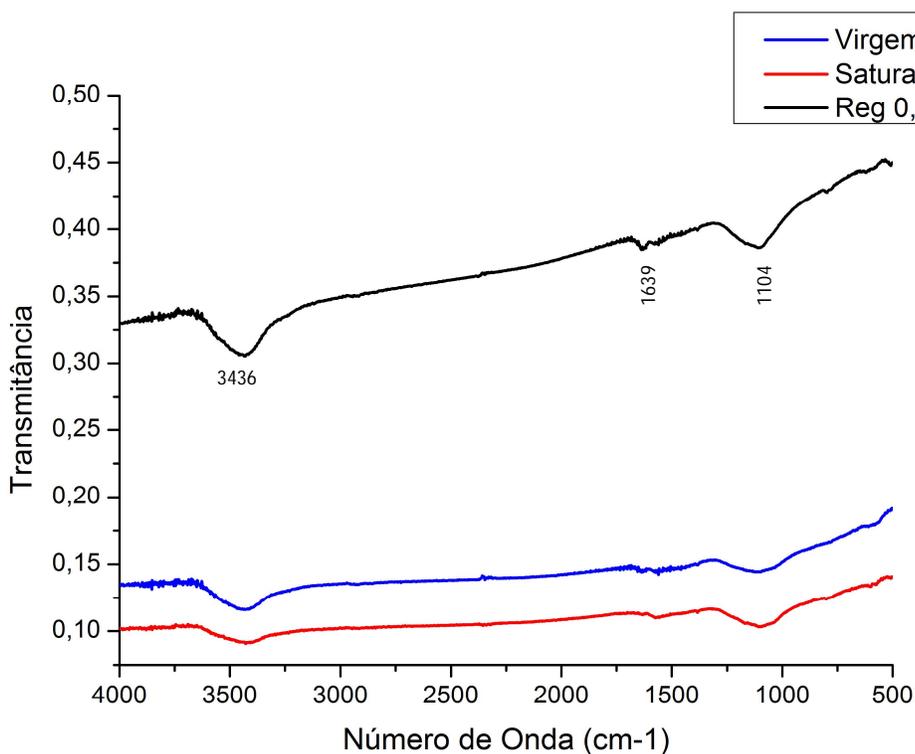


**Figura 53: Espectrometria do carvão regenerado com 0,5% de NaOH a 25°C.**

Apenas as amostras de carvão regenerados a 0,5% de NaOH a 25°C e 80°C e 1% de NaOH a 25°C e 50°C apresentaram picos em bandas pequenas como 804  $\text{cm}^{-1}$ , 810  $\text{cm}^{-1}$ , 799  $\text{cm}^{-1}$  e 796  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que podem ser característicos da presença de hidrocarbonetos aromáticos, atribuída às vibrações de deformação fora do plano de C-H. As bandas que dão mais informações para a identificação dos compostos aromáticos são localizadas na região de baixas frequências, entre 900 e 675  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2006). Observa-se, nas Figuras 52 e 54 que os demais carvões regenerados, 0,1% a 25°C e 0,5% a 50°C, também demonstraram um

comportamento com picos iniciais semelhantes ao do regenerado a 0,5% 25°C, entretanto esses picos não foram identificados.

O pico de  $483\text{ cm}^{-1}$ , segundo Silverstein (2006), pode ser considerado de compostos orgânicos de enxofre que apresentam vibrações de deformação axial S-S (dissulfetos) muito fracas compreendendo a banda entre  $500$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Esse tipo de vibração apresenta baixa intensidade e a banda varia muito de posição e isso faz com que a banda tenha pouco valor na determinação de estruturas.



**Figura 54: Espectrometria do carvão regenerado com 0,5% de NaOH a 50°C.**

O carvão que obteve espectrometria mais semelhante ao carvão virgem foi o regenerado com 0,5% de NaOH a 50°C. Um comportamento espectrométrico semelhante ao encontrado neste trabalho, para o carvão virgem de casca de côco também foi encontrado por Fernandes (2008) que estudou o carvão de endocarpo de coco da Bahia.

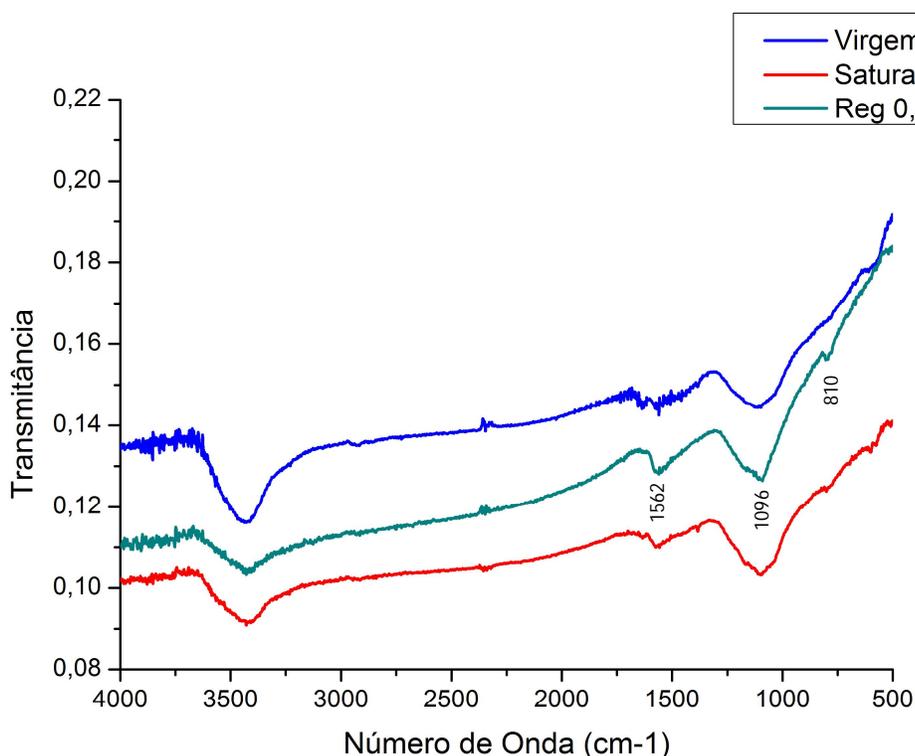


Figura 55: Espectrometria do carvão regenerado com 0,5% de NaOH a 80°C.

O espectro de absorção de casca de côco geralmente apresenta uma banda bem distinta de C=O a partir de espécies de carbonila (isto é, ésteres, ácidos carboxílicos), éteres aromáticos e aril-alkil éteres e banda de C-OH, como ocorreu nos estudos de Fernandes (2008), Cazetta *et al* (2001), Li *et al* (2011) e Siengchum (2013).

A predominância dessas características e a adsorção ampla entre 900 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  sugerem que a casca de côco é composta principalmente de lignina. A contribuição da hemicelulose amplia a banda O-H que se estende entre 3100 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência de uma banda de absorção intensa em torno de 1060  $\text{cm}^{-1}$  para a banda de estiramento C-O e C-C, banda que se estende entre 400 e 700  $\text{cm}^{-1}$ , é característica de uma baixa concentração de celulose baixa na composição (Siengchum, 2013).

