



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas**



Tese de Doutorado

**Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de
concentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de
petróleo**

Autora: Patrícia da Luz Mesquita

Orientadora: Prof^a Dr^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Dezembro/2016

Patrícia da Luz Mesquita

Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos de concentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Prof^a Dr^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2016

À família linda que Deus me deu de presente, de onde vim: meus pais Leopoti (in memoriam) e Rosângela e minha irmã Fernanda; e à família linda que escolhi, sob Sua bênção: meu marido, Leonardo, e meus filhos Maria Fernanda e Pedro Lucas, para onde vou...

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.”

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

Senhor, já não me recordo quantas vezes chamei por Ti todo este tempo. Clamei Teu nome de várias formas, cada dia de uma maneira.... E Tu, ali, comigo. Companheiro firme, fiel. Estendendo a mão nas horas aflitas. Encorajando para a batalha. Sorrindo junto com as vitórias. Provendo saúde, Sabedoria, Ciência. Senhor, já nem me lembro quantos foram os momentos alegres. Poucos ou muitos, foram sempre intensos. Tu me mostravas portas abertas, caminhos múltiplos, soluções iluminadas! Sentia a cada esforço, Tua retribuição... Senhor, me falha a mente ao relembrar o quanto tenho a agradecer. Mas, me é clara, é transparente, Tua importância até aqui. Elevo agora todo o meu ser para Te louvar, para bendizer, quem com certeza esteve a cada instante, ao meu lado dizendo: “Filha, segue em frente, você vai vencer!” A Ti, toda honra e toda a Glória, para sempre, pelos séculos dos séculos. Amém.

Ao Senhor, meu Deus, e à minha amada Nossa Senhora, que me guiaram, me direcionaram, me encaminharam “anjos”, me protegeram e iluminaram a cada dia de atividades e de estrada, me abençoando com Sua companhia sempre e com quem deixei meus filhos a cada momento em que precisei me ausentar.

À minha família linda: meu pai, Léo, que só teve tempo de torcer por mim no início desta jornada, mas que lá do alto segue intercedendo pelo meu sucesso de cada dia, sorrindo e se orgulhando pelas vitórias. Minha mãe, Rosângela, meu pilar máximo de sustentação, minha fortaleza, minha certeza de apoio incondicional, especialmente nos momentos de preencher minha ausência junto aos meus filhos. Minha irmã, Nanda, pela amizade e parceria de sempre e por ser a melhor “dindinha” que meus filhos poderiam ter. Meu esposo, Leonardo, grande incentivador e parceiro em todos os momentos. Meus filhos, Pedro Lucas e Maria Fernanda, razão maior de todo o meu esforço para vencer esta etapa, e que, com tão pouca idade, souberam entender minha ausência quando necessário e me revigoraram com cada sorriso e olhar na volta pra casa. Família, esta vitória é nossa!

À minha orientadora, Prof^a Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha, toda a minha gratidão e respeito, pela oportunidade de integrar sua equipe, pela confiança no meu trabalho, pela solidariedade e compreensão em relação aos momentos pessoais, e especialmente por ser um exemplo de simplicidade num meio tão vaidoso.

Ao CNPq e à FAPEMIG, pelo suporte financeiro aos projetos aprovados que possibilitaram parte da aquisição de materiais para os trabalhos desenvolvidos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À UFMG e ao PPGEM, seus professores, funcionários e colaboradores, especialmente Izabel e Ilda. Também ao Daniel, do Laboratório de Materiais Cerâmicos, pelas análises de TG.

Ao Deptº de Eng. Química da Escola Politécnica da USP, através do Prof. Marcelo Seckler e do Rodrigo Ramos, por viabilizarem as análises de CG/MS no efluente.

À UFSJ, minha Instituição de vínculo, pela infraestrutura cedida e apoio à capacitação.

À Bonechar-Carvão ativado e à Petrobrás, pela disponibilização do carvão de ossos e do efluente.

A todos os meus alunos e ex-alunos orientados de IC e TCC da UFSJ durante este tempo, voluntários ou não, cujo esforço e dedicação foram fundamentais e que, com sua contribuição, construíram este trabalho junto comigo: Alexandra, Ana Clara, Camila, Carla, Cássia, Catarine, Danielle, Felipe, Henri, Lívia, Luana, Ludmila, Manoel, Nilza, Patrícia, Sarah.

Aos colegas do grupo de pesquisa em Processamento Mineral e Meio Ambiente, pela troca de ideias e contribuições, à Patrícia Bastos e ao Léo pela ajuda com minhas análises.

A todos os amigos que torceram e rezaram por mim e àqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	xxiii
ABSTRACT.....	xxv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
1.1. Estrutura do trabalho	7
1.2. Referências.....	9
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	13
CAPÍTULO 3 – REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1. Água: recurso natural, escassez e contaminação.	14
3.2. A água e seu reciclo na cadeia produtiva da indústria do petróleo.....	15
3.2.1. O efluente concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) e seus contaminantes orgânicos	20
3.3. Fundamentos do processo de adsorção	23
3.3.1 Adsorção	23
3.3.2 Classificação quanto à natureza das forças e à especificidade da adsorção.....	25
3.3.3. Fatores intervenientes na adsorção	29
3.4 Adsorção em batelada e adsorção em sistema contínuo	31
3.5. Adsorventes	32
3.6. Carvão de ossos bovinos.....	33
3.6.1. Carvão de ossos bovinos – usos comuns, produção e composição	33

3.6.2. Caracterização típica do carvão de ossos bovinos usado como adsorvente .	38
3.7. Considerações finais	40
3.8. Referências.....	41
CAPÍTULO 4 – ESTUDOS EM BATELADA PARA A ADSORÇÃO DE ORGÂNICOS RESIDUAIS EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS	53
4.1. Introdução e contextualização bibliográfica	53
4.1.1. Avaliação do equilíbrio - Isotermas de adsorção.....	53
4.1.2. Avaliação da cinética de adsorção	58
4.1.3. Termodinâmica da adsorção	62
4.2. Experimentos	63
4.2.1. Preparo do adsorvente e das amostras	63
4.2.2. Determinação dos compostos orgânicos refratários residuais	65
4.2.3. Ensaio de adsorção em batelada.....	66
4.3. Resultados e discussão.....	68
4.3.1. Caracterização do sistema: carvão de osso bovino e orgânicos refratários do efluente C-EDR.....	68
4.3.2. Estudos de equilíbrio	83
4.3.3. Temperatura e Termodinâmica.....	87
4.3.4. Cinética da remoção de orgânicos residuais por carvão de osso	89
4.3.5. Carvão de ossos bovinos <i>versus</i> carvão ativado convencional.....	92
4.4. Conclusões	94

4.5. Referências.....	96
CAPÍTULO 5 – REGENERAÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS CONTAMINADO – ESTUDOS EM BATELADA.....	101
5.1. Introdução e contextualização bibliográfica	101
5.2. Experimentos	102
5.2.1. Saturação do carvão de ossos bovinos.....	102
5.2.2. Planejamento de experimentos e avaliação da metodologia de regeneração.....	103
5.2.3. Condições operacionais para regeneração térmica	103
5.2.4. Condições operacionais para regeneração química	104
5.3. Resultados e discussão.....	105
5.3.1. Regeneração térmica.....	105
5.3.2. Regeneração química.....	112
5.4. Conclusões	116
5.5. Referências.....	118
CAPÍTULO 6 – REMOÇÃO DE ORGÂNICOS REFRACTÁRIOS POR CARVÃO DE OSSO BOVINO EM COLUNA DE LEITO FIXO, EM ESCALA DE LABORATÓRIO	120
6.1. Introdução e contextualização bibliográfica	120
6.1.1. Colunas de adsorção de leito fixo – processo contínuo	120
6.1.2. Curva de ruptura (“ <i>breakthrough</i> ”)	121

6.1.3. Parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura	124
6.1.4. Modelos matemáticos aplicados à curva de ruptura	129
6.1.5. Escala piloto ou de bancada (laboratório).....	133
6.1.6. Cálculos para projeto de colunas	134
6.2. Experimentos	136
6.2.1. Sistema: adsorvente e adsorvato	136
6.2.2- Ensaios de adsorção com carvão de ossos bovinos, em contínuo, em escala de bancada	137
6.2.3- Quantificação dos orgânicos.....	139
6.2.4. Descrição do comportamento da curva de ruptura	139
6.2.5. Modelagem Matemática	140
6.2.6. Escalonamento do sistema	141
6.3 Resultados e discussão.....	142
6.3.1. Descrição da operação do sistema em contínuo - curvas de ruptura e parâmetros operacionais	142
6.3.2. Modelagem Matemática	152
6.3.3. Escalonamento do sistema	159
6.4 Conclusão.....	163
6.5 Referências.....	165
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES	169

CAPÍTULO 8 – CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS ORIGINAIS AO CONHECIMENTO	174
8.1. Publicações e produtos.....	175
ANEXO I.....	178
Isotermas de adsorção	178
I.1. Isoterma de Langmuir.....	178
I.2. Isoterma de Freundlich	180
I.3. Teoria das multicamadas de Brunauer, Emmett e Teller – Modelo BET	181
I.4. Outros modelos de isotermas.....	182
ANEXO II.....	183
II.1. Preparo do carvão para a adsorção – lavagem ácida ou lavagem com água.....	183
II.2. Avaliação do pH inicial do sistema carvão de ossos bovinos - efluente concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR).....	184
ANEXO III	187

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura de um módulo de membranas usado na eletrodialise. (MACHADO 2008 <i>apud</i> GONTIJO, 2014).....	18
Figura 3.2 – Fluxograma para o tratamento existente e para a rota em avaliação na refinaria geradora do efluente analisado neste trabalho. (SANTIAGO, 2010; BECHELENI, 2015).....	19
Figura 3.3 - Nomenclatura básica do processo de adsorção (Fonte: WORCH, 2012).....	23
Figura 4.1 - Tipos de isotermas de adsorção. (Adaptado de McCABE <i>et al.</i> , 2004)	54
Figura 4.2 – Classificação de isotermas segundo relatório técnico da IUPAC (Adaptado de THOMMES <i>et al.</i> , 2015).....	54
Figura 4.3 - Etapas da cinética de adsorção (NASCIMENTO, <i>et al.</i> , 2014).....	59
Figura 4.4 – Isoterma obtida na análise de multipontos de BET: T=80°C, gás:N ₂	70
Figura 4.5 – Difratoograma do carvão de ossos bovinos, pico da calcita (~3,0Å)	71
Figura 4.6 – Espectro de infravermelho-Transformada de Fourier (IV-TF) para o carvão de ossos bovinos virgem em pastilha de KBr.....	72
Figura 4.7 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) para o carvão de ossos bovinos virgem utilizado no estudo (a) gráfico dos pHs inicial e final e (b) gráfico da derivada....	73
Figura 4.8 – Termograma do carvão de ossos bovinos, gás N ₂	74
Figura 4.9 – Caracterização do efluente bruto C-EDR (composição média) e do tratado em teste em batelada por adsorção com carvão de ossos bovinos nos testes em batelada, por 4 horas, em <i>shaker</i> , a (25,0 ± 0,1)°C, pH=(7,6±0,5), (200±1)rpm e na razão sólido-líquido de 10g.kg ⁻¹ (a)multiparâmetros; (b)metais e cloreto.....	76
Figura 4.10 – Cromatograma do efluente bruto da eletrodialise reversa (C-EDR) (a) sem identificação dos picos; (b) com identificação dos picos.....	77

- Figura 4.11** – Cromatogramas das amostras do C-EDR tratado por adsorção com carvão de ossos bovinos em testes em batelada em *shaker*, 25,0°C, 200rpm, pH=7,6, tempo de equilíbrio=4h e razão sólido/líquido de 10g.kg⁻¹ (a) sem identificação dos picos; (b) com identificação dos picos.....81
- Figura 4.12** – Fórmulas estruturais para os compostos 2-metil-heptadecano e ácido heptanodecanóico..... 83
- Figura 4.13** – Isotermas de adsorção para o sistema carvão de ossos bovinos – orgânicos refratários do efluente C-EDR: T=25,0±0,1°C, pH=7,6±0,5, agitação orbital de 200±1rpm, tempo de equilíbrio=4h.....85
- Figura 4.14** – Remoção percentual de orgânicos, em termos de DQO, para diferentes razões sólido-líquido..... 89
- Figura 4.15** – Estudos cinéticos para a adsorção dos orgânicos refratários do C-EDR em carvão de ossos bovinos, às temperaturas de 20,0±0,1°C; 25,0±0,1°C e 35,0±0,1°C (a) por 72h; e (b) por 24h, barras de erros suprimidas..... 90
- Figura 4.16** – Comparação entre os adsorventes para a remoção de orgânicos refratários do efluente, em termos de DQO, T=25,0±0,1°C, pH=7,6±0,5, agitação orbital de 200±1rpm, tempo de equilíbrio=4h (a) eficiência percentual de remoção, para o carvão convencional (CC) e para o carvão de ossos bovinos (CO); e (b) diferença percentual entre a remoção por CO e por CC..... 93
- Figura 5.1** – Efeitos padronizados dos fatores temperatura da mufla e tempo para a remoção percentual de DQO por carvão de ossos bovinos após o primeiro ciclo de regeneração térmica. Condições de adsorção: razão sólido-líquido:10g.kg⁻¹, tempo de equilíbrio:4h, temperatura:25±1°C, 200±1rpm e pH=7,3±0,1..... 105
- Figura 5.2** – Análise de superfície de resposta para eficiência de remoção de DQO por adsorção em carvão de ossos bovinos regenerado termicamente (a) superfície; (b) curvas de contorno.....108