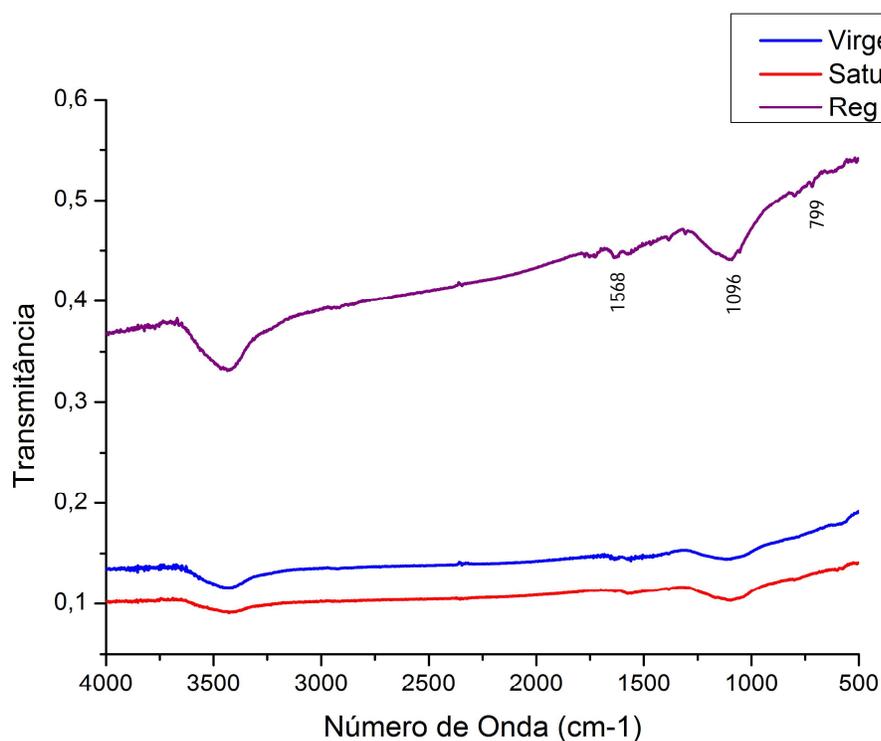


Figura 56: Espectroscopia do carvão regenerado com 1% de NaOH a 25°C.

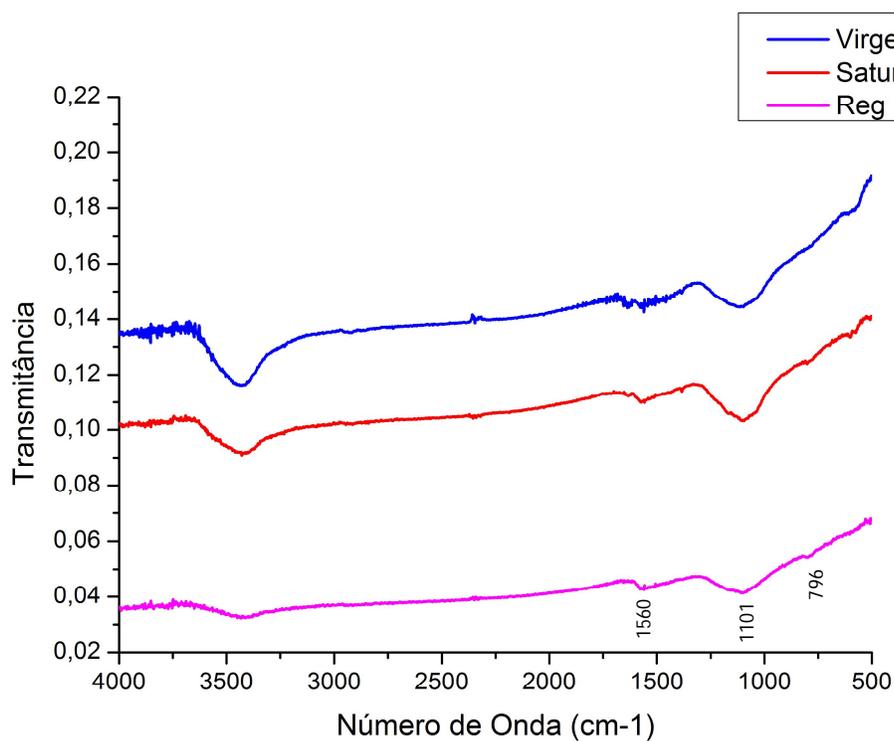


Figura 57: Espectroscopia do carvão regenerado com 1% de NaOH a 50°C.

### 5.3.3 Análises Térmicas (TGA e DTA)

A casca de côco é um tipo de biomassa formada principalmente por hemicelulose, celulose e lignina. A carbonização da casca de coco poderia ser atribuída à pirólise destes polímeros (Li *et al*, 2008).

Nas Figuras 58a e 58b, observam-se os gráficos das análises termogravimétricas TG e DTG para os carvões virgem, saturado e os regenerados. O efeito de perda de massa, representado pela curva inicial nos gráficos de TG e DTG, pode ser atribuído à desidratação do carvão de casca de côco abaixo de 100°C. Esse comportamento foi observado em todas as curvas dos carvões analisados e pode ser comprovado pela curva endotérmica inicial da análise diferencial termogravimétrica (DTA) presente na Figura 59. O mesmo efeito foi encontrado por Paris *et al* (2005) que estudou a decomposição e carbonização de biopolímeros de madeira.

Na curva de TG percebe-se que ocorre o decaimento acentuado da massa de carvão à medida que a temperatura aumenta, principalmente entre 300°C e 650°C que é relativo à queima do material carbonáceo. Essa grande faixa de temperatura refere-se à queima da celulose, mas principalmente da lignina. Esse comportamento pode ser observado pela curva exotérmica da análise DTA. Acima de 650°C o que resta do material são as cinzas.

Segundo Li *et al*, (2008), a lignina começa a se decompor em temperaturas baixas, em torno de 160-170°C e continua com baixa taxa de decomposição até aproximadamente 900°C. A hemicelulose é o segundo componente a se decompor, seguido pela celulose, num intervalo estreito de temperatura de cerca de 200-400°C. Este é o intervalo em que ocorre a principal e a maior decomposição da biomassa no processo de pirólise que consiste em reações de degradação.

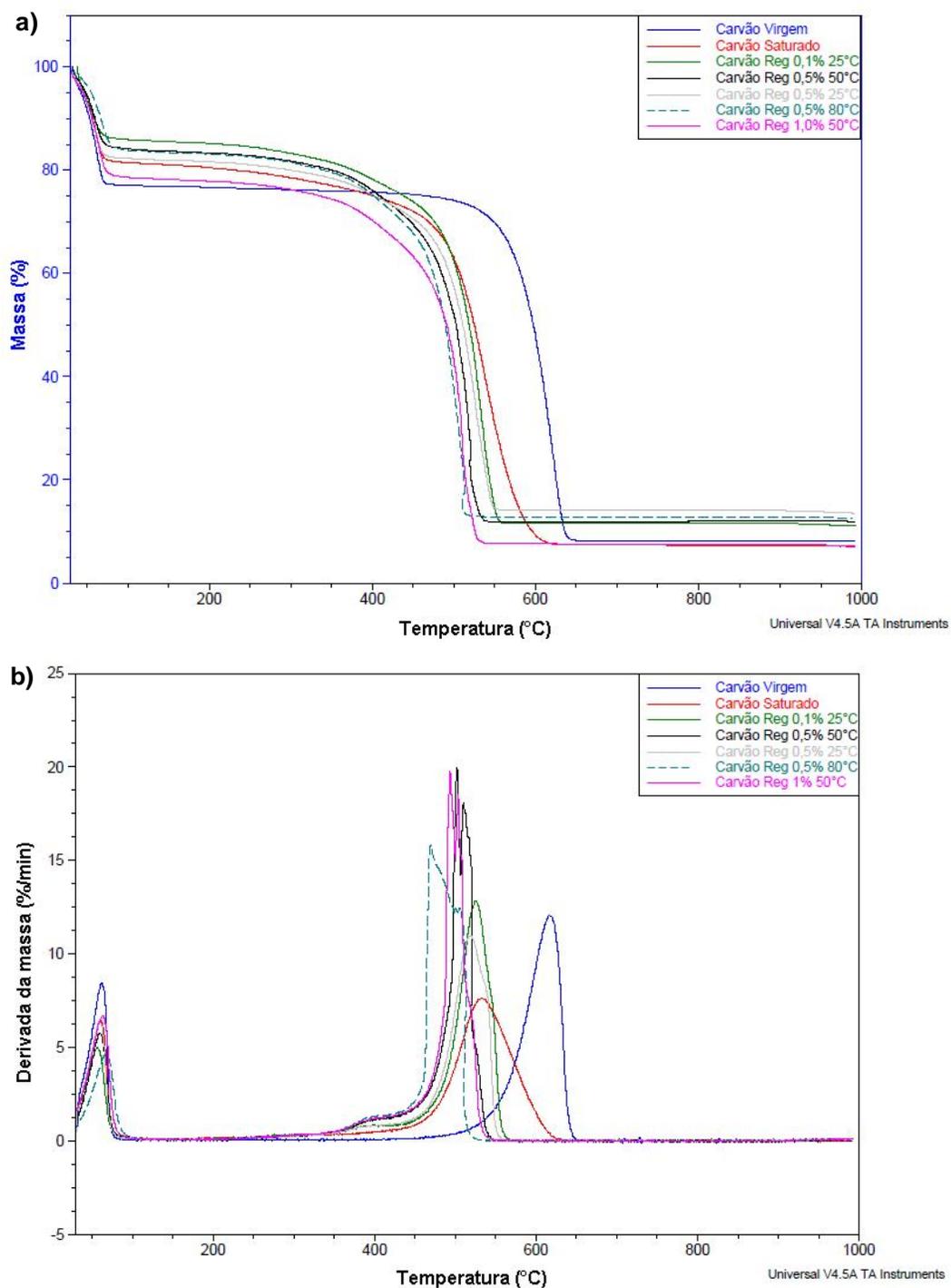
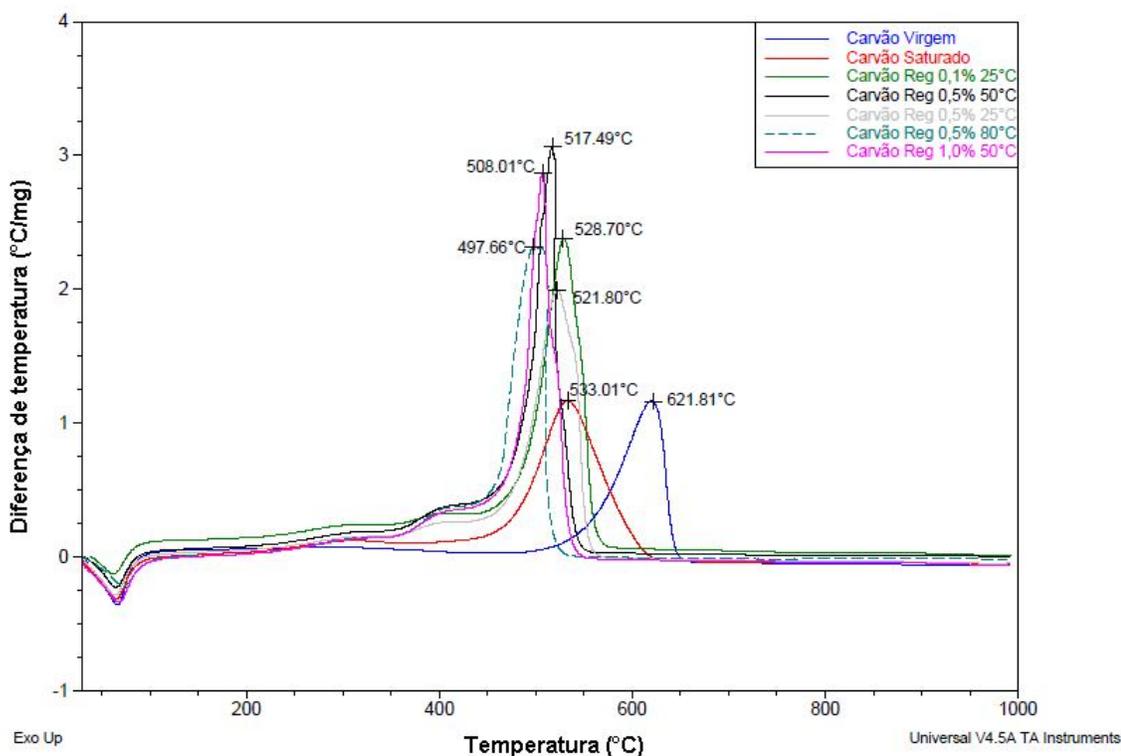


Figura 58: a) Análise Termogravimétrica (TG) e b) Derivada Termogravimétrica (DTG) dos carvões virgem, saturado e dos regenerados com NaOH a 0,1% 25°C; 0,5% a 25°C, 50°C e 80°C e 1% a 50°C.

Resultado semelhante foi encontrado por Nunn *et al* (1985) relatando que a decomposição da celulose ocorreu entre 200°C e 400°C, enquanto que a lignina

iniciou sua decomposição por volta de 150°C e permaneceu por uma vasta gama de temperatura até atingir 750°C com uma lenta velocidade de decomposição.

Observa-se na análise DTA que o carvão virgem apresentou para a reação exotérmica uma temperatura média de decomposição de 621°C, já o carvão saturado apresentou uma temperatura média de decomposição de 533°C. Essa diminuição na temperatura de queima do material carbonáceo ocorre devido à adsorção; o carvão sofre uma leve alteração estrutural que diminui a sua estabilidade.



**Figura 59: Análise termogravimétrica diferencial (DTA) dos carvões virgem, saturado e dos regenerados com NaOH a 0,1% 25°C; 0,5% a 25°C, 50°C e 80°C e 1% a 50°C.**

Os carvões regenerados apresentaram temperaturas de decomposição menores que a encontrada nos carvões virgem e saturado, demonstrando que o processo de regeneração degrada ligeiramente a estrutura do carvão. A degradação do carvão aumenta à medida que a concentração de NaOH da solução regenerante é elevada, isto ocorre também com o aumento da temperatura de regeneração, porém com menor influência.

As curvas do carvão saturado e dos regenerados apresentam uma pequena reação exotérmica na temperatura em torno de 300°C representando a queima dos compostos adsorvidos pelo carvão ativado. Na temperatura de 400°C, ocorre uma reação exotérmica apenas com os carvões regenerados indicando uma possível soda remanescente do processo de regeneração.

## 6. CONCLUSÕES

Diante do exposto pode-se concluir que:

O estudo da regeneração utilizando hidróxido de sódio mostrou ser uma alternativa promissora para a recuperação do carvão saturado Hidroactiv HC 900.

Os ensaios de isotermas de adsorção bem como as curvas de rupturas dos carvões virgem, saturado e regenerados mostraram que o carvão obteve melhor regeneração nas concentrações de 0,5% e 1% de massa de NaOH.

No processo de regeneração essas concentrações liberaram maior quantidade de carbono orgânico total na solução regenerante principalmente nas temperaturas de 50°C e 80°C.

Dos testes de isotermas de adsorção a média dos valores da constante  $n$  de Freundlich para todos os carvões foi de 0,46 indicando que a intensidade da interação entre o soluto e o adsorvato é baixa, pois, segundo a literatura para valores de  $1/n > 1$  a adsorção é desfavorável.

Os maiores valores de  $k$  foram obtidos com carvões regenerados com solução de 0,5% e 1% NaOH, nas temperaturas de 50°C e 80°C.

O efluente de refinaria utilizado neste trabalho contém compostos orgânicos residuais de difícil degradação que podem interferir na adsorção devido a sua complexidade, justificando então os baixos valores de  $k$  e  $n$  das isotermas estudadas.

Os ensaios das curvas de ruptura confirmaram os resultados encontrados pelas isotermas de Freundlich.

Amostras de carvão regenerados com solução 0,5% de NaOH a 80°C e a 1% a 25°C e 50°C, apresentaram melhor desempenho através das suas curvas de ruptura.

A regeneração com hidróxido de sódio modificou levemente a estrutura do carvão ativado, assim como o encontrado na literatura com outros tipos de regeneração.

A regeneração utilizando a corrente de soda gasta da refinaria poderá diminuir os custos de disposição e compra do carvão se a efetiva regeneração encontrada neste trabalho se repetir em escala real.