Figura 5.3 – Termogramas para o carvão de osso bovino (a) virgem; (b) saturado com os orgânicos do C-EDR; (c) regenerado termicamente, melhor condição (300°C, 60min); (d) regenerado termicamente, pior condição (700°C, 180min)..... 109

Figura 5.4 – Análise de infravermelho-Transformada de Fourier para (a) o efluente C-EDR; (b)carvão de osso virgem; (c) carvão de osso saturado; (d) carvão de osso regenerado a 300°C e 60min e (d) carvão de osso regenerado a 700°C e 180 min.....111

Figura 5.5 – Efeitos padronizados dos fatores concentração de soda e tempo de contato para a remoção percentual de DQO por carvão de ossos bovinos após o primeiro ciclo de regeneração química. Condições de adsorção: razão sólido-líquido:10g.kg⁻¹, tempo de equilíbrio:4h, temperatura:25±1°C, 200±1rpm e pH=8,6±0,4.....113

Figura 5.6 – Análise de superfície de resposta para eficiência de remoção de DQO por adsorção em carvão de ossos bovinos regenerado quimicamente com soda, a 50°C (a) superfície; (b) curvas de contorno.....115

Figura 5.7 – Remoção percentual de DQO para diferentes condições de concentração de soda e tempo de contato objetivando regeneração química do carvão de ossos bovinos saturado com orgânicos. Destaque ao ponto 2, de baixa concentração e tempo (0,15 mol.L⁻¹ e 30 minutos de contato).....116

Figura 6.1 - Curva de ruptura típica e curva de ruptura ideal em uma coluna de adsorção de leito fixo (Fonte: NASCIMENTO, 2014)123

Figura 6.2 - Representação esquemática da montagem experimental para os testes em contínuo para a coluna de leito fixo em escala de bancada: (1) efluente C-EDR sob agitação magnética; (2) bombeamento do efluente por bomba peristáltica; (3) coluna de policarbonato; (4) efluente tratado para encaminhamento à filtração e análise.....138

Figura 6.3 – Curvas de ruptura em função do tempo e do volume de tratado para diferentes alturas de leito na coluna de adsorção em escala de bancada. Co=63±4mg.L⁻¹; Q=3,01±0,06mL.min⁻¹; (a)Z=2,6cm;(b)Z=3,5cm;(c)Z=5,0cm;(d)Z=7,7cm;(e)Z=12,9cm 144

Figura 6.4 – Curvas de ruptura em função do tempo e do volume de tratado para diferentes vazões na coluna de adsorção em escala de bancada. $C_o=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$; $Z=7,7\text{cm}$
 (a) $Q=1,50\pm 0,04\text{ mL.min}^{-1}$; (b) $Q=2,94\pm 0,05\text{ mL.min}^{-1}$; (c) $Q=5,81\pm 0,16\text{ mL.min}^{-1}$146

Figura 6.5 – Curvas de ruptura em função do tempo e do volume de tratado para diferentes concentrações iniciais de orgânicos no C-EDR alimentando a coluna de adsorção em escala de bancada $Q=5,98\text{mL.min}^{-1}$; $Z=7,7\text{cm}$ (a) $C_o=62\pm 8\text{mg.L}^{-1}$;
 (b) $C_o=93\pm 1\text{mg.L}^{-1}$147

Figura 6.6 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST às curvas de ruptura para diferentes alturas de leito. $C_o=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$; $Q=3,01\pm 0,06\text{mL.min}^{-1}$;
 (a) $X=2,6\text{cm}$;(b) $X=3,5\text{cm}$;(c) $X=5,0\text{cm}$;(d) $X=7,7\text{cm}$;(e) $X=12,9\text{cm}$153

Figura 6.7 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST às curvas de ruptura para diferentes vazões. $C_o=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$; $X=7,7\text{cm}$ (a) $Q=1,50\pm 0,04\text{mL.min}^{-1}$;
 (b) $Q=2,94\pm 0,05\text{ mL.min}^{-1}$; (c) $Q=5,81\pm 0,16\text{ mL.min}^{-1}$ 154

Figura 6.8 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST às curvas de ruptura para diferentes vazões concentrações iniciais; $Q=2,94\pm 0,05\text{ mL.min}^{-1}$; $X=7,7\text{cm}$
 (a) $C_o=62\pm 8\text{mg.L}^{-1}$; (b) $C_o=93\pm 1\text{mg.L}^{-1}$155

Figura 6.9 – Modelo BDST para as alturas de leito de 5,0, 7,7 e 12,9cm e vazão fixa de $2,97\pm 0,03\text{ml.min}^{-1}$ para as razões C/C_o de 0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65.....159

Figura 8.1 – Representação esquemática das contribuições e inovações do trabalho....173

Figura II.1 – Interferência do método de pré-lavagem do carvão de ossos bovinos para a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) por adsorção para efluente C-EDR (a) carvão de osso pré-lavado com HCl; (b) carvão de osso pré-lavado com água deionizada; (c) diferença percentual de concentração de TOC, comparando-se as duas pré-lavagens..... 183

Figura II.2 – pH em três amostras de efluente C-EDR (pH neutro: $7,7\pm 0,1$; pH alcalino por adição de NaOH: $8,2\pm 0,3$, e adição inicial de HCl, pH: $5,0\pm 0,9$), em contato com o carvão de ossos bovinos, ao longo de 90 minutos com medições a cada 15 minutos; (a)

variação de pH com o tempo e; (b) boxplot dos dados de pH nas três amostras acompanhadas, com apresentação das medianas.....184

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Caracterização típica para a corrente de concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) de uma refinaria de petróleo (adaptado de BECHELENI <i>et al.</i> , 2015)	21
Tabela 3.2 – Calores de adsorção típicos para as diferentes forças envolvidas na formação de ligações químicas (STACHIW, 2008).....	27
Tabela 3.3 - Comparação das principais características da quimissorção e a fisissorção (Adaptados de MORAIS,1996; de RUTHVEN, 1984; STACHIW, 2008).....	28
Tabela 3.4. – Resumo do estado da arte para a remoção de orgânicos por carvão de ossos bovinos.....	37
Tabela 4.1 – Métodos analíticos empregados para a caracterização do efluente concentrado salino (C-EDR)	65
Tabela 4.2 - Análise granulométrica do carvão de ossos bovinos utilizados neste trabalho.....	69
Tabela 4.3 – Compostos orgânicos refratários no C-EDR bruto (análise qualitativa)	78
Tabela 4.4 – Compostos do efluente C-EDR bruto efetivamente adsorvidos ou reagidos ao longo do processo de adsorção.....	82
Tabela 4.5 – Compostos orgânicos originados durante tratamento em batelada por adsorção em carvão de ossos bovinos, ausentes no efluente bruto.....	83
Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais.....	85
Tabela 4.7 –Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos orgânicos residuais do C-EDR por carvão de ossos em batelada	87
Tabela 4.8 – Parâmetros cinéticos para a adsorção dos orgânicos residuais do C-EDR por carvão de ossos bovinos – estudos em batelada.....	92

Tabela 5.1 – Condições de temperatura e tempo para os pontos central, cúbicos e axiais do delineamento composto central rotacional, 2 ² , para regeneração térmica do carvão de ossos bovinos saturado.....	103
Tabela 5.2 – Condições de concentração da solução de NaOH e tempo de contato para os pontos central, cúbicos e axiais do delineamento composto central rotacional, 2 ² , para regeneração química do carvão de ossos bovinos saturado.....	104
Tabela 5.3 – Áreas superficiais específicas e porosimetria para os carvões de ossos bovinos virgem, saturado e regenerados termicamente (análise de multipontos de BET).....	112
Tabela 5.4 – Condições operacionais de tempo de contato e concentração de NaOH (mol.L ⁻¹)	114
Tabela 6.1 – Condições operacionais definidas para os testes em contínuo para verificação da interferência, sobre a curva de ruptura, da altura do leito (h), da vazão (Q) e da concentração inicial de orgânicos, em termos de DQO (Co).....	137
Tabela 6.2 - Equacionamento utilizado para calcular os parâmetros que descrevem o comportamento da curva de ruptura	140
Tabela 6.3 – Condições operacionais e construtivas reais para escalonamento do sistema carvão de ossos bovinos – orgânicos refratários do C-EDR, avaliadas nos testes em contínuo em escala de bancada.....	142
Tabela 6.4 – Condições operacionais dos testes em contínuo para verificação da interferência da altura do leito (X), da vazão (Q) e da concentração inicial de orgânicos, em termos de DQO (Co): valores desejados e valores medidos. Nomeação das figuras geradas em cada condição.....	143
Tabela 6.5 – Parâmetros operacionais que descrevem a curva de ruptura para o sistema carvão de ossos-orgânicos do C-EDR.....	151
Tabela 6.6 - Parâmetros do modelo de Thomas em diferentes condições operacionais..	156

Tabela 6.7- Parâmetros do modelo de Yan em diferentes condições operacionais.....	156
Tabela 6.8- Parâmetros do modelo de Wolborska em diferentes condições operacionais.....	157
Tabela 6.9- Parâmetros do modelo de BDST em diferentes condições operacionais.....	157
Tabela 6.10- Parâmetros para o modelo BDST:.....	160
Tabela 6.11 – Equações para previsão do tempo de serviço da coluna em diferentes condições de vazão, para diferentes condições de C/C_0	161
Tabela 6.12- Tempos de serviço da coluna para $C/C_0=0,25$; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65: teóricos (previstos pelo modelo BDST); e experimentais (obtidos experimentalmente pela curva de ruptura, $h=7,7\text{cm}$ e $Q=1,5\pm 0,04\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$).....	161
Tabela 6.13 – Escalonamento do sistema para condições reais – tempos de serviço previstos para diferentes razões C/C_0 de saída para as seguintes condições operacionais: coluna de adsorção: $A=6,15\text{m}^2$; $\varnothing=2,80\text{m}$; $X=1,50\text{m}$; efluente C-EDR: $C_0(\text{DQO})=61,11\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q=13\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$	162
Tabela I.1 - Expressões matemáticas dos modelos de Temkin, de Henry e de Redlich-Peterson para isotermas de adsorção.....	181

LISTA DE NOTAÇÕES

α : taxa inicial de adsorção

β :constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção

βa :coeficiente cinético de transferência de massa externa

βo : coeficiente de transferência de massa externa com coeficiente de dispersão axial D desprezível

ΔG : variação da energia livre de Gibbs

ΔH : variação da entalpia

ΔS : variação da entropia

\emptyset =diâmetro da coluna

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

A_R : área da secção transversal

a: Constante de Yan

b Constante de Yan (L)

C_t : concentração de equilíbrio do adsorvato no tempo t

Ba^{2+} : íon bário

BDST: modelo de tempo de serviço versus altura do leito (Bed Depth Service Time)

BET: Brunauer-Emmet-Teller

BTX :benzeno, tolueno e xileno

C: DQO de saída ($mg.L^{-1}$)

Ca^{2+} : íon cálcio

$CaCO_3$: carbonato de cálcio

C_b :concentração na ruptura

C_E : concentração na exaustão

C-EDR: concentrado da eletrodialise reversa

CI: carbono inorgânico

Cl⁻: cloreto

Co: DQO de entrada (mg.L⁻¹)

COD: carbono orgânico dissolvido

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

D: coeficiente de difusão axial

DQO: Demanda Química de Oxigênio

EBCT: tempo de residência no leito vazio

Eh: potencial de oxi-redução

E_R DQO: remoção percentual de DQO dissolvida (%)

F: capacidade fracional do adsorvente

FRX: fluorescência de raios X

HC : hidrocarbonetos

IV-TF: infravermelho – transformada de Fourier

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem

k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem

K⁺: potássio

K_f: constante de Freundlich

K_L: constante de equilíbrio de Langmuir

K_T é a constante de modelo de Thomas

m: massa

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Mg²⁺: magnésio

N: nitrogênio

N: parâmetro de Freundlich (fator de heterogeneidade)

Na⁺: sódio

NaOH: hidróxido de sódio

NH₃: amônia

NO⁻³: nitrato

NT: nitrogênio total

NTU: Unidades Nefelométricas de Turbidez

PCZ: ponto de carga zero

pH: potencial hidrogeniônico

PIE: ponto isoeletrico

PO₄²⁻: fosfato

ρ : densidade

ρ_B : densidade do leito; ρ_p : densidade da partícula de adsorvente

q_e : quantidades adsorvidas no sólido no equilíbrio e no tempo t

q_t quantidades adsorvidas no sólido no tempo t

Q: vazão volumétrica

Q_e : a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida

Q_{max} : quantidade máxima de soluto adsorvido

R²: coeficiente de determinação

ϵ_B : porosidade do leito

N_0 : capacidade de troca

SDT: sólidos dissolvidos totais

SiO₂: sílica

SO₄²⁻: sulfato

Str²⁺: estrôncio

T=Temperatura

t=tempo

t_B : tempo para formação inicial da ZTM.