## 7. RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se como trabalhos futuros:

Estudar sucessivos processos de regeneração e adsorção em coluna de leito fixo para verificar quantos ciclos o carvão regenerado consegue adsorver a matéria orgânica presente no efluente.

Estudar o processo de regeneração do carvão diretamente na coluna de leito fixo e verificar sua capacidade de adsorção através de isothermas e ensaios em coluna rápida de pequena escala.

Realizar ensaios em coluna de adsorção variando a vazão de entrada do efluente, a altura do leito, o diâmetro da coluna ou até mesmo o pH do efluente para verificar a adsorção de forma mais complexa.

Caracterizar a soda gasta produzida na refinaria de petróleo e estudar a sua utilização efetiva no processo de regeneração do carvão.

Para aplicar em escala real a coluna de adsorção com carvão ativado regenerado (RSSCT) deve-se realizar ensaios seguindo toda a metodologia presente na norma ASTM 6586 – 03 (2008) para obter padrões de projetos confiáveis.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWUYI, Y.G. Sonochemistry: **Environmental science and engineering applications**, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 4681–4715. 2001.

AHAMAD, K. U. JAWED, M. **Breakthrough Column Studies for Iron(II) Removal from water by wooden charcoal and sand: A low cost approach**. Int. J. Environ. Res., 5(1):127-138, Winter 2011. ISSN: 1735-6865.

AHMEDNA, M.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. **Surface properties of granular activated carbons from agricultural byproducts and their effects on raw sugar decolorization**, *Bioresource Technology*, 71, 103-112. 1999.

AKTAŞ, Özgür. ÇEÇEN, Ferhan. **Bioregeneration of activated carbon: A review**. International Biodeterioration & Biodegradation 59, 257–272. 2007.

AKTAŞ, Ö. ÇEÇEN, F. **Effect of activation type on bioregeneration of various activated carbons loaded with phenol**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Volume 81, Issue 7, Pages 1081-1092, 2006.

ÁLVAREZ *et al*, P.M. **Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol**. Water Research 38, 2155–2165. 2004.

AMGARTEN, Dione Rodrigues. **Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Campinas, SP. 2006.

ANIA, C.O. MENÉNDEZ, J.A. PARRA, J.B. PIS, J.J. **Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration**. Carbon 42, 1383–1387. 2004.

BANSAL, Roop Chand. GOYAL, Meenakshi. **Activated carbon adsorption**. Taylor & Francis Group, LLC. United States of America, 2005.

BERENGUER, R. MARCO-LOZAR, J.P. QUIJADA, C. CAZORLA-AMORO´S, D. MORALLO´N, E. **Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium**. Carbon 48, 2734 – 2745. 2010.

BERNADIN JR, F. E. **Selecting and specifying activated-carbon-adsorption system**. Industrial Wastewater and Solid Waste Engineering. Chemical Engineering Magazine. McGraw-Hill. p.366. 1980.

BORBA, C.E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. **Removal of Nickel (II) ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves**. Biochemical Engineering Journal, p.184-191, 2006.

BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A., **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo (1993).

BRASCARBO Agroindustrial Ltda. Boletim Técnico. **Carvão Ativado Granulado – HidroActiv HC**. BT – HC 070404/00. 2012.

BRUNAUER, S. EMMETT, P. H. TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. Vol. 60. p.309-319. 1938

BRUNAUER, Stephen. DEMING, Lola S. DEMING, W. Edwards. TELLER, Edward. **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases**. Vol. 62. p.1723-1732. 1940.

CARVALHO, Ana Paula Moura de. CASTRO, Ivy Cristina Santos de. NETO, José Rozendo da Silva. MELLO, Sérgio Miguel de Campos. **Consumo de Água em Refinarias de Petróleo: Indicadores e Iniciativas de Reúso**. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo), Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Rio de Janeiro, 2008.

CAZETTA, Andre L. VARGAS, Alexandro M.M. NOGAMI, Eurica M. KUNITA, Marcos H. GUILHERME, Marcos R. MARTINS, Alessandro C. SILVA, Tais L. MORAES, Juliana C.G. ALMEIDA, Vitor C. **NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption**. Chemical Engineering Journal 174. 117– 125. 2011.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2007.

CRITTENDEN, John C. BERRIGAN, John K. HAND, David W. **Design of rapid small scale adsorption tests for a constant diffusivity**. Journal WPCF, Volume 58, Number 4. p.312-319. 1986.

CRITTENDEN, J. C., TRUSSELL, R. R., HAND D. W., et al. **Water Treatment: Principles and Design**. New York, John Wiley & Sons. 2005.

CRITTENDEN, John C., TRUSSELL, R. Rhodes, HAND, David W., HOWE, Kerry J. and TCHOBANOGLIOUS, George. **MWH's Water Treatment: Principles and Design**. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. 2012.

ÇALIŞKAN, E. BERMÚDEZ, J.M. PARRA, J.B. MENÉNDEZ, J.A. MAHRAMANLIOĞLU, M. ANIA, C.O. **Low temperature regeneration of activated carbons using microwaves: Revising conventional wisdom**. J. Environ. Manage.102, pp. 134–140. 2012.

ÇEÇEN, Ferhan. AKTAŞ, Özgür. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment**. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA. Germany, 2012.

DANIEL, Carla Isabel Lopes. **Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Activado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) Departamento de Química Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa – FCT. Lisboa, 2009.

DEDAVID, Berenice Anina. GOMES, Carmem Isse. MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] /**. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DIYA'UDDEEN, Basheer Hasan. Wan Mohd Ashri Wan Daud. AZIZ, A.R. Abdul. **Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review**. Process Safety and Environmental Protection 89, 95–105. 2011.

DWIVEDI, C.P.; SAHU, J.N.; MOHANTY, C.R.; MOHAN B.R.; MEIKAP, B.C., **Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal**, Journal of Hazardous Materials, 156: 596, 2008.

ECKENFELDER, W. Wesley Jr. **Industrial Water Pollution Control**. Second Edition. McGraw-Hill International Editions. Civil Engineering Series. 1988.

ECKENFELDER, W. W., **Principles of Water Quality Management**. 1 ed. Boston, USA, CBI Publishing Company Inc. 1980.

EL-HENDAWY, A. A. **Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon**. Carbon, 41: 713, 2003.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **ICR Manual for Bench- and Pilot-Scale Treatment Studies**. EPA 814-B-96-003, 1996. pp.2-21 to 2-33.

ESPIELL, F. ROCA, A. CRUELLES M. NÚÑEZ, C. **Gold Desorption from Activated Carbon with Dilute NaOH/Organic Solvent Mixtures**. *Hydrometallurgy*, 19, 321-333 321. 1988.

FERNANDES, Fabiana Lopes. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl<sub>2</sub> e fisicamente com vapor de água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. Dissertação (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB. João Pessoa, 2008. 92p.

FERRARI, Paulo Eduardo and REZENDE, Mirabel C.. **Carbono polimérico: processamento e aplicação**. *Polímeros* [online]. 1998, vol.8, n.4, pp. 22-30. ISSN 0104-1428.

FERREIRA, Odair Pastor *et al.* **Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental.** *Quím. Nova* [online]. 2007, vol.30, n.2, pp. 464-467. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000200039>.

FLORIDO, Priscilla Lopes. **Tratamento do Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2011. XVIII, 155 p.: il.

FLORIDO, Priscilla Lopes. SANTIAGO, Vânia Maria Junqueira. **Descritivo do filtro de carvão ativado da unidade protótipo de reuso de efluente da REGAP.** RT BTA 020/2009. Relatório Parcial. CENPES/PDEDS/BTA. 2009.

GENKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations.** Third Edition. PTR Prentice Hall, USA, 1993.

GOLIN, D. M, 2007, **Remoção de Chumbo de Meios Líquidos através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem Vegetal e Resíduos Vegetais.** Dissertação de M. Sc., Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil.

GREGG, S. J. and SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity.** 2<sup>a</sup> ed. London: ACADEMIC PRESS, 1982

GUAN-SAJONZ, H., GUIOCHON, G., DAVIS, E., GULAKOWSKI, K., SMITH, D.W., **Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III. Pore size and surface area distribution.** *Journal Chromatogr. A.* 773, 33-51. 1997.

HULING, Scott G. JONES, Patrick K. ELA, Wendell P. ARNOLD, Robert G. **Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC.** *Water Research* 39, 2145–2153. 2005.

GUBULIN, J. C. e FREIRE, J. T. **Laboratório Didático Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte.** UFSCar, São Carlos, 1990.

HE Wenhui, LÜ Guocheng, CUI Jie, WU Limei and LIAO Libing. **Regeneration of Spent Activated Carbon by Yeast and Chemical Method.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(4) 659-664. 2012.

INGLEZAKIS, V. J. and POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications.** Elsevier, Amsterdam, The Netherlands. 2006.

JONGE, Robert J. de. BREURE, Anton M. van ANDEL, Johan G. **Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds.** *Wat. Res.* Vol. 30, No. 4, pp. 875-882, 1996.

JUANG, Ruey-Shin. LIN, Su-Hsia. CHENG, Ching-Hsien. **Liquid-phase adsorption and desorption of phenol onto activated carbons with ultrasound.** *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 251–260. 2006.

JULIEN, F., BAUDU, M., and MAZET, M. **Relationship between chemical and physical surface properties of activated carbon.** *Water Res.*, 32 (11), 3414–3424. 1998.

KARAKAS, S.Y.; AYGÜN, A.; GÜNES, M.; TAHTASAKAL, E. **Physical and Chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics,** *Carbon*, 42, 477-484. 2003.

KHALILI, N.R., CAMPBELL, M., SANDI, G., and GOLAS, J. **Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge I. Effect of zinc chloride activation.** *Carbon*, 38, 1905–1915. 2000.

KLIMENKO, N. SMOLIN, S. GRECHANYK, S. KOFANOV, V. NEVYNNA, L. AMOYLENKO. L. **Bioregeneration of activated carbons by bacterial degraders after adsorption of surfactants from aqueous solutions.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 230,141–158, 2004.

KUO, Chao-Yin. **Desorption and re-adsorption of carbon nanotubes: Comparisons of sodium hydroxide and microwave irradiation processes.** *Journal of Hazardous Materials* 152, 949–954. 2008.

LÁSZLÓ, K., **Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry,** *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 265: 32, 2005.

LIM, Jae-Lim. OKADA, Mitsumasa. **Regeneration of granular activated carbon using ultrasound.** *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 277–282. 2005.

LI, Lin. LIU, Suqin. LIU, Junxin. **Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal.** *Journal of Hazardous Materials* 192, 683– 690. 2011.

LI, Wei. YANGA, Kunbin. PENG, Jinhui. ZHANGA, Libo. GUOA, Shenghui. XIA, Hongying. **Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars.** *Industrial Crops and Products* 28, 190–198. 2008.

LIN, H.S., HUANG, C.Y. **Adsorption of BTEX from Aqueous Solutions by Macroreticular Resins,** *Journal of Hazardous Material*, v. 70, p. 21-37, 1999.

LUZ, ADRIANA DERVANOSKI DA. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).* Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2009.

MACHADO, Carla Rênes de Alencar. **Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo.** *Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e*

Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 216p. Dissertação (Mestre em Ciências em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MARSH, H. **Introduction to Carbon Science**. 1ª ed. Butterworth & Co. Cornwall/UK. 1988.

MARSH, Harry. RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco. **Activated Carbon**. Elsevier Science & Technology Books. 2006.

MARTIN, R. J. and NG, W. J. **Chemical regeneration of exhausted activated carbon – II**. Water Res. Vol. 19, No. 12, pp. 1527-1535, 1985.

MISHRA, V.S. MAHAJANI, V.V. JOSHI, J.B. **Wet air oxidation**. Ind Eng Chem Res, 34(1):2–48. 1995.

MONTES-MORAN, M.A. SUAREZ, D. MENENDEZ, J.A. FUENTE, E. **On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview**. Carbon 41, 1219–1225. 2004.

MORENO-CASTILLA, C., **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**, Carbon, 42: 83, 2004.

MORENO-CASTILLA, Carlos. **Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions**. Chapter twenty five. Adsorption by Carbons. Eduardo J. Bottani and Juan M.D. Tascón. Elsevier Ltd. 2008.

MURANAKA, Cínthia Tiemi. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2010. 165p.

NAHM, S.W. *et al.* **Thermal and chemical regeneration of spent activated carbon and its adsorption property for toluene**. Chemical Engineering Journal 210, 500–509. 2012.

NARBAITZ, R.M. CEN, J. **Electrochemical regeneration of granular activated carbon**. Water Res; 28(8):1771–8. 1994.

NATURALTEC. Tratamento de Água. **Filtração/Carvão Ativado/Carbonat**. Disponível em <<http://www.naturaltec.com.br/Carvao-Ativado.html>>. Acesso em: Jan, 2013.

NUNN, T.R., HOWARD, J.B., LONGWEL, J.P. **Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood**. Ind. Eng. Chem. Process 24, 836–844. 1985.

OKAWA, Kiyokazu. SUZUKI, Kazuyoshi. TAKESHITA, Toshihiro. NAKANO, Katsuyuki. **Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation.** Water Research 41, 1045 – 1051. 2007.

PARIS, O., ZOLLFRANK, C., ZICKLER, G.A. **Decomposition and carbonization of wood biopolymers—a microstructure study of softwood pyrolysis.** Carbon 43, 53–66. 2005.

PEDROZO, M.F.M., BARBOSA, E.M., CORSEUIL, H.X., SCHNEIDER, M.R., LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**, Salvador: Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002.

PENITSKY, D. J. **Proceedings, Technology Transfer Conference.** Universidade de Calgary, Alberta, Canadá, 2003.

PERUZZO, Lucile Cecília. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes De efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, 2003.

RAMALHO, R. S. **Tratamiento de aguas residuais.** Faculty of Science and Engineering Laval University, Quebec - Canada. Editorial Reverté S.A, 1983.

RIZZO, Joseph L. SHEPHERD, Austin R. **Treating industrial wastewater with activated carbon.** Industrial Wastewater and Solid Waste Engeneering. Chemical Engineering Magazine. Mcgraw-Hill. p.366. 1980.

ROBERS, A. FIGURA, M. THIESEN, P.H. NIEMEYER. B. **Desorption of odor-active compounds by microwaves, ultrasound, and water.** AI ChE J., 51, pp. 502–510. 2005.

RODRIGUES, Guilherme V. MARCHETTO, Otávio. **Análises Térmicas.** Caracterização de Materiais III, Curso de Graduação em Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC. Acesso em: 05 dez. 2012. Disponível em: <<http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>>.

ROMÁN S., et al., **Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents.** J. Anal. Appl. Pyrol. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.08.017>

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., **Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications.** London, Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SAN MIGUEL G, LAMBERT SD, GRAHAM NJD. **The regeneration of field spent activated carbons**. *Water Res*; 35(11):740–8. 2001.

SCHULTZ, J.R., KEINATH, T.M. **Powdered activated carbon treatment process mechanisms**. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, Volume 56, Issue 2, Pages 143-151. 1984.

SIENGCHUM, Tritti. ISENBERG, Mathew. Chuang, Steven S.C. **Fast pyrolysis of coconut biomass – An FTIR study**. *Fuel* 105, 559–565. 2013.

SILVA, Jader Conceição da. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, 2010. XI, 142.: il.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7ª ed. Vol. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

SRIVASTAVA V.C. MALL, I.D. MISHRA, I.M. **Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics**, *Chemical Engineering and Processing*, 47: 1269, 2008.

SLEIJKO, F. L. **Adsorption Technology, A Step-by-Step Approach to Process, Evaluation and Application**. New York, Marcel Deckker Inc. 1985.

TAVARES, Jucelio Kilinski. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC, 2007.

TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., and STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4th ed., Metcalf and Eddy, McGraw-Hill, New York. 2003.