T_{exp} : tempo real obtido nos ensaios de laboratório

$T_{teórico}$: tempo previsto pelo modelo

t_z : tempo necessário para mover a ZTM na coluna

U : velocidade superficial do fluido

U_z : razão altura do leito/tempo

V : volume

V_A : volume das partículas de adsorvente

V_L : volume do líquido presente na fração vazia do leito

V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator)

V_B : volume de ruptura

V_E : volume de exaustão

X : altura de adsorvente no leito

X : altura total do leito

X_Z : altura da ZTM

ZTM: zona de transferência de massa

RESUMO

Em um cenário de escassez hídrica, o reuso da água é essencial para minimizar a captação; no entanto, na medida em que a água recircula no processo, a salinidade aumenta e, com ela, a dificuldade de remoção de compostos refratários. A cristalização tem sido avaliada para remoção de íons dissolvidos; contudo, a presença de contaminantes pode afetar a eficiência do processo. Neste contexto, a remoção de compostos orgânicos residuais da corrente de concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) de uma refinaria de petróleo brasileira foi investigada. Com o objetivo de se estabelecer um círculo virtuoso sustentável para a remoção desta carga orgânica refratária (uma complexa mistura de hidrocarbonetos, predominantemente alcanos e alquenos de cadeia longa (C10 a C50), além de aromáticos, ácidos carboxílicos, aminas e amidas), um material produzido a partir do resíduo gerado pela indústria alimentícia e de curtumes foi avaliado como adsorvente tanto para processo em batelada (em agitador orbital com controle de temperatura) quanto em contínuo (em coluna de leito fixo) em escala de bancada. O carvão de ossos bovinos, de tamanho de partícula de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm), de estrutura mesoporosa, foi capaz de remover, parcialmente, a carga orgânica refratária presente no C-EDR. O equilíbrio de adsorção foi atingido em apenas 4 horas, à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7,6 \pm 0,5$ e rotação de 200 ± 1 rpm, razão sólido/líquido de 10g.kg^{-1} e foi observada a remoção de 45% de orgânicos, em termos de demanda química de oxigênio (DQO) filtrada, nestas condições. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o sistema ($R^2 = 0,9993$; $k_2 = 0,0184\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$; $q_e = 3,21\text{mg.g}^{-1}$) e a isoterma de Freundlich se ajustou melhor aos dados experimentais, comparativamente à de Langmuir, sugerindo fisissorção em múltiplas camadas heterogêneas. A regeneração do adsorvente foi possível tanto térmica quanto quimicamente, sendo que as melhores metodologias desenvolvidas para a recuperação da capacidade do carvão em termos de eficiência percentual de remoção de DQO foram mufla a 300°C , por 60 minutos e soda, $0,15\text{mol.L}^{-1}$, por 30 minutos (recuperação, após o primeiro ciclo de regeneração, de 66% e 94%, respectivamente, da capacidade de remoção percentual de DQO, comparativamente ao carvão virgem). Na avaliação da dinâmica o processo, a capacidade máxima de adsorção dos orgânicos refratários na coluna de leito fixo de carvão de ossos bovinos aumentou com o aumento da altura do leito, com a diminuição da vazão e com a redução da concentração inicial, chegando a

22,92mg.g⁻¹ para a maior altura de leito avaliada (12,9cm). Entretanto, o perfil das curvas de ruptura indicaram que o efluente C-EDR contém compostos orgânicos que podem ser adsorvidos pelo carvão de ossos empregado, mas outros que não o são. O escalonamento do sistema foi possível para as razões C/C₀ de 0,55, 0,60 e 0,65, prevendo um tempo de serviço de cerca de 16 dias para o primeiro caso (45% de eficiência de remoção) em condições reais de dimensões de coluna e vazões de efluente utilizadas na refinaria.

ABSTRACT

In a scenario of hydric scarcity, water reuse is essential to minimize make-up; however, increased salinity comes along with recycling the streams. Crystallization has been evaluated to remove dissolved ions; nevertheless, contaminants affect its efficiency. In this context, the removal of residual organics from the saline concentrate from electrodialysis applied for water reuse in a Brazilian petroleum refinery was investigated. Aiming at establishing a sustainable virtuous circle, bone char, a waste from food industry, 12.0 – 32.0 mesh (0.5 to 1.4mm) particle size, mesoporous structure, was used as adsorbent and was able to remove, partially, refractory organics in the effluent, a complex mixture of long chain hydrocarbons (C10-C50), aromatic compounds, carboxylic acids, amines and amides. Equilibrium adsorption time of 4 hours was determined from batch experiments (through 72 hours, at $25.0\pm 0.1^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7.6\pm 0.5$ and 200 ± 1 rpm, solid/liquid ratio of $10\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) in a shaker and a removal of 45% for dissolved chemical oxygen demand (COD) was observed in these operational conditions. Pseudo-second order model for kinetics ($R^2=0.9993$; $k_2=0.0184\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; $q_e=3.21\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) best described the system and Freundlich isotherm model best fitted to experimental data, suggesting physisorption in multiple heterogeneous layers. The adsorbent thermal and chemical regeneration was possible and the best methodologies, among the investigated, were 300°C , 60 minutes in a furnace and $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH solution, for 30 minutes, with, respectively, 66% and 94%, of recovery of percentual COD removal capacity, compared to new bone char, after the first cycle of regeneration. For the process dynamics, maximum adsorption capacity of refractory organics in fixed-bed column of bone char increased with increasing bed depth, decreasing flow rate and reduction of the initial concentration, reaching $22,92\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for the deepest bed tested (12,9cm). However, breakthrough curves profile indicated that the C-EDR effluent contains organic compounds which can be adsorbed by the bone char, but others that can not. Scaling up was possible for the C/C_0 ratios of 0.55, 0.60 and 0.65, providing a service time at about 16 days for the first case (45% removal efficiency) for typical real conditions column dimensions and effluent flow rates used in the refinery.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, CONTEXTUALIZAÇÃO E JUSTIFICATIVA

O aumento na demanda por água potável, tanto para abastecimento quanto para utilização em diversos tipos e etapas de processos industriais, pressiona a adoção do reuso e, nesse sentido, o aumento da eficiência dos sistemas de tratamento de efluentes, com o aprimoramento das tecnologias utilizadas e já consolidadas, tornam-se fundamentais. Limites de emissão para compostos específicos são legislados e, por esta razão, decisivos na determinação da eficácia do tratamento escolhido. Além disto, a redução da carga orgânica residual e a remoção dos riscos em termos de toxicidade dos compostos constituintes dos efluentes hídricos das indústrias são essenciais num cenário de crescente escassez e de limitações no direito de uso da água que pressiona a sua recirculação nas atividades industriais e a preservação dos recursos hídricos (BECHELINI *et al.*, 2015; GARCIA *et al.*, 2013; SANTIAGO, 2010; BRASIL, 1997)

Do ponto de vista prático na indústria, este reuso tem sido estimulado no planejamento estratégico de várias empresas e em suas áreas de pesquisa e desenvolvimento. E, num cenário em que a indústria do petróleo está em evidência no Brasil, algumas empresas do setor tem investido no tratamento e polimento de seus efluentes pela demanda gerada com a ampliação das refinarias para geração de produtos com maior valor agregado, com a construção de novas refinarias e com o aumento de demanda de água (SANTIAGO, 2010).

Resumidamente, o tratamento de efluentes pode ser dividido em etapas e as que em geral são adotadas para o lançamento de efluentes são os tratamentos preliminar (remoção de sólidos grosseiros), primário (remoção de sólidos em suspensão), secundário (remoção de material orgânico biodegradável) e terciário (VON SPERLING, 2005; SZKLO, 2005). O tratamento terciário (ou avançado) se torna necessário para que seja feito um polimento no efluente, para eliminação de contaminantes específicos que as etapas anteriores não foram capazes de remover. Em outras palavras, o polimento se dá quando se deseja melhorar as características do efluente de forma a se obter uma água adequada para determinado propósito (seja para lançamento em regiões cuja legislação estabeleça padrões mais exigentes ou para reutilização, como, por exemplo, água de processo).

Portanto, esta etapa é especialmente importante quando as concentrações de determinados contaminantes ficam mais restritivas.

Entretanto, se, por um lado, a necessidade de reuso traz o benefício de evitar novas captações e implementar um processo produtivo “mais limpo” e economicamente viável, por outro, a reutilização de efluentes pode trazer um enriquecimento salino à água na medida em que ela (re)circula no processo. De fato, pelas propriedades físico-químicas da água (que a tornam o “solvente universal”), grande parte dos contaminantes tende a se solubilizar e ficar dissolvida no meio aquoso. Este fato, associado às baixas dimensões das espécies iônicas dissociadas ($<1\mu\text{m}$), fazem com que o polimento deva ser mais sofisticado, além de trazer uma contribuição substancial para a força iônica do meio. Neste sentido, técnicas físico-químicas de tratamento são necessárias para polir o efluente tratado (tratamento avançado) ou para preparar a água para uso em unidades industriais que demandam água com baixa salinidade. Neste contexto, pode-se dispor, dentre outros, dos processos de separação por membranas, como, por exemplo, micro, nano e ultrafiltração, e a eletrodialise reversa, que será abordada neste estudo.

No processo de eletrodialise, uma diferença de potencial é usada como força propulsora para a separação de compostos iônicos através de membranas seletivas semipermeáveis, causando a passagem de uma corrente elétrica no meio hídrico. Os cátions migram para o eletrodo negativo e os ânions para o positivo. A alternância entre as membranas seletivas (para cátions e para ânions) promove a separação das correntes de permeado (água tratada) e de concentrado (efluente concentrado salino) (METCALF e EDDY, 2014, CAVALCANTI, 2011). Um estágio avançado da eletrodialise é a eletrodialise reversa (EDR), onde é possível reverter o campo elétrico propiciando a limpeza automática das membranas. (CAVALCANTI, 2011).

Contudo, na medida em que a remoção dos contaminantes dissolvidos acontece gerando uma água de qualidade superior, um novo efluente desta etapa de tratamento é obtido, ainda mais enriquecido em sais dissolvidos. De acordo com a legislação (BRASIL, 2011), não é permitido alterar as condições do corpo receptor com o lançamento de efluentes e a salinidade do curso receptor não pode ser alterada, o que limita o lançamento de concentrados salinos em curso de água doce, dependendo da capacidade de diluição.

Entretanto, no caso de efluentes cuja vazão original for reduzida pela adoção de reuso, o órgão ambiental pode estabelecer condições e padrões específicos (BRASIL, 2011).

De acordo com BECHELENI *et al.* (2015), a disposição no solo e evaporação solar seriam opções para a destinação de tais concentrados. Entretanto, padrões ambientais cada vez mais restritivos sinalizam que a disposição de concentrados requer avaliação, principalmente quando outros compostos estão presentes no efluente e podem conferir uma toxicidade adicional ao resíduo. Para, de fato, remover estes íons do meio líquido e conseguir retê-los como sólidos, a adoção da cristalização evaporativa foi investigada na indústria e encontra-se em avaliação em escala piloto (BECHELENI *et al.*, 2015).

Todavia, sabe-se que a presença de impurezas em geral, inorgânicas ou orgânicas, pode afetar a eficiência da cristalização e as propriedades dos cristais formados. Um aumento do tamanho médio dos cristais, tanto de gelo quanto de sal, foi reportado por BECHELENI (2015) ao investigar o efeito de contaminação por fenol em solução sintética (0,22% p/v de fenol numa solução de 3,8% p/v de Na_2SO_4) nos cristais de sulfato de sódio deca-hidratado e gelo durante a cristalização eutética por congelamento (EFC). Portanto, a remoção de orgânicos residuais advindos de processos de tratamentos anteriores poderia ser um ganho interessante do ponto de vista do processo.

Além de afetar a eficiência na remoção de íons dissolvidos, uma preocupação relevante é a toxicidade inerente aos orgânicos refratários típicos presentes em efluentes petroquímicos. De fato, GAZZANEO e SECKLER (2013), apresentando a caracterização típica dos orgânicos refratários presentes na corrente de efluente concentrado salino do processo de eletrodialise reversa de uma refinaria de petróleo brasileira, reportaram uma mistura complexa de hidrocarbonetos de cadeia linear longa (10 a 20 carbonos, alguns com ramificações, mas sem grupos funcionais). Dois compostos aromáticos, um benzênico e outro fenólico, foram exceções a esta tendência. Portanto, os autores simplificaram a mistura usando cinco orgânicos típicos para modelagem. Os orgânicos considerados na análise foram três alcanos lineares (nonano, 5-(2-metilpropil), hexadecano, heptadecano), um composto benzênico (1,3-bis(1,1-dimetiletil) benzeno) e um fenólico (2,4-bis(1,1-dimetiletil) fenol).

Os compostos fenólicos são considerados contaminantes prioritários, são corrosivos, tóxicos e cancerígenos, apresentando periculosidade mesmo em baixas concentrações, além de conferir odor e sabor desagradáveis quando presentes nos corpos d'água. Eles têm sido incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, que os coloca ocupando o 11º lugar entre 126 contaminantes (FERRAZ, 2011). Por exemplo, para o pentaclorofenol, o limite estabelecido pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde é de $9 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Já a Resolução 430/2011 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de $0,5\text{mg.L}^{-1}$ de fenóis totais (BRASIL, 2011).

O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno), devido à sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. A Resolução 430/2011 do CONAMA define que qualquer efluente somente poderá ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeça as condições de concentração máxima de $1,2\text{mg.L}^{-1}$ de benzeno (BRASIL, 2011).

Portanto, estes orgânicos residuais presentes no concentrado salino do processo de eletrodiálise reversa de refinaria de petróleo imprimem preocupação tanto do ponto de vista de processo, quanto do ponto de vista de toxicidade, e o estudo de formas para sua remoção traria os dois ganhos importantes para o setor.