TENG, H., HO, J.A., and HSU, Y.F. **Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO<sub>2</sub> activation – influence of coal oxidation**. *Carbon*, 35, 275–283. 1997.

THOMAS, W. J. and CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**. Elsevier Science & Technology Books. 1998.

THOMPSON, H. DORAISWAMY, L.K. **Sonochemistry: Science and engineering**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1215–1249

TONDEUR, D.; GORIUS, A.; BAILLY, M. **Dynamics of fixed bed adsorbers**. Nato ASI Adsorption: Science & Technology; Vimeiro, Portugal; July; 1988.

U.S. Army Corps of Engineers. **Adsorption Design Guide**. Department of the Army. Engineering and Design. Design Guide, n° 1110-1-2 1. Mar 2001.

VARGAS, Alexandro M.M. GARCIA, Clarice A. REIS, Edson M. LENZI, Ervim. COSTA, Willian F. ALMEIDA, Vitor C. **NaOH-activated carbon from flamboyant (Delonix regia) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design**. Chemical Engineering Journal 162 (2010) 43–50.

VINITNANTHARAT, S., BARAL, A., ISHIBASHI, Y., HA, S.R. **Quantitative bioregeneration of granular activated carbon loaded with phenol and 2,4-dichlorophenol**. Environmental Technology 22, 339–344. 2001.

WAKE, H., 2005. **Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment**. Estuar. Coast Shelf Sci. 62, 131–140.

WEBB, P.A., ORR, C., **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, 1997.

WESTERHOFF, P., HIGHFIELD, D., BADRUZZAMAN, M., YOON, Y. **Rapid small-scale column tests for arsenate removal in iron oxide packed bed columns**. ASCE J. Environ. Eng. 131 (2), 2005. p262–271.

WEDEKING, C.A. SNOEYINK, V.L. LARSON, R.A. DING, J. **Wet air regeneration of PAC**. Comparison of carbons with different surface oxygen characteristics. Water Res; 21(8):929–37. 1987.

YANG, Kunbin. PENG, Jinhui. SRINIVASAKANNAN, C. ZHANG, Libo. XIA, Hongying. DUAN, Xinhui. **Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating**. Bioresource Technology 101, 6163–6169 . 2010.

YUNG-TSE HUNG. LO, Howard H. WANG, Lawrence K. TARICSKA, Jerry R. and LI, Kathleen Hung. **Capítulo 4: Powdered Activated Carbon Adsorption**. Handbook of Environmental Engineering, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes. Humana Press, 2006. pg 123-153.

ZHANG, H.P. **Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method**. Chem Eng J.;85(1):81–5. 2002.

## ANEXO A

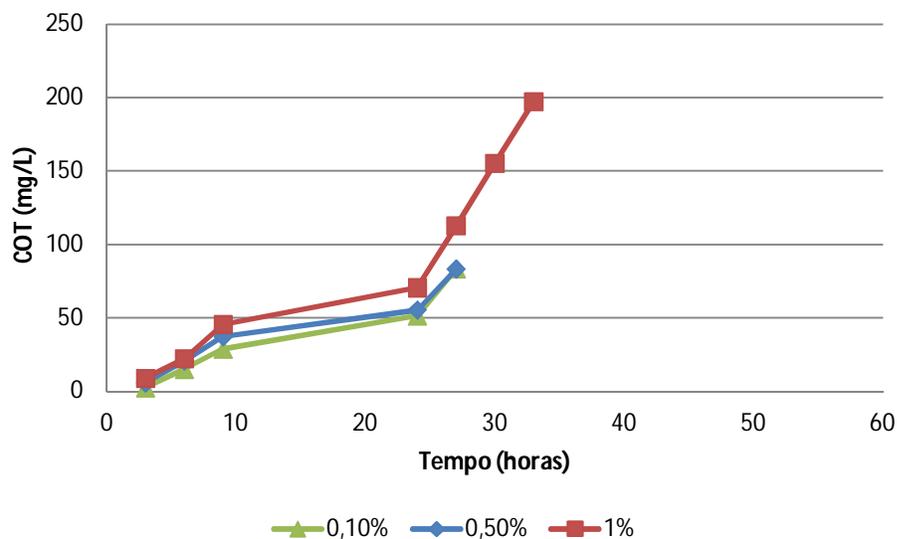


Figura 27: Massa de COT acumulado nas soluções regenerantes com 0,1%, 0,5% e 1% de NaOH utilizando carvão virgem como padrão *branco* (carvão virgem + solução de NaOH) na temperatura de 25°C.

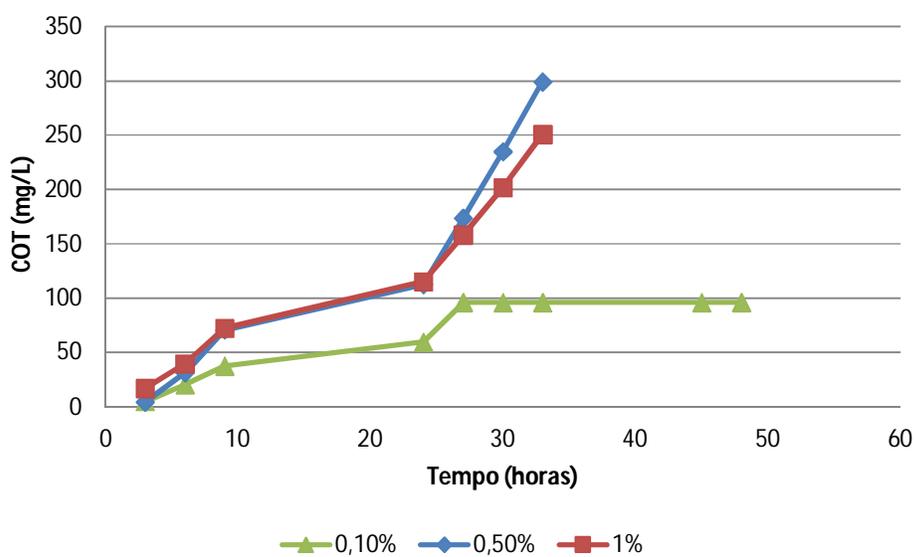
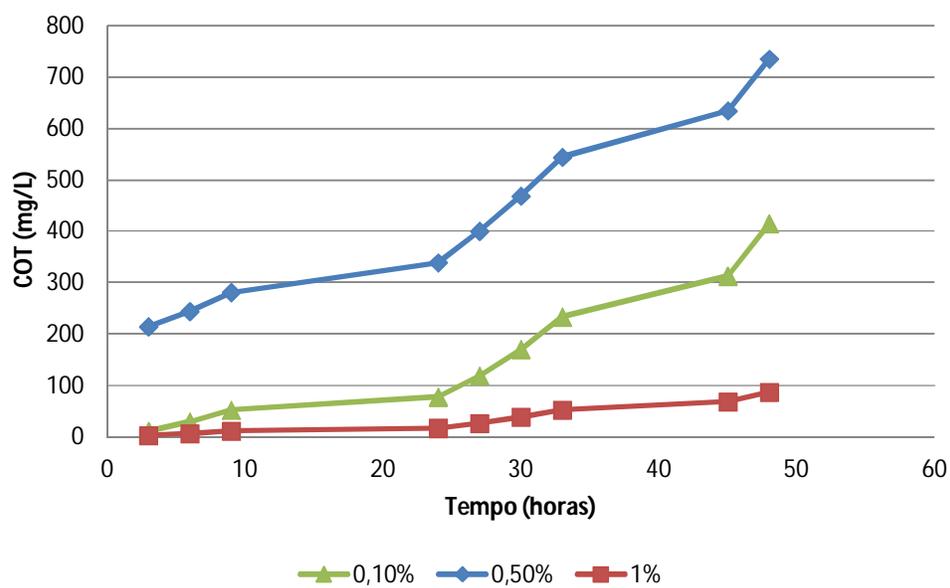


Figura 28: Massa de COT acumulado nas soluções regenerantes com 0,1%, 0,5% e 1% de NaOH utilizando carvão virgem como padrão *branco* (carvão virgem + solução de NaOH) na temperatura de 50°C.



**Figura 29: Massa de COT acumulado nas soluções regenerantes com 0,1%, 0,5% e 1% de NaOH utilizando carvão virgem como padrão *branco* (carvão virgem + solução de NaOH) na temperatura de 80°C.**

## ANEXO B

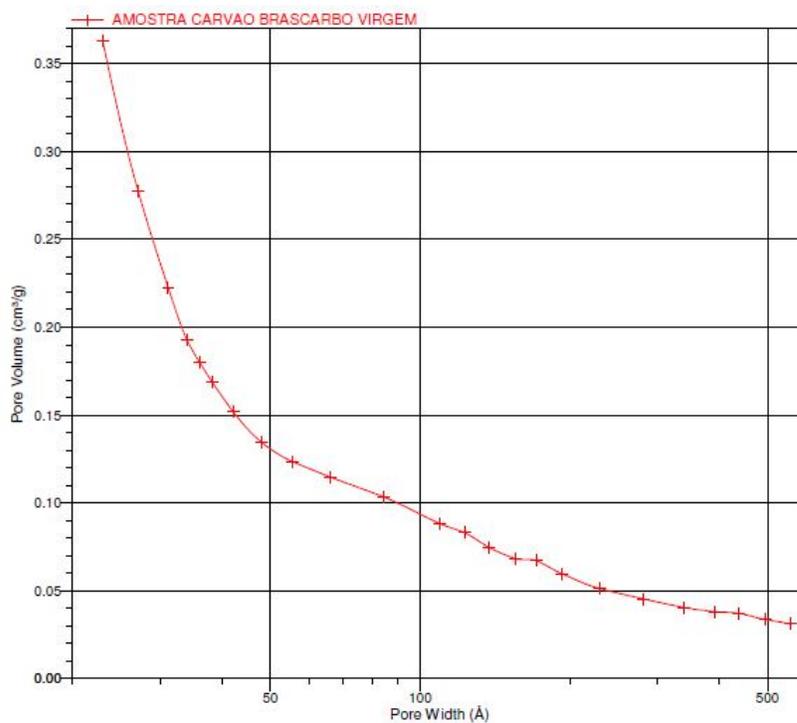


Figura 42: Distribuição do tamanho do poro do carvão virgem.

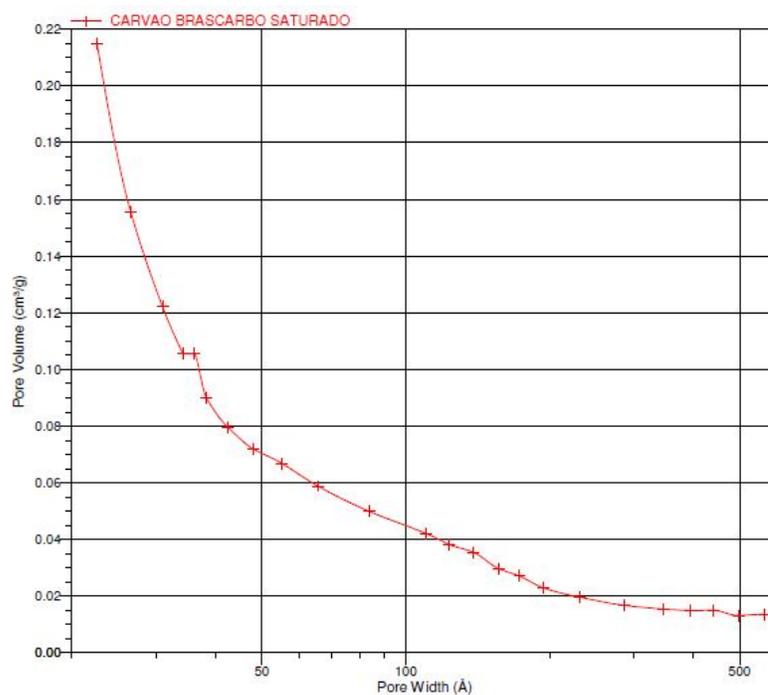


Figura 43: Distribuição do tamanho do poro do carvão saturado.

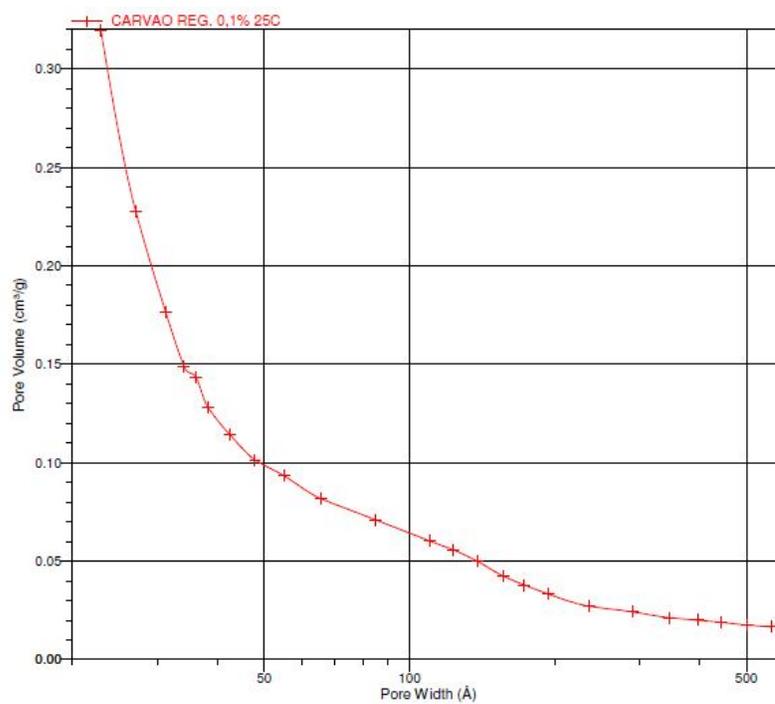


Figura 44: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,1% NaOH a 25°C.