Uma das técnicas em potencial para ser aplicada para esta remoção é a adsorção, um processo consolidado, em geral eficiente e de fácil operação. De fato, a literatura salienta que a adsorção tem baixo custo, simplicidade operacional e baixa demanda de área, se comparada a outros tratamentos avançados de efluentes, tais como processos de oxidação avançada, osmose inversa, entre outros (BHATNAGAR *et al.* 2011; HASHEMI 2013; GWALA *et al.* 2011; JAGTAP *et al.* 2012 *apud* BRUNSON E SABATINI 2014; DAUS *et al.*, 2004 *apud* REZAEI *et al.*, 2009). Segundo MURANAKA (2010), a adsorção é uma alternativa largamente empregada para reduzir quantidades residuais de contaminantes inertes ao tratamento biológico dos efluentes hídricos industriais.

A adsorção envolve a transferência de um constituinte de um fluido (adsorvato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) e a regeneração do adsorvente após sua saturação se dá pela remoção do adsorvato de sua superfície (FOUST *et al.*, 1982). O adsorvente mais usado para a descontaminação de águas/águas residuárias é o carvão ativado. De fato, a remoção de orgânicos por adsorção em carvão ativado convencional, cuja matriz é composta majoritariamente por carbono, já foi adotada em refinaria, mas com alto custo e com desempenho afetado pela salinidade crescente. Portanto, outras alternativas de baixo custo, tais como adsorventes produzidos a partir de resíduos de outras atividades, estão se tornando cada vez mais atrativas e, dentre eles, o carvão de ossos bovinos pode ser destacado para aplicações nesta área (NIGRI 2016; BRUNSON e SABATINI 2014; IRIARTE-VELASCO *et al.* 2014; HASHEMI *et al.* 2013; ROJAS-MAYORGA *et al.* 2013; TOVAR-GOMEZ *et al.* 2013; ROCHA *et al.* 2011; REZAEI *et al.* 2011; GHANIZADEH e ASGARI 2011; MORENO-PIRAJÁN *et al.* 2010; CHEN *et al.* 2008; CHOY e MCKAY 2005; CHEUNG *et al.* 2004; WILSON *et al.* 2003; DAHBI *et al.* 1999).

O carvão de osso apresenta apenas cerca de 10% em massa de carbono e o restante é constituído principalmente de hidroxiapatita (um fosfato de cálcio) e quantidades menores de CaCO_3 , conferindo-o uma característica alcalina, muito interessante para aplicações envolvendo efluentes ácidos. Esta característica difere sobremaneira dos carvões ativados convencionais, constituídos majoritariamente por carbono (NIGRI, 2016; RIBEIRO, 2011).

Exemplos da utilização do carvão de osso incluem desde a remoção de cor na indústria do açúcar até a defluoretação de águas (RIBEIRO, 2011; RAMOS *et al.*, 2010 e CASTILHO *et al.*, 2007). Ademais, suas características de área superficial específica moderada (em torno de $120\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), bem como os carbonatos presentes em sua estrutura, provenientes do seu processo de produção, o tornam único do ponto de vista de demandas industriais de reuso, inclusive na remoção de metais (WILSON *et al.*, 2003; CHEUNG *et al.*, 2004).

No entanto, mesmo com tantos trabalhos recentes utilizando o carvão de ossos bovinos como adsorvente na remoção de contaminantes da água, a maioria traz informações sobre remoção de metais e de fluoretos e nenhum que se dedicasse às investigações propostas

neste trabalho foi encontrado. Poucos se dedicam a elucidar acerca da remoção de orgânicos por carvão de ossos bovinos, como inclusive afirmam HASHEMI *et al.* (2013), ao tratarem da remoção do surfactante dodecil sulfato de sódio de soluções aquosas usando carvão de ossos bovinos. BRUNSON e SABATINI (2014) investigaram a competição de substâncias orgânicas naturalmente disponíveis na remoção, por carvão de ossos, de fluoretos de águas contaminadas. O grupo de pesquisa de Rezaee se dedica a este adsorvente na remoção de alguns contaminantes do ar, tais como *Escherichia coli*, endotoxinas e formaldeído (REZAEI *et al.*, 2011; REZAEI *et al.*, 2009; REZAEI *et al.*, 2013; REZAEI *et al.*, 2014). O estudo de MURILLO-ACEVEDO *et al.* (2010) envolveu o composto orgânico 2,4-dinitrofenol, só que em soluções aquosas preparadas em concentrações pré-determinadas e se dedicou a avaliar sua adsorção por carvão de ossos bovinos usando calorimetria de imersão. Outros estudos sobre a remoção de compostos orgânicos por carvão de ossos bovinos envolvem corantes em soluções aquosas (IP, BARFORD e MCKAY, 2010; GHANIZADEH e ASGARI, 2011). Portanto, a partir da revisão de literatura, nenhum trabalho que reportasse a investigação do carvão de ossos bovinos para a remoção de compostos orgânicos presentes em concentrados da eletrodialise reversa do tratamento avançado de efluentes da indústria de petróleo foi encontrado.

Ademais, a aplicação do carvão de ossos ainda precisa de esclarecimentos e do conhecimento de vários aspectos dos processos e, principalmente, daqueles relacionados à cinética e mecanismos de remoção dos contaminantes, bem como àqueles ligados à regeneração do adsorvente (proposição de metodologias, considerando a transferência de contaminantes para outras fases, a utilização ou não de mais água em sua recuperação, disposição final após o término da vida útil, entre outros). De fato, como afirma RIBEIRO (2011), essas informações são fundamentais para dimensionar os sistemas industriais e também para propor a destinação correta do material após sua vida útil.

Portanto, este trabalho é uma nova contribuição para a integração dos processos de adsorção, separação por membranas (eletrodialise) e operações de tratamento de águas residuárias, podendo levar ao aumento de reuso da água em refinarias de petróleo. Este tipo de associação é fundamental para uma disposição adequada e mais econômica do resíduo salino considerando-se a sustentabilidade do processo.

Diante do exposto, esta pesquisa apresenta caráter atual e inovador, em todos os níveis, tanto do ponto de vista de processo, quanto de segurança, quanto ambiental. Foi uma pesquisa aplicada, investigando a remoção de contaminação de orgânicos refratários (alguns deles de elevada toxicidade) num sistema real e complexo de se avaliar, o concentrado salino da eletrodialise reversa de uma refinaria de petróleo, onde se encontra instalada, em escala piloto, uma planta de cristalização para remoção dos sais dissolvidos. Portanto, gerou conhecimento para o ramo petroquímico, tão em evidência na atualidade no cenário brasileiro do pré-sal. Revestiu-se do conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que abordou o polimento de efluentes de um ramo forte da indústria brasileira, com vistas a contribuir com o reuso da água no processo, reduzindo a demanda por nova captação, o que se enquadra dentro do conceito de produção limpa. Propôs, para isto, a utilização, como adsorvente, um co-produto do processamento de resíduo de outros setores industriais relevantes (indústria alimentícia, frigoríficos e curtumes), o carvão de ossos bovinos. Desta forma, o conhecimento gerado com este trabalho, descrito em detalhes nos capítulos apresentados na seção 1.1 a seguir, pode ser considerado um ponto de partida para uma rota virtuosa de reciclo, disposição/redução de resíduos interessante ambientalmente, inclusive pela perspectiva futura da adequada destinação final do adsorvente, já que seu componente químico majoritário, um fosfato de cálcio (hidroxiapatita), poderia ser utilizado para aplicações como fertilizante em solos empobrecidos.

Diante do exposto, este trabalho representa uma nova contribuição para a integração dos processos de adsorção, separação por membranas (eletrodialise) e operações de tratamento de efluentes, com vistas ao aumento do reuso da água em refinarias de petróleo. Este tipo de associação é fundamental para disposição final adequada do resíduo salino e para a otimização da sustentabilidade do processo.

1.1. Estrutura do trabalho

Neste trabalho, o carvão de ossos bovinos foi avaliado como um adsorvente para o tratamento de uma corrente de concentrado salino, proveniente da eletrodialise reversa (C-EDR), usada no tratamento terciário de efluentes de uma refinaria de petróleo,

objetivando a redução de orgânicos refratários na alimentação salina da unidade de cristalização de uma refinaria de petróleo.

No Capítulo 2 são apresentados os objetivos geral e específicos deste trabalho.

O Capítulo 3 versa sobre o processo de adsorção e sua importância como operação unitária para fins de reuso da água. Aborda também o carvão de ossos bovinos e seu emprego como adsorvente em diferentes estudos, além de apresentar a etapa de eletrodiálise reversa, que produz o efluente concentrado salino objeto deste estudo.

No Capítulo 4, serão abordados os dados de equilíbrio e cinéticos que foram obtidos e possibilitaram a proposição de possíveis mecanismos de adsorção. Foram determinados os tempos de equilíbrio, as eficiências de remoção, foram avaliados modelos de isotermas de adsorção e modelos cinéticos na descrição do sistema carvão de ossos bovinos-orgânicos refratários presentes no efluente C-EDR.

Diferentes condições para regeneração térmica (em mufla) e química (por soda) foram avaliadas em batelada e estão descritas no Capítulo 5, de forma que a melhor metodologia, dentre as condições testadas, pudesse ser sugerida.

O Capítulo 6 trata dos experimentos em sistema contínuo, com obtenção das curvas de ruptura, dos parâmetros típicos para escalonamento do processo e apresentação da modelagem do sistema.

O Capítulo 7 apresenta as principais conclusões obtidas com este estudo, bem como as sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, no Capítulo 8, encontram-se listadas as inovações obtidas a partir desta investigação, bem como os principais produtos em termos de geração de conhecimento.

1.2. Referências

BECHELINI, E.M.A., BORBA, R.P., SECKLER, M.M., ROCHA, S.D.F. (2014) Water recovery from saline streams produced by electrodialysis. *Environmental Technology Journal*. 36, No. 3, 386–394.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPAA, M. Fluoride removal from water by adsorption: a review. *Chem. Eng J*, v. 171, p. 811-840, 2011.

BRASIL (1997). Presidência da República – Casa Civil – Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei nº9.433, de 08 de janeiro de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 jan. 1997.

BRASIL (2011). Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez 2011.

BRASIL (2011). Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio. 2011(2011)

BRUNSON, L.R., e SABATINI, D.A. (2014). Practical considerations, column studies and natural organic material competition for fluoride removal with bone char and aluminium amended materials in the Main Ethiopian Rift Valley. *Science of the total environment* 488-489. p.580-587.

CASTILHO, N. A. M., RAMOS, R. L., PEREZ, R. O., CRUZ, R. F. G., PINA, A. A., ROSALES, J. M. M., CORONADO, R. M. G. E RUBIO, L. F. (2007) Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p.9205-9212.

CAVALCANTI, José Eduardo W. A.(2011) *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*. São Paulo: J.E.Cavalcanti, 2a. ed..

CHEN, YUN-NEN, CHAI, LI-YUAN E SHU, YU-DE (2008). Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 160, p.168–172.

CHEUNG, C. W.; CHOY, K. K. H.; KO, D. C. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, 54(3), p.273-281.

- CHOY, K. K. H.; MCKAY, G. (2005). Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60(8), p. 1141-1150.
- DAHBI, S., AZZI, M., DE LA GUARDIA, M. (1999) Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, p.404-407.
- FERRAZ, D. L. L. *Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo*. Campinas, 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.
- FOUST, A.S., WANZEL, L.A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. (1982). *Princípios das Operações Unitárias*. 2a Ed. Rio de Janeiro: LTC 1982. 670p.
- GARCIA N., MORENO J., CARTMELL E., RODRIGUEZ-RODA I., JUDD S. (2013). The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. *Environ Technol.* 34: 3183-3189.
- GAZZANEO V., SECKLER M.M.(2013) Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando reuso da água. Relatório. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GHANIZADEH GH. e ASGARI, G. (2011). Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reac Kinet Mech Cat* 102, p.127-142.
- GWALA, P. *et al.* Lab scale study on electrocoagulation defluoridation process optimization along with aluminium leaching in the process and comparison with full scale plant operation. *Water Sci Technol*, v. 63, p. 2788, 2011.
- HASHEMI, S., REZAEI, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. (2013). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. *Reac Kinet Mech Cat* 109, p.443-446.
- IP, A.W.M., BARFORD, J., P., E MCKAY, G. (2010). Biodegradation of reactive black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents. *J Chem Technol Biotechnol* 85, p.658-667.
- IRIARTE-VELASCO, U., AYASTUY, J.L., ZUDAIRE, L., SIERRA, I. (2014). *An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char*. *Chemical Engineering Journal*. 251, p.217-227.

LUZ, A. D. (2012) *Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos*. Florianópolis, 2012. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

METCALF & EDDY, Revisado por: Tchobanoglous, G, Stensel, HD, Burton, F. (2014) *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. 5ed. New York, NY: McGraw-Hill Education.

MORENO-PIRAJÁN J.C., GÓMEZ R. E GIRALDO L. (2010). Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials*, 3, p.452-466.

MURANAKA, C.T. (2010) *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010. Tese de doutorado.

MURILLO-ACEVEDO, Y.S., GIRALDO, L., E MORENO-PIRAJÁN, J.C. (2010). Characterization of the adsorption of 2,4-dinitrophenol from aqueous solution onto bovine bone char by immersion calorimetry. *Adsorption Science & Technology* 28, No.8/9.

NIGRI, E.M. (2016) *Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas.

RAMOS, R. L., UTRILLA, J. R., CASTILHO, N. A. M., POLO, M.S. (2010) Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chemical Engineering Journal*, 158, p.458-467.

REZAEE, A., RANGKOOY, H., JONIDI-JAFARI, A., KHAVANIN, A., JAFARI, A.J. (2014). High photocatalytic decomposition of the air pollutant formaldehyde using nano-ZnO on bone char. *Environ Chem Lett* 12, p. 353-357.