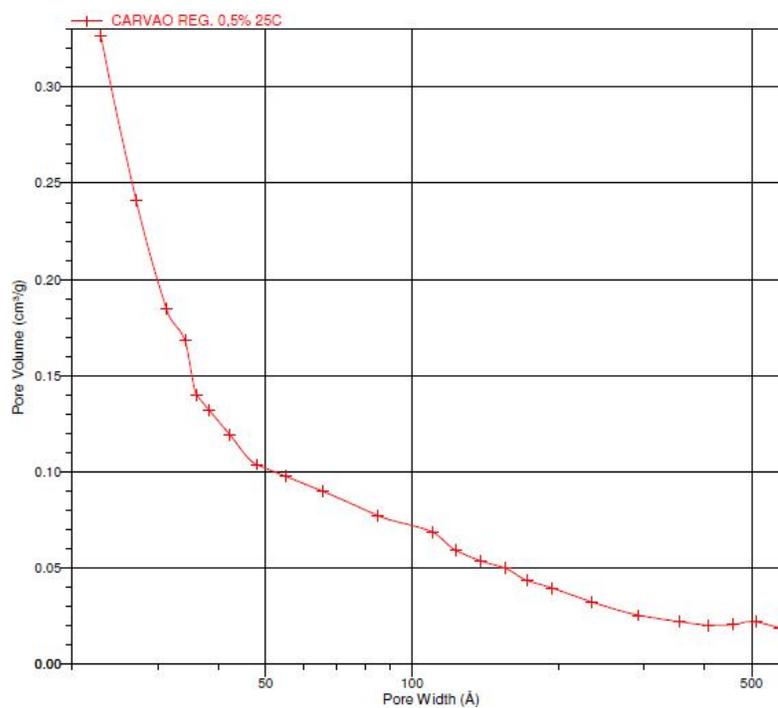


Figura 45: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,5% NaOH a 25°C

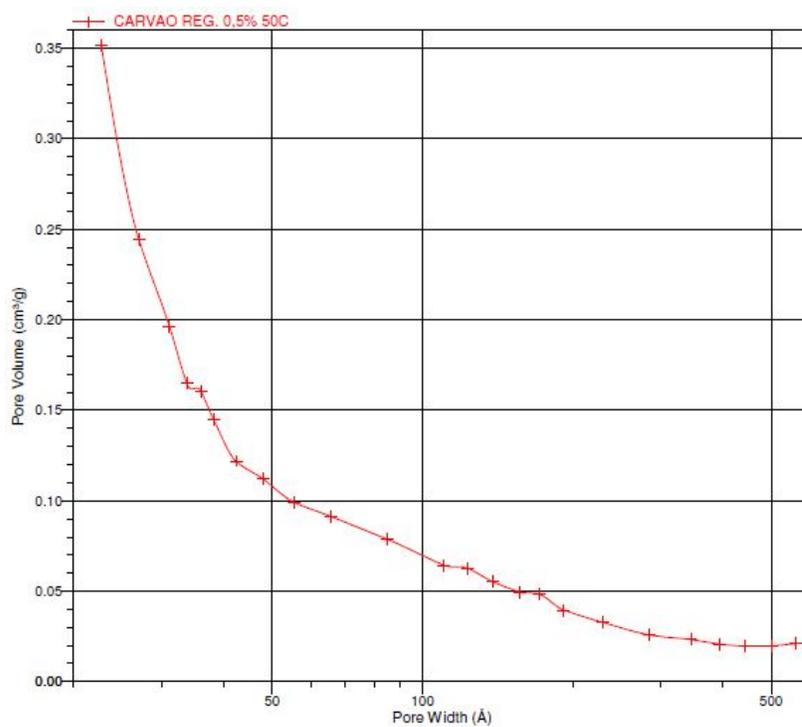


Figura 46: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,5% NaOH a 50°C.

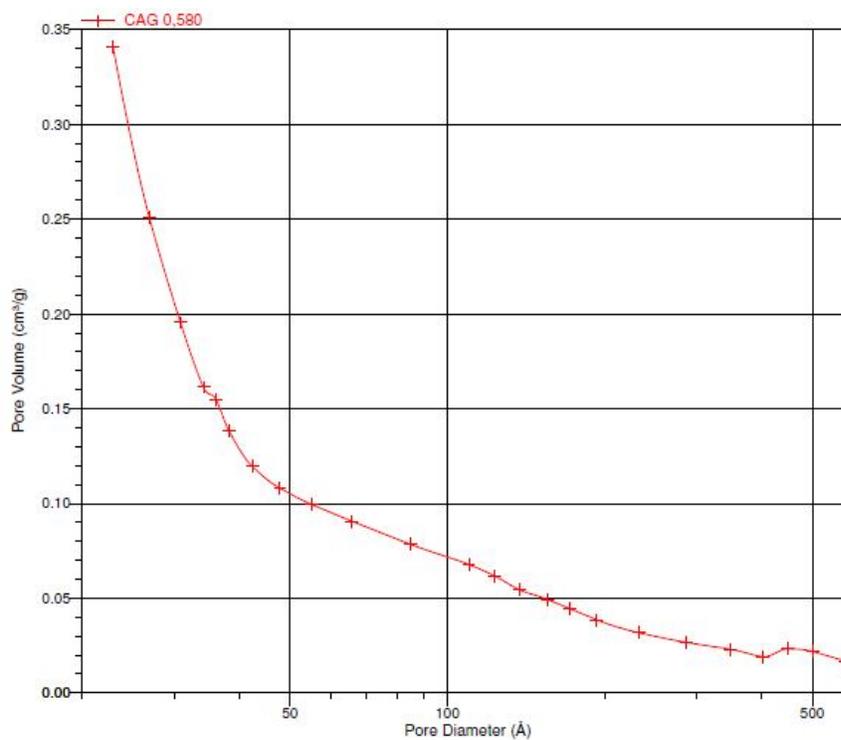


Figura 47: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 0,5% NaOH a 80°C.

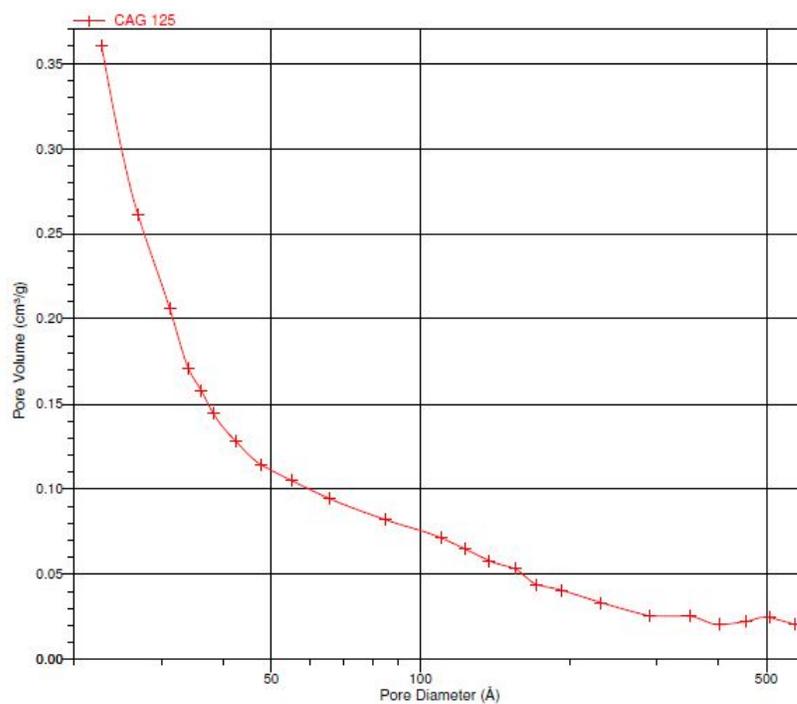


Figura 48: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 1% NaOH a 25°C.

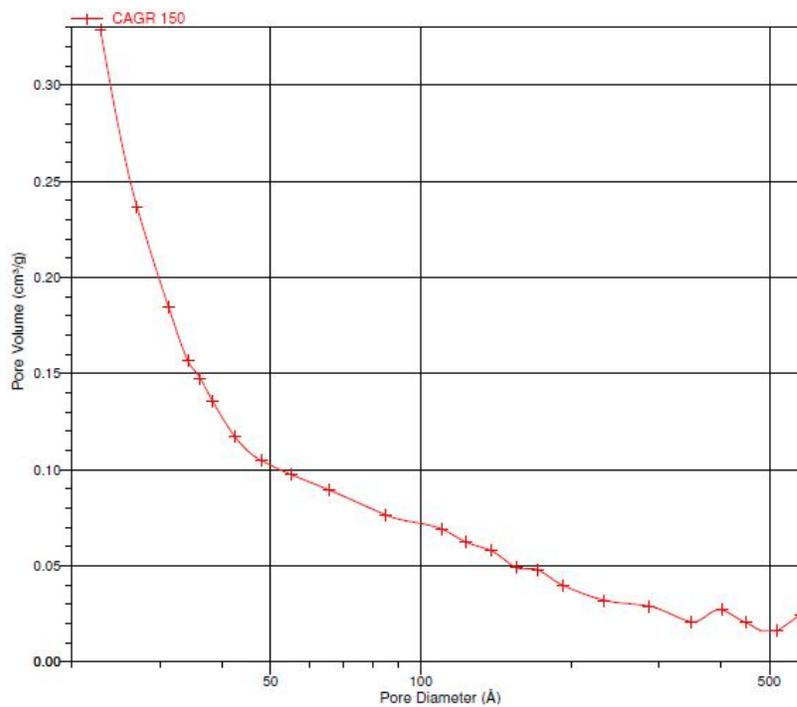


Figura 59: Distribuição do tamanho do poro do carvão regenerado a 1% NaOH a 50°C.