REZAEE, A., RANGKOOY, H., JONIDI-JAFARI, A., KHAVANIN, A. (2013). Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air. *Applied Surface Science*. 286, p.235-239.

REZAEE, A., RAMIN, M., NILI-AHMADABADI, A. (2011) Adsorption of Escherichia coli using bone char. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 15(1) p. 57-62.

REZAEE, A., GHANIZADEH, GH., BEHZADIYANNEJAD, GH., YAZDANBAKHS, A., SIYADAT, S.D. (2009). Adsorption of endotoxin from aqueous solution using bone char. *Bull Environ Contam Toxicol*, 82, p.732-737.

RIBEIRO, M. V. (2011). Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público, Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG.

ROCHA, S. D. F.; RIBEIRO, M.V.; VIANA, P.R.M.; MANSUR, M. B. (2011). Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar. (Org.). *Application of Adsorbents for Water Pollution*: Bentham Science Publishers Ltd., v. 14. <http://www.benthamscience.com/ebooks/forthcomingtitles.htm>.

ROJAS-MAYORGA, C.K., BONILLA-PETRICIOLET, A., AGUAYO-VILLARREAL, I.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MORENO-VIRGEN, M.R., TOVAR-GÓMEZ, R., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, p10-18.

SANTIAGO, V. M. J. (2010). *Pesquisas e implantação de tecnologias de ponta no tratamento e reúso de efluentes hídricos em refinarias*. In: VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre.

SZKLO A.S. Fundamentos do Refino de Petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro. 2005. 207p.

TOVAR-GÓMEZ, R., MORENO-VIRGEN, M.R., DENA-AGUILAR, J.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., BONILLA-PETRICIOLET, A., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). *Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach*. *Chemical Engineering Journal*, 228, p.1098-1109.

VON SPERLING, M. (2005). *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos - Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*; vol. 1. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 452p.

WILSON, J.A.; PULFORD, I.D.; THOMAS, S. (2003). Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 25, 51-56.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi gerar conhecimento científico e tecnológico para contribuir com o reuso de água na indústria do petróleo, investigando o carvão de ossos bovinos como adsorvente para a remoção de orgânicos refratários presentes na corrente de concentrado salino de processo de eletrodialise reversa da etapa avançada de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.

Para tal, podem-se elencar os objetivos específicos, quais sejam:

- ✓ Determinação da capacidade de adsorção do carvão de ossos bovinos para os contaminantes orgânicos refratários ainda presentes no efluente concentrado salino da etapa de eletrodialise reversa do tratamento avançado de efluentes de refinaria com vistas ao reuso da água no processo.
- ✓ Identificação dos modelos que descrevem mais apropriadamente o equilíbrio e a cinética de adsorção dos contaminantes orgânicos refratários do efluente por carvão de ossos bovinos.
- ✓ Desenvolvimento e proposição de metodologias para a regeneração do carvão de ossos bovinos empregado na remoção de contaminantes orgânicos, com vistas a futuras aplicações e escalonamento do processo.
- ✓ Determinação da capacidade do carvão de ossos bovinos para a remoção dos orgânicos do efluente por adsorção em leito fixo, em escala de bancada, em diferentes condições operacionais, avaliando este efeito.
- ✓ Modelagem das curvas de ruptura para os experimentos em sistema contínuo.
- ✓ Escalonamento do processo para realidade industrial, com base nos parâmetros obtidos em escala de bancada.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo é apresentada a revisão de literatura pertinente ao tema deste trabalho, para uma melhor contextualização acerca da necessidade de reuso da água, caracterização do efluente em estudo, bem como a proposição da remoção dos orgânicos refratários por carvão de ossos bovinos.

3.1. Água: recurso natural, escassez e contaminação.

A água é o pilar de sustentação de todas as formas de vida que se conhece, tal sua importância incondicional para a humanidade. No entanto, além da manutenção direta da vida, a água tem função primordial para o desenvolvimento sócio econômico mundial, devido à sua ampla utilização nas atividades domésticas, irrigação, agricultura, pesca, geração de energia, processos industriais, transporte, bem como em processos menos nobres, como diluição de efluentes (WWAP, 2016, POLLO, 2004). De fato, DI BERNARDO (2002) afirma que a água é um elemento fundamental em praticamente todos os setores industriais e é utilizada pela indústria em diversas aplicações (desde o resfriamento até a simples limpeza).

Segundo o Programa Mundial de Avaliação da Água das Nações Unidas, em seu relatório de 2016 (WWAP, 2016), o consumo de água doce aumentou globalmente em aproximadamente 1%, principalmente devido à crescente demanda dos países em desenvolvimento e esta elevada demanda criam um cenário de escassez de recursos hídricos, cada vez mais comum em diversas regiões (MEKONNEN e HOEKSTRA, 2016, SANCHES, 2008). Segundo MEKONNEN e HOEKSTRA, 2016, 4 bilhões de pessoas, ou seja, dois terços da população mundial enfrentam, pelo menos por um mês no ano, uma escassez severa de água, sendo quase metade habitantes da Índia ou da China. Todavia, mesmo em regiões onde os recursos hídricos sempre foram abundantes, constata-se uma preocupação com a disponibilidade em longo prazo, visto que os impactos ambientais nos meios hídricos já podem ser considerados problemas globais (PARANYCHIANAKIS *et al.*, 2015, FERNANDES, 2009), levando a uma deterioração de sua qualidade.

A água, portanto, vem sendo explorada de uma forma inadequada. Perante essa realidade o consumo requer uma reformulação, e o reuso deve ser considerado

(PARANYCHIANAKIS *et al.*, 2015, SANCHES, 2008). De fato, incentivadas por razões econômicas, incluindo o aumento do custo de captação e descarte da água, diversas empresas passaram a conduzir programas de gestão dos seus recursos hídricos, implementando projetos de reuso, redução de perdas e racionalização do uso, obtendo reduções expressivas do consumo de água e dos lançamentos de efluentes ao meio ambiente (WWAP, 2016, Souza *et al.*, 2016, Garcia *et al.*, 2013, DI BERNARDO; DI BERNARDO e CENTURIONE FILHO, 2002). Neste contexto, o reuso de água vem atuar sob dois aspectos essenciais: um é a diminuição da demanda, o que se dá concomitantemente à redução dos custos relativos a este consumo; e o outro é o menor volume de efluentes gerados e, portanto, descartados em corpos d'água (SANCHES, 2008) nos mais diversos setores produtivos. E, em termos de processos cuja demanda de água e a geração de efluentes são importantes, destaca-se o atual cenário brasileiro, em que a indústria do petróleo está em evidência. Desta forma, algumas empresas do setor investiram substancialmente no tratamento e polimento de seus efluentes pela nova demanda de água, gerada quando da ampliação das refinarias existentes e/ou construção de novas unidades (BECHELENI *et al.*, 2015, Wong, 2012, DIYA-UDDEEN *et al.*, 2011, SANTIAGO, 2010, ALVA-ARGÁEZ e SMITH, 2007).

Portanto, investigar e desenvolver processos para o tratamento de águas residuárias produzidas e efluentes, possibilitando o seu reuso, representa indiretamente um aproveitamento dos recursos financeiros disponibilizados para as atividades atualmente envolvidas no gerenciamento do uso da água (SILVA, 2010). A implantação de um programa de reutilização de efluentes líquidos, que possa ser aplicado à indústria do petróleo, se mostra viável tendo em vista: a conservação dos recursos hídricos naturais, a redução dos custos diretos e indiretos associados à geração dos efluentes e, principalmente, a minimização dos impactos ambientais provocados pelas atividades industriais deste setor (SANCHES, 2008).

3.2. A água e seu reciclo na cadeia produtiva da indústria do petróleo

A indústria petroquímica se iniciou há mais de 150 anos com a exploração comercial do primeiro poço no Texas, EUA, em 1859, e com a abertura da primeira refinaria para a produção de querosene dois anos depois. Ao longo do tempo, evoluiu para uma atividade

industrial de grande porte, com processos altamente sofisticados de prospecção, produção e refino (SOUZA, 2009). No Brasil, constitui um dos mais importantes setores industriais, sendo muito diversa e complexa (WIMMER, 2007).

Após ser extraído e passar por um tratamento primário, o petróleo segue para as refinarias, onde é processado, com o objetivo de se obter uma maior quantidade de derivados de alto valor comercial com o menor custo operacional possível (FERRAZ, 2011). Durante este processo, emissões industriais, i.e., efluentes gasosos, resíduos sólidos e efluentes líquidos são gerados.

Um dos setores mais relevantes no Brasil nos últimos anos, a indústria petroquímica, requer durante o processo de refino do petróleo, em média, 246 a 340 litros de água por dia por barril de óleo cru e gera uma quantidade de água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (ALVA-ARGÁEZ *et al.*, 2007; FICA-PIRAS, 2000). De fato, destaca-se o volume pronunciado de águas residuárias, uma vez que os processos envolvidos utilizam grandes quantidades de água nas suas etapas de refino e purificação. Esta água representa a maior fonte de efluente das empresas envolvidas no setor de petróleo e gás (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009 *apud* SILVA, 2010) e, nos Estados Unidos, o gerenciamento e o tratamento da água produzida representam um custo anual estimado em cerca de 18 bilhões de dólares (SINGH, 2010 *apud* SILVA, 2010). Devido à essa grande demanda, o reuso pode reduzir significativamente os custos de processamento em refinarias. Entretanto, é necessário que essas indústrias implantem um sistema de gestão da água que abranja a racionalização no uso quanto a escolha do melhor processo de tratamento (MACHADO, 2008).

Segundo GAZZANEO e SECKLER (2013), em muitas refinarias, toda a água resultante do processo é misturada, compondo uma única corrente que é direcionada para tratamento. O tratamento reduz drasticamente a quantidade de contaminantes presentes na água, principalmente uma elevada quantidade de óleos. Ao fim de todas as etapas de tratamento, o efluente aquoso está apto para ser lançado no corpo receptor.

O tratamento de efluentes, em geral, envolve as etapas denominadas tratamento preliminar (1), primário (2), secundário (3) e/ou terciário (4). O tratamento preliminar consiste na remoção de sólidos grosseiros enquanto no tratamento primário processos

físicos são empregados para a remoção de sólidos em suspensão ou líquidos imiscíveis. O tratamento secundário ocorre responsável pela eliminação da matéria orgânica solúvel biodegradável. Já no tratamento terciário (ou avançado), é conduzido o polimento do efluente intermediário para a remoção de contaminantes específicos, refratários ou menores, que não foram removidos pelas etapas anteriores (METCALF&EDDY, 2014, VON SPERLING, 2014, BRAGA *et al.*, 2005). Em outras palavras, se etapas adicionais de tratamento (tratamento terciário/avançado) forem implementadas, é possível tornar a água contaminada do efluente pura o suficiente para ser reutilizada em algum processo da refinaria, reduzindo a demanda por captação de água.

Entretanto, se, por um lado, a necessidade de reuso traz o benefício de minimizar a captação de água nova e implementar um processo produtivo “mais limpo” e economicamente viável na indústria do petróleo, por outro, a reutilização deste efluente traz um enriquecimento salino à água na medida em que ela (re)circula no processo. De fato, pelas suas propriedades físico-químicas (que a tornam o “solvente universal”), grande parte dos contaminantes tende a se solubilizar e ficar dissolvida no meio aquoso. Este fato, associado às baixas dimensões das espécies iônicas dissociadas ($<1\mu\text{m}$), faz com que o polimento deste efluente seja mais sofisticado, além de trazer uma contribuição substancial para a força iônica do meio. Neste sentido, técnicas físico-químicas de tratamento são necessárias para polir o efluente tratado (tratamento avançado).

As técnicas de separação por membranas vêm se destacando como uma das alternativas preferidas para o tratamento terciário de efluentes, sendo capazes de fornecer água potável sem muitas limitações ou problemas como os apresentados por outros métodos (WONG, 2012, MEENAKSHI E MAHESHWRI, 2006, *apud* RIBEIRO, 2011, RAVANCHI *et al.*, 2009). RIBEIRO (2011) destaca que, “antigamente, a tecnologia de separação por membranas para tratamento da água não era considerada economicamente interessante quando comparada com outros métodos. Entretanto, atualmente, em função de padrões de qualidade da água mais restritivos, do aumento da geração de efluentes e das limitações dos outros métodos de tratamento, os processos de separação por membranas voltaram a ser avaliados” dentre os quais a eletrodialise reversa pode ser elencada.

No processo de eletrodialise, uma diferença de potencial elétrico é usada como força propulsora para a separação de compostos iônicos através de membranas seletivas

semipermeáveis, causando a passagem de uma corrente elétrica no meio hídrico. Os cátions migram para o eletrodo negativo e os ânions para o positivo. A alternância entre as membranas seletivas (para cátions e para ânions) promove a separação das correntes de permeado (água tratada) e de concentrado (efluente concentrado salino) (METCALF & EDDY, 2014, CAVALCANTI, 2016). Um estágio avançado da eletrodialise é a eletrodialise reversa (EDR), onde é possível reverter o campo elétrico propiciando a limpeza das membranas. (CAVALCANTI, 2016). Na Figura 3.1 é apresentada uma ilustração esquemática de um aparato de eletrodialise.

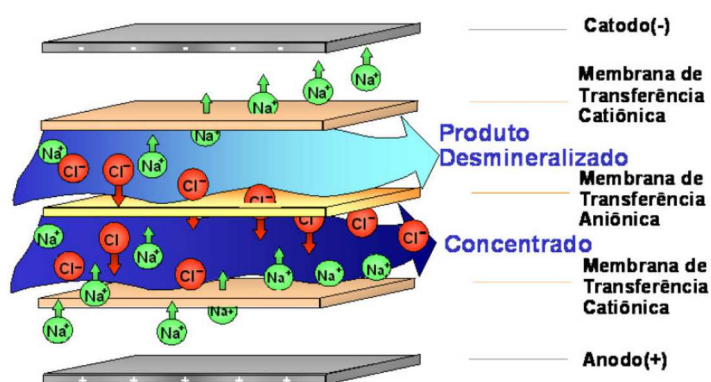


Figura 3.1 – Estrutura de um módulo de membranas usado na eletrodialise. (MACHADO 2008 *apud* GONTIJO, 2014)

Contudo, à medida que a remoção dos contaminantes dissolvidos acontece gerando uma água de qualidade superior, um novo efluente desta etapa de tratamento é obtido, ainda mais enriquecido em sais dissolvidos.

De acordo com BECHELENI *et al.* (2015), a disposição no solo e evaporação solar seriam opções para a destinação de tais concentrados. Entretanto, dependendo da composição química do concentrado salino e padrões ambientais cada vez mais restritivos a disposição adequada pode representar elevados custos e poderá não ser permitida em um futuro próximo.

Frente à complexidade de dispor concentrados salinos de composição mais complexa e elevar a recuperação da água a cristalização evaporativa vem sendo investigada na indústria e encontra-se em avaliação em escala piloto, como mostra a Figura 3.2, que

apresenta o fluxograma da Estação de Tratamento de Despejos Industriais (EDTI) na refinaria geradora do efluente estudado neste trabalho.

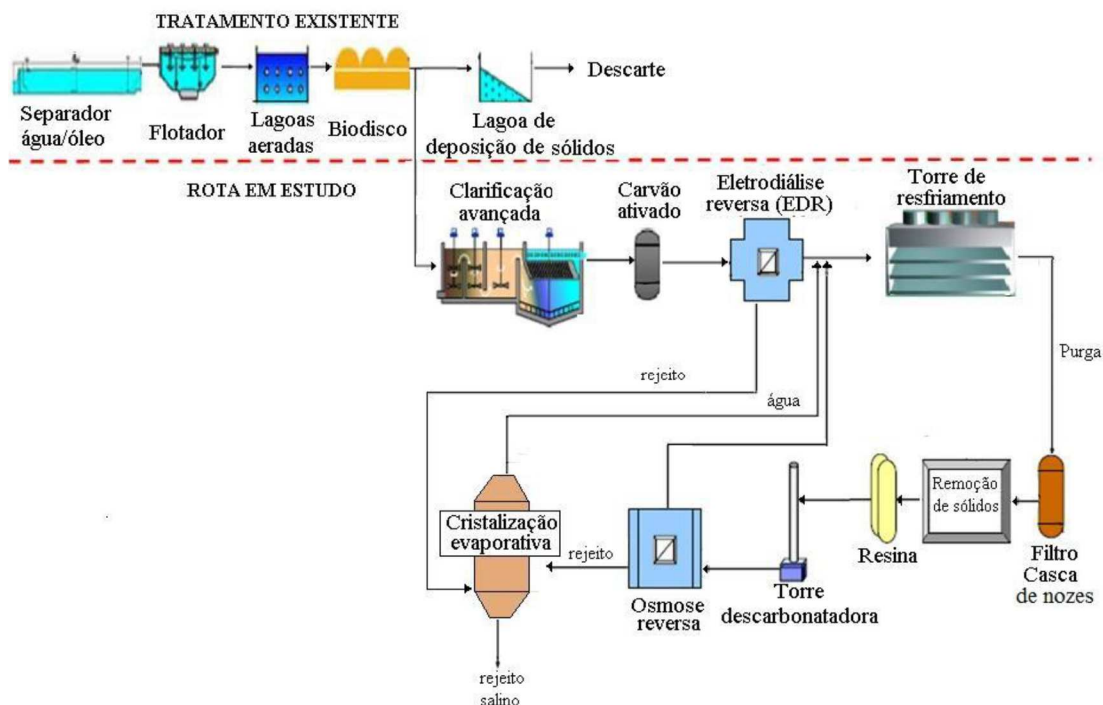


Figura 3.2 – Fluxograma para o tratamento existente e para a rota em avaliação na refinaria geradora do efluente analisado neste trabalho. (SANTIAGO, 2010; BECHELENI, 2015).

As etapas existentes para o tratamento são (i) separação água e óleo, (ii) flotação, (iii) aeração, (iv) sistema de biodiscos, e (v) lagoa de polimento. As demais etapas apresentadas na Figura 3.2 (unidades de clarificação, carvão ativado, eletrodialise reversa e) estão sendo avaliadas em escala piloto com vistas a aumentar e otimizar a recuperação da água no processo. Ressalta-se, contudo que, os filtros de carvão estão atualmente desativados pelo alto custo associado ao carvão convencional, que apresentou limitações na etapa de regeneração e uma baixa eficiência de remoção de contaminantes. O efluente em avaliação neste trabalho é o concentrado salino produzido na unidade de eletrodialise reversa (C-EDR), corrente de alimentação da unidade de cristalização.

Todavia, sabe-se que a presença de impurezas em geral, inorgânicas ou orgânicas, pode comprometer a eficiência da cristalização. Em estudo utilizando a cristalização

evaporativa para recuperação da água, BECHELENI et. al (2015) observaram que os orgânicos presentes no concentrado da EDR se concentraram nos sólidos, conferindo aos mesmos um caráter oleoso, além de significar uma contaminação adicional. Uma alternativa à cristalização evaporativa, a cristalização eutética por congelamento (EFC) também foi avaliada por BECHELENI et. al. (2015). Um aumento do tamanho médio dos cristais, tanto de gelo quanto de sal (sulfato de sódio deca-hidratado), foi observado ao investigar o efeito da contaminação por fenol em solução sintética contendo 0,22% p/v de fenol e 3,8% p/v de Na₂SO₄

A remoção de orgânicos residuais advindos dos processos de tratamentos anteriores poderia ser um ganho interessante do ponto de vista do processo. De fato, Souza *et al.* (2016) estudaram a remoção dos orgânicos recalcitrantes de efluente de outra refinaria após tratamento biológico e anteriormente à osmose inversa, por processos oxidativos avançados (POA). Comparativamente à ozonização e à irradiação ultravioleta-visível (UV), dois processos combinados, UV/O₃ e UV/H₂O₂, apresentaram remoção alta de orgânicos, com eficiência máxima de 95% para UV/O₃. Os processos utilizando UV/H₂O₂ promoveram remoção de 62 a 74% após 60 minutos. No entanto, há que se considerar o custo referente à demanda energética para os processos. Ademais, o aproveitamento da infraestrutura já existente na refinaria, porém subutilizada, tais como os filtros de carvão, poderia ser uma alternativa viável economicamente.

3.2.1. O efluente concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) e seus contaminantes orgânicos

A caracterização do efluente real concentrado salino da etapa de eletrodialise reversa de uma refinaria de petróleo (C-EDR), similar ao utilizado no presente estudo, foi realizada por BECHELENI *et al.* (2015), e foram elencados os compostos presentes no C-EDR, dentre os quais, os contaminantes orgânicos refratários (GAZZANEO e SECKLER, 2013), conforme apresentado na Tabela 3.1.

Segundo o estudo, o efluente é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, composta principalmente por hidrocarbonetos lineares de 10 a 20 carbonos na cadeia principal, em alguns casos com ramificações, mas sem grupos funcionais.

Tabela 3.1 – Caracterização típica para a corrente de concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) de uma refinaria de petróleo (adaptado de BECHELENI *et al.*, 2015)

Parâmetros	Concentração média * (mg.L ⁻¹)
Ba ²⁺	0,9
Carbonato (como CaCO ₃)	375,1
Ca ²⁺	254,7
Cl ⁻	1.383,1
Sr ²⁺	5,5
PO ₄ ²⁻	23,9
Mg ²⁺	82,3
N como NH ₃	35,7
NO ⁻³	56,1
K ⁺	39,8
SiO ₂	17,8
Na ⁺	1.003,8
SO ₄ ²⁻	646,1
COD (carbono orgânico dissolvido)	44,1
CI (carbono inorgânico)	28,8
NT (nitrogênio total)	134,7
SDT (sólidos dissolvidos totais)	2.358,5
pH	7,8
Condutividade elétrica (mS/cm)	4,8
Orgânicos refratários**	5-2-metilpropil nonano; hexadecano, heptadecano,
HC de cadeia longa	1,3-bis(1,1-dimetil)etil benzeno, 2,4-
Compostos benzênicos e fenólicos	bis(1,1-dimetil)etil fenol

* média dos 3 lotes do trabalho de Becheleni *et al.* (2015);

** mais de 100 orgânicos identificados

Dois compostos aromáticos, um benzênico e outro fenólico, foram exceções e se fizeram consideravelmente presentes. Outros compostos mais complexos estavam presentes em pequenas quantidades. Dessa maneira, os autores concluíram que a mistura poderia ser representada por cinco componentes predominantes, sendo três alcanos lineares (nonano, 5-(2-metilpropil); hexadecano, heptadecano), um benzênico (benzeno, 1,3-bis (1,1-dimetiletil)) e um fenólico (fenol, 2,4-bis(1,1-dimetiletil)).

Os compostos fenólicos são considerados contaminantes prioritários, são corrosivos, tóxicos e cancerígenos, apresentando periculosidade mesmo em baixas concentrações, além de conferir odor e sabor desagradáveis quando presentes nos corpos d'água. Eles têm sido incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos, que os coloca ocupando o 11º lugar entre 126 contaminantes (FERRAZ, 2011). Por exemplo, para o pentaclorofenol, o limite estabelecido pela Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde é de $9\mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). Já a Resolução 430/2011 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam as condições de $0,5\text{mg.L}^{-1}$ de fenóis totais (BRASIL, 2011).

O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX (benzeno, tolueno e xileno), devido à sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa. A Resolução 430/2011 do CONAMA define que qualquer efluente somente poderá ser lançado, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeça as condições de concentração máxima de $1,2\text{mg.L}^{-1}$ de benzeno (BRASIL, 2011).

Portanto, estes orgânicos residuais presentes no concentrado salino de processos de tratamento por membranas de efluentes de refinaria de petróleo imprimem preocupação tanto do ponto de vista de processo (comprometendo, por exemplo, a eficiência de etapas subsequentes de tratamento, como a cristalização) (BECHELINI, 2015), quanto do ponto de vista de toxicidade, e o estudo de formas para sua remoção traria os dois ganhos importantes para o setor.

A adsorção é uma alternativa largamente empregada para reduzir quantidades residuais de contaminantes inertes ao tratamento biológico dos efluentes hídricos industriais (BENITO-ALCÁZAR *et al.*, 2010, MURANAKA, 2010). De fato, segundo AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005 *apud* BORBA, 2006, a adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes e por esta razão foi escolhida para ser avaliada neste trabalho.

3.3. Fundamentos do processo de adsorção

3.3.1 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária que implica na transferência de massa de um constituinte de um fluido à superfície de uma fase sólida. Ela é caracterizada por um desbalanceamento de forças, causado pela aproximação do sistema sólido-fluido e ocorre devido à tendência do sólido em atrair e reter em sua superfície moléculas ou íons ou átomos. Ao processo inverso, dá-se o nome de dessorção. A fase fluida pode ser um gás ou um líquido. O sólido utilizado no processo de adsorção é chamado de adsorvente e as substâncias adsorvidas, adsorvatos, como ilustrado na Figura 3.3. (COULSON *et al.*, 2002; SILVA, 2010, WORCH, 2012, NASCIMENTO, *et al.*, 2014, LESSA, 2014).

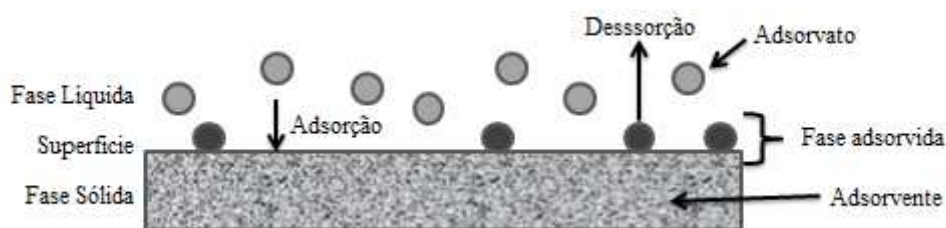


Figura 3.3 - Nomenclatura básica do processo de adsorção (Fonte: WORCH, 2012).

A maioria dos adsorventes usados na indústria possuem elevadas áreas superficiais específicas (geralmente maiores que $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e são altamente porosos ou compostos por partículas muito finas (ROUQUEROL, *et al* 2014). O principal mecanismo pelo qual as espécies são transportadas para a interface é a difusão (MCCABE *et al.*, 1991; BANDEIRA, 2007).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO,1998).

Para que a adsorção se realize o soluto contido na fase fluida tem que ter contato com adsorvente ou seus pontos (sítios) ativos, podendo haver uma maior ou menor resistência ao transporte de massa. Se não houvesse resistência, o equilíbrio entre as duas fases ocorreria instantaneamente. Pode-se considerar as seguintes etapas do processo: difusão do soluto no seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão externa ou no filme), difusão da superfície da partícula até os pontos ativos (difusão interna) e difusão nos sítios ativos (MORAIS, 1996).

A maior parte dos adsorventes são materiais porosos e a adsorção acontece fundamentalmente no interior das partículas sobre as paredes dos poros em pontos específicos. Considerando que os poros são geralmente muito pequenos, a área de superfície interna é várias ordens de magnitude superior a área externa e pode alcançar valores tão elevados como $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (MCCABE *et al.*, 1991).

No tratamento de líquidos a adsorção é utilizada para a separação de substâncias, orgânicas e/ou inorgânicas, em baixas concentrações, e pode ser aplicada para a recuperação de um ou mais componentes ou remover componentes oriundos de efluentes industriais que são nocivos à natureza e à saúde humana (COULSON *et al.*, 2002).

As vantagens desta técnica se dão, pois além de ser um processo simples de operar, não requer custos elevados, devido à baixa (ou a não) necessidade de energia e a possibilidade da regeneração do adsorvente (INCE e APIKYAN, 2000). O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação. As indústrias químicas e de óleo

utilizam amplamente a adsorção na purificação de águas residuárias e desidratação de gases (HINES e MADDOX, 1985).

3.3.2 Classificação quanto à natureza das forças e à especificidade da adsorção

De acordo com a natureza das forças que unem as moléculas do meio fluido e as do meio sólido, pode-se classificar o fenômeno de adsorção em duas diferentes classes de interação: física ou química (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SCHMAL, 2010; ATKINS e PAULA, 2008), sendo que em algumas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (GUELFY, 2007).

A adsorção física, adsorção de “van der Waals” ou ainda fisissorção ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície sólida, são maiores que as forças de atração das moléculas do fluido entre si. As moléculas do fluido se aderem à superfície do adsorvente sólido e se estabelece um equilíbrio entre o fluido que se adsorve e o que permanece na fase fluida. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão através da estrutura porosa. A fisissorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas. (DROGUETT, 1983).

Em outras palavras, na adsorção física não ocorre transferência de elétrons entre as fases, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente é uma interação relativamente fraca, atribuindo-se às forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas fracas. Normalmente, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas e, segundo RUTHVEN (1984) é exotérmica, o que pode ser provado pela termodinâmica. De fato, quando a molécula está livre no meio, possui movimento de rotação, vibração e translação. Entretanto, quando adsorvida, a molécula prende-se ao sólido de modo que seu movimento de translação seja limitado a somente o movimento da molécula sobre o sólido, perdendo também liberdade de rotação, diminuindo assim o grau de desordem do meio (entropia), como mostra a Inequação 1.

$$\Delta S < 0 \quad (1)$$

De acordo com a Termodinâmica, para um processo ser espontâneo, a variação da energia livre de Gibbs, entre os estados inicial e final, deve ser menor que zero, Inequação 2.

$$\Delta G < 0 \quad (2)$$

A energia livre de Gibbs é definida pela Equação 3.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3)$$

Para a Inequação 2 ser verdadeira, é necessário que a variação da entalpia seja negativa (Inequação 4) e maior, em módulo, que $T \cdot \Delta S$ (RUTHVEN, 1984).

$$\Delta H < 0 \quad (4)$$

Em contrapartida, processos endotérmicos ($\Delta H > 0$) também são reportados na literatura, possíveis por efeitos de compensação (desordem de estruturas solvatadas, por exemplo, na superfície do adsorvente), responsáveis pelo aumento da entropia (neste caso, $\Delta S > 0$). WANG e ZHU (2006) realizaram estudos termodinâmicos para a adsorção de corante violeta cristal em carvão ativo, e obtiveram entalpia e entropia positiva, e energia livre de Gibbs negativa, o que foi explicado pelo fato de a influência da temperatura sobre quantidades adsorvidas ser grande em corantes com moléculas maiores. PEREIRA *et al.*, (2003) citam que altas temperaturas possivelmente aumentam de maneira significativa a mobilidade dos grandes íons formados pela hidrólise do corante, facilitando o acesso à superfície e aos poros do carvão. QADA *et al.* (2006) também observaram que o aumento da temperatura promoveu maior adsorção de corantes em carvão nos seus estudos. Segundo SRIVASTAVA (1989), isso reforça a etapa de difusão como a etapa limitante da adsorção, uma vez que o aumento da temperatura aumentaria a taxa de difusão, melhorando, portanto, a capacidade adsortiva e a velocidade do processo nestes casos.

Na adsorção física, podem ser formadas camadas mononucleares sobrepostas, diminuindo a força de adsorção na medida em que o número de camadas aumenta. Ademais, a fisissorção ocorre em toda superfície do adsorvente, sendo caracterizada como não localizada (PEREIRA,2008).

Já na adsorção química, ocorre o compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, localizando-se as ligações químicas nos centros ativos. Portanto, as substâncias não são livres para se moverem na superfície ou interface. Essa adsorção também pode ser chamada de adsorção ativada ou quimissorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SCHMAL, 2010; ATKINS e PAULA, 2008; MORAIS, 1996). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica (DROGUETT, 1983) e em muitos casos, irreversível, o que dificulta a separação do adsorvato do adsorvente. Em outras palavras, a quimissorção envolve a formação de ligação covalente, ou ainda formação de par iônico, havendo troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente. O resultado da quimissorção é uma nova ligação química, bem mais forte que o caso da fisissorção (forças de van der Waals) (LUCAS, 2013), como apresentado na Tabela 3.2 e por essa razão, a adsorção física é a única que permite uma operação contínua em etapas com regeneração do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

Tabela 3.2 – Calores de adsorção típicos para as diferentes forças envolvidas na formação de ligações químicas (STACHIW, 2008).

Força envolvida	Calores de Reação (KJ.mol ⁻¹)
Iônica	~1000
Metálica	~300
Covalente	~200
Ligação de Hidrogênio	~50
Van der Waals	~20

Diferentemente da adsorção física, a quimissorção ocorre em altas temperaturas, é altamente específica e localizada, já que pode ocorrer apenas nos sítios ativos ((NASCIMENTO *et al.*, 2014; ATKINS e PAULA, 2008; PEREIRA, 2008). Neste processo, uma única camada molecular adsorvida é formada (monocamada) e as forças de adsorção diminuem à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta. A Tabela 3.3 apresenta as principais diferenças entre a quimissorção e a fisissorção.

Entretanto, uma abordagem preferida atualmente classifica o fenômeno de adsorção como específico ou não específico. A adsorção específica, em geral ligada à adsorção química, é a adsorção de íons por meio de ligações covalentes, estáveis e que envolvem alta energia

entre os grupos funcionais do adsorvente e as espécies em solução, caracterizando um processo menos reversível, denominado “complexo de esfera interna” (SPOSITO, 1989 *apud* MOUTA, 2007). Quando a interação entre os íons e as superfícies dos adsorventes é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (van der Waals), caracterizando a adsorção não específica. A adsorção não específica pode ainda ser conhecida como troca iônica, é um fenômeno de superfície e se caracteriza por reações rápidas, reversíveis e relativamente fracas, pois ocorre na interação de um íon ao sofrer influência de uma superfície dotada de uma carga elétrica superficial de orientação contrária à sua, processo conhecido como “complexo de esfera externa” (BELINE, 2009; SPOSITO, 1989 *apud* MOUTA, 2007).

Tabela 3.3 - Comparação das principais características da quimissorção e a fisissorção (Adaptados de MORAIS,1996; de RUTHVEN, 1984; de STACHIW, 2008 e de WANG *et al.*, 2010)

	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de forças	Forças de Van der Waals e eletrostáticas fracas	Forças comparáveis a ligações químicas (compartilhamento de elétrons)
ΔH	10 a 40 kJ.mol ⁻¹	80 a 450 kJ.mol ⁻¹
Ativação	Desnecessária, é rápida e reversível	Necessária, e pode ser irreversível
Transferência de elétrons	Não há, mas pode ocorrer polarização do adsorvato	Há, levando à formação de ligação química
Número de camadas	Mono ou Multicamadas	Monocamada
Superfície disponível	Toda (não específica)	Centros ativados (especificidade alta)
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Faixa de temperatura	Baixa	Geralmente alta

Em resumo, na adsorção, o soluto adsorvido ou adsorvato, não se dissolve no sólido, mas se ancora sobre sua superfície ou nos poros do mesmo. Para completar a separação, o constituinte adsorvido deve ser separado do sólido. Portanto, em geral, o processo de adsorção é reversível, de maneira que é possível eliminar com facilidade o soluto do sólido e esta reversibilidade está associada ao caráter não-específico da adsorção. No equilíbrio, o soluto adsorvido apresenta uma pressão parcial igual à da fase fluida em contato, e por meio de uma simples mudança de pressão ou temperatura de operação é possível eliminar o soluto do sólido. Se vários constituintes se adsorvem em distintas proporções, é possível separá-los em componentes relativamente puros (FOUST *et al.*, 1982).

Entretanto, é possível também haver a imobilização praticamente definitiva do adsorvato pelo adsorvente, o que acontece quando a adsorção se dá de maneira específica. Nestes casos, há que se avaliar a viabilidade do processo, tanto em termos de não possibilidade de regeneração do adsorvente, quanto em termos de geração de um resíduo sólido contaminado (demandando adequada disposição final).

3.3.3. Fatores intervenientes na adsorção

Vários fatores internos e externos interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se: a área superficial do adsorvente, o tamanho dos poros, a temperatura, o pH, a velocidade de agitação e as características físico-químicas do adsorvente e do adsorvato (RUTHVEN, 1984 *apud* LUZ, 2012; TREYBAL, 1968).

A área superficial do adsorvente é um parâmetro importante para determinar a eficiência de adsorção, sendo que uma grande área superficial específica é desejável por aumentar a capacidade adsorvativa. De fato, segundo WORCH (2012), tanto em sistemas em batelada ou em sistemas contínuos, para aplicações na engenharia, é recomendável que a área superficial do adsorvente esteja compreendida na faixa de 100 a 1000 m².g⁻¹ de adsorvente. Entretanto, uma grande área superficial interna em volume limitado inevitavelmente está relacionada com muitos poros de tamanho reduzido.

A rede porosa de um material pode ser dividida em macro, meso e microporos. Os macroporos apresentam diâmetros maiores que 50nm, os mesoporos diâmetros entre 2 e

50 nm e os microporos menores que 2nm (THOMMES *et al.*, 2015, IUPAC, 1982). A distribuição de tamanhos e o tamanho dos microporos determinam a capacidade das moléculas de soluto de acessá-los (LUZ, 2012; RODRIGUES, 2004).

Como dito anteriormente, as reações de adsorção, em sua maioria, são exotérmicas e o aumento da temperatura usualmente diminui a capacidade de adsorção. Entretanto, alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação e, portanto, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção (LUZ, 2012; TREYBAL, 1968). Segundo LUZ (2012) “o pH da solução em que se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidroxilas podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é fortemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção”. O pH altera a carga superficial das partículas e, portanto, pode alterar as forças de atração entre solutos e superfície do adsorvente.

A velocidade de agitação é outra condição importante na adsorção, pois melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão homogênea de partículas, porque a espessura da camada limite diminui e a taxa de transferência de massa aumenta (LUZ, 2012).

As características físico-químicas de adsorventes e do adsorvato, como a solubilidade, influenciam principalmente a taxa e a capacidade de adsorção. O aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente. Grupos polares geralmente dificultam a adsorção de solutos altamente hidrofílicos em carvão devido à sua alta afinidade com a água (FOUST *et al.*, 1982; LUZ, 2012).

Além dos fatores citados acima, a cinética de adsorção, que descreve a velocidade de remoção do soluto, também deve ser levada em conta, pois, é dependente das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do sistema experimental.

O mecanismo de adsorção envolvendo adsorventes porosos envolve as seguintes etapas (NASCIMENTO, 2014; RUTHVEN, 1984 *apud* LUZ, 2012; McCABE *et al.*, 2004):

- a) Difusão das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- b) Adsorção das moléculas do adsorvato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- c) Difusão das moléculas do adsorvato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- d) Adsorção no interior da partícula.

A primeira etapa pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação, sendo que, um aumento da concentração do adsorvato pode acelerar a difusão do adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa depende da natureza das moléculas do adsorvato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOUZA, 2009; SUN e XIANGING, 1997 *apud* LUZ, 2012).

3.4 Adsorção em batelada e adsorção em sistema contínuo

O processo de adsorção pode ser realizado em batelada ou em sistemas contínuos. Experimentos em batelada são recomendados para uma avaliação preliminar do efeito dos parâmetros operacionais, tais como pH, temperatura, tempo de contato e concentração inicial, uma vez que consomem menores quantidades de reagentes comparativamente a experimentos em fluxo contínuo. Além disso, os dados de equilíbrio podem ser ajustados a modelos de isotermas disponíveis na literatura, como os modelos de Langmuir, Freundlich, Brunauer Emmet e Teller (BET), entre outros (vide capítulo 4). Com as isotermas, a capacidade de adsorção pode ser determinada e, conseqüentemente, a efetividade do sistema adsorvente-adsorvato pode ser avaliada (BHARATHI, 2013). Porém, o processo de adsorção em batelada é restrito ao tratamento de pequenos volumes de efluente, pois, para grandes volumes, causa um aumento demasiado nos custos de implementação. Para aplicações em larga escala, as colunas de adsorção de leito fixo, que operam em sistema contínuo, são mais apropriadas (NASCIMENTO, 2014). Os dados experimentais em batelada nem sempre podem ser usados para descrever o comportamento da adsorção em sistema contínuo, uma vez que geralmente o tempo de

contato entre o adsorvente e o adsorvato na coluna de adsorção não é suficiente para alcançar o equilíbrio, como acontece nos processos em batelada (UDDIN, 2009)

Em processos de adsorção em sistema contínuo, a solução com o adsorvato flui através do leito fixo de adsorvente no interior da coluna de adsorção (KUNDU e GUPTA, 2005). Para o dimensionamento do equipamento e escalonamento para dimensões industriais é imprescindível a determinação da curva de ruptura (*breakthrough*) para o sistema de interesse, pois esta descreve a dinâmica do processo, conforme detalhado no Capítulo 6 desta tese. A curva de ruptura para um sistema industrial pode ser determinada diretamente por experimentos ou indiretamente por modelagem matemática (XU, 2013).

Uma revisão detalhada com a teoria e os aspectos técnicos acerca da adsorção em batelada e em contínuo será apresentada oportunamente, nos capítulos 4 e 6, respectivamente.

3.5. Adsorventes

A escolha dos adsorventes é fundamental para que se obtenha o resultado desejado com a adsorção. Os sólidos devem ter, entre outras características, boa resistência mecânica para suportar o manuseio e vibração, uma grande área de superfície interna e essa área deve ser acessível através de poros de dimensões suficientes para admitir que moléculas sejam adsorvidas. De fato, ZIELINSKI e KETTLE (2013) mencionam que área superficial e porosidade são propriedades fundamentais em sólidos utilizados como adsorventes, podendo influenciar sobremaneira o desempenho dos materiais empregados. DO (1998) ressalta que um bom adsorvente deve ter tanto uma boa capacidade adsortiva quanto uma boa cinética, e isto é possível se duas condições são satisfeitas, além, claro, da afinidade com o soluto: (i) área superficial ou um volume de microporos relativamente altos (o que se consegue com tamanhos de poros pequenos e uma porosidade razoável – combinação de microporos e macroporos) e (ii) uma rede de poros relativamente larga, para garantir o transporte de moléculas para o interior do sólido. Além disso, o adsorvente deve ser de fácil regeneração e não deve envelhecer rapidamente, ou seja, não pode perder facilmente sua capacidade de adsorção após reciclagens contínuas. Deve ser seletivo quanto à capacidade de adsorver solutos específicos e, em consequência disso, é necessário considerar a natureza química do sólido para assegurar uma operação satisfatória. Os adsorventes sólidos mais comumente empregados são: alumina, carvão

ativado, carvão de osso, argilas, sílica gel e polímeros sintéticos (COULSON *et al.*, 2002; FOUST *et al.*, 1982; TREYBAL, 1968). De fato, segundo SANTOS (2007), vários materiais têm sido utilizados para a adsorção de compostos orgânicos e metais pesados em água, podendo ser empregados também no tratamento de efluentes industriais que apresentam altas e baixas concentrações destes contaminantes.

O carvão ativado é um material poroso, de origem natural, que possui grande área superficial interna (500 a 1.500 m².g⁻¹) desenvolvido durante a ativação por técnicas de oxidação controlada (IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2014, MORIKAWA, 1990). Na avaliação de carvões ativados usados como adsorventes, há um ganho em termos de presença de poros comparativamente ao carvão sem ativação.

Todos os materiais que possuem alto percentual de carbono fixo podem ser ativados. As matérias-primas mais comuns utilizadas nos processos modernos são: madeiras, nó de pinho, eucalipto, casca de coco, casca de dendê, babaçu, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, algas e ossos de animais (RINCO'N-SILVA *et al.*, 2016, BERTONI *et al.*, 2015, HANBALI *et al.*, 2014, KAPUR e MONDAL, 2013, AHMAD *et al.*, 2011, GOEL *et al.*, 2011, BHATNAGAR *et al.*, 2010, EL-HALWANY, 2010, SANTOS *et al.*, 2007, KANNAN *et al.*, 2012, PERINI *et al.*, 2012, KUMAR e AHMAD, 2011, CLARK, 2010, CRINI e BADOT, 2008, BRANDÃO, 2006, MALL *et al.*, 2006, SUN e YANG, 2003, YAN *et al.*, 2001, AL-QODAH, 2000, HO e MCKAY, 2000, HO e MCKAY, 1999, HO e MCKAY, 1998, GOLIN, 1993, SRIVASTAVA *et al.*, 1989). O carvão ativado convencional tem sido um dos adsorventes mais empregados, principalmente por apresentar grande capacidade de adsorção. Possui, contudo, um elevado custo de produção (TOR, 2006), abrindo espaço para novas pesquisas, como o uso de adsorventes alternativos, dentre os quais se insere o carvão de ossos bovinos (EL-REFAEY, MAHMOUD E SALEH, 2015, ROCHA *et al.*, 2011, SANTOS *et al.*, 2007).

3.6. Carvão de ossos bovinos

3.6.1. Carvão de ossos bovinos – usos comuns, produção e composição

O carvão de ossos bovinos é um material carbonoso que possui de 70 a 75% de fosfato de cálcio (CHOY e MCKAY, 2005; RIBEIRO, 2011; ZHU *et al.*, 2011), sendo conhecido

também por outras denominações, tais como carvão negro ou pigmento preto. O número de identificação CAS (Chemical Abstract) para o carvão de osso é 98615-67-9 (RIBEIRO, 2011). Seu custo aproximado varia conforme a granulometria utilizada, mas para as dimensões empregadas neste trabalho o custo do carvão é de aproximadamente R\$8,50/kg.

Ossos mais duros, tais como o fêmur do boi, são geralmente utilizados na produção do carvão de ossos, mas existem outras fontes que são utilizadas, até mesmo espinha de peixe (BRUNSON & SABATINI, 2009). O processo produtivo consiste na coleta, secagem, limpeza, trituração e pirólise. O termo calcinação é muitas vezes usado, pois os fornos não são fechados e um certo grau de calcinação ocorre, ou seja, o osso é processado em alta temperatura e em suprimento limitado de oxigênio do ar atmosférico. A calcinação é conduzida em atmosfera com concentração limitada de oxigênio, em geral em temperaturas de 500 a 800°C (NIGRI, 2016, BRUNSON e SABATINI, 2014, HASHEMI *et al.* 2013, REZAEI *et al.* 2011, RIBEIRO, 2011, REZAEI *et al.* 2009). A quantidade de oxigênio é um parâmetro importante no controle de qualidade do produto final e a origem do osso afeta a estrutura porosa e a resistência mecânica final do produto. O carvão de ossos bovinos avaliado neste trabalho é produzido por calcinação em forno, à temperatura de 700 a 750°C, por 8 horas, no mínimo, pela empresa Bonechar Carvão Ativado, localizada em Maringá-PR (MEIRA, 2011; RIBEIRO, 2011).

.Segundo RIBEIRO (2011), o carvão de osso produzido apresenta apenas cerca de 10% em massa de carbono e esta característica o distingue dos demais tipos de carvão ativado convencional, que são majoritariamente constituídos por carbono. Aproximadamente 70 a 75% do carvão de osso é fosfato de cálcio que se apresenta no carvão como hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), o principal constituinte dos ossos de animais (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015), além de pequenas quantidades de calcita (CaCO_3) formada devido à presença de CO_2 no forno durante o processo de produção. O carbonato presente confere características alcalinas e de tampão ao carvão de osso, o pode ser interessante em tratamento de efluentes ácidos. O carvão de ossos bovinos é um adsorvente mesoporoso, de acordo com a classificação da IUPAC, com diâmetro médio de poros de aproximadamente 8nm (ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015). Tovar-Gómez *et al.* (2013), utilizou em seus estudos carvões de ossos bovinos disponibilizados por dois fabricantes

diferentes: Carbones Mexicanos (México) e Brimac Carbon Services (Uninited-Kingdon), os quais apresentavam área superficial de 104 m²/g e 129 m²/g, respectivamente. O estudos de RIBEIRO (2011) utilizando o carvão de osso fabricado pela empresa brasileira Bonechar reporta área superficial específica em torno de 119m²/g e o de NIGRI (2016), em torno de 139m²/g.

Posteriormente à produção, o carvão de osso, similarmente ao carvão convencional, é classificado por tamanho e comercializado em dois tamanhos distintos: granular (GAC) e fino, ou pulverizado (PAC) (RIBEIRO, 2011). O PAC é geralmente utilizado em processos de adsorção em batelada ou em adição contínua para remoção em decantadores ou filtros, enquanto o GAC é utilizado em colunas de adsorção em sistemas contínuos.

Em termos de aplicações, o carvão de ossos bovinos, que é um material tradicionalmente empregado na remoção de cor na indústria do açúcar desde o século XIX (BANSAL *et al.*, 2005 *apud* SOUZA, 2010), tem apresentado grande interesse no tratamento de águas contaminadas (RIBEIRO *et al.*, 2011) e tem sido objeto de investigação para vários pesquisadores em diversas aplicações, tais como a remoção de corantes, metais tóxicos e defluoretação de águas (NIGRI *et al.*, 2016, BRUNSON E SABATINI, 2014, LIU *et al.*, 2014, HASHEMI *et al.*, 2014, ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2013, , ROCHA *et al.*, 2011, REZAEI *et al.*, 2011, MORENO-PIRAJÁN *et al.*, 2010, IRIARTE-VELASCO *et al.* (2014), TOVAR-GOMEZ *et al.* (2013), GHANIZADEH e ASGARI, (2011), RIBEIRO (2011); LEYVA-RAMOS *et al.* (2010), MORENO-PIRAJÁN *et al.* (2010), CHEN *et al.* (2008); CASTILHO *et al.* (2007), CHOY e MCKAY (2005), CHEUNG *et al.* (2004), WILSON *et al.* (2003), DAHBI *et al.* (1999)).

Além da eficiência do carvão de ossos na remoção específica de vários contaminantes, dois outros aspectos o fazem ainda mais promissor: do ponto de vista ambiental, ele gera um “círculo virtuoso”, uma rota de disposição/redução de resíduos interessante ambientalmente (CHOY e MCKAY, 2005; REZAEI *et al.*, 2011); do ponto de vista de processo, segundo SMICIKLAS *et al.* (2008), a apatita precariamente cristalizada presente no carvão de osso poderia ser uma fonte de fosfato prontamente disponível e de baixo custo, comparativamente a outros materiais utilizados para os mesmos fins.

Entretanto, mesmo com tantos trabalhos recentes utilizando este material como adsorvente, especialmente para aplicações envolvendo metais e fluoreto, e exatamente devido à sua composição diferenciada, poucos estudos na literatura se dedicam a elucidar acerca da remoção de orgânicos por carvão de ossos bovinos, como inclusive afirmam HASHEMI *et al.* (2013), ao investigarem a remoção do surfactante dodecil sulfato de sódio de soluções aquosas usando carvão de ossos bovinos. A Tabela 3.4 apresenta um resumo do estado da arte para a remoção de orgânicos por carvão de ossos bovinos.

Tabela 3.4. – Resumo do estado da arte para a remoção de orgânicos por carvão de ossos bovinos

Investigação e/ou principais ganhos do estudo	Referência
Competição de substâncias orgânicas naturalmente disponíveis na remoção de fluoretos de águas contaminadas por carvão de osso. Tais substâncias orgânicas não interferiram prejudicialmente na adsorção do fluoreto em carvão de osso.	BRUNSON e SABATINI (2014)
Remoção de formaldeído do ar por decomposição fotocatalítica usando nanopartículas de ZnO sobre o carvão de ossos bovinos. Eficiência máxima de decomposição de 73%. Efeito sinérgico da imobilização das nanopartículas de ZnO sobre o carvão na degradação fotocatalítica (a adsorção das moléculas de formaldeído no carvão de osso é forte, levando a uma maior difusão no catalisador e, portanto, a uma maior taxa de fotocatalise)	REZAEI <i>et al.</i> (2014)
Remoção de formaldeído de ar contaminado utilizando carvão de ossos bovinos modificados com ácido acético. Melhor desempenho na adsorção de formaldeído a partir da modificação do carvão de ossos.	REZAEI <i>et al.</i> (2013)
Remoção do surfactante dodecil sulfato de sódio de soluções aquosas usando carvão de ossos bovinos.	HASHEMI <i>et al.</i> (2013)
Adsorção de <i>Escherichia coli</i> no ar usando carvão de osso, especialmente em ambientes mais propensos à contaminação, como hospitais. Eficiência de remoção reportada de até 99,99%. Forma acessível de descontaminação do ambiente.	REZAEI <i>et al.</i> (2011)
Composto orgânico 2,4-dinitrofenol, em soluções aquosas preparadas em concentrações pré-determinadas. Caracterização da adsorção deste composto por carvão de ossos bovinos usando calorimetria de imersão.	MURILLO-ACEVEDO <i>et al.</i> (2010)
Remoção de endotoxinas de soluções aquosas usando carvão de ossos bovinos. Eficiência máxima de 98% de remoção, numa dosagem de carvão de ossos bovinos de 40g.L ⁻¹	REZAEI <i>et al.</i> (2009)
Remoção de compostos orgânicos por carvão de ossos bovinos que envolvem corantes em soluções aquosas.	IP, BARFORD e MCKAY, 2010; GHANIZADEH e ASGARI, 2011, AL-SARAWY <i>et al.</i> (2005)

BRUNSON e SABATINI (2014) investigaram a competição de substâncias orgânicas naturalmente disponíveis na remoção de fluoretos de águas contaminadas por carvão de osso e verificaram que tais substâncias orgânicas não interferiram prejudicialmente na adsorção do fluoreto em carvão de osso. REZAEI *et al.* (2011) investigaram a adsorção de *Escherichia coli* no ar usando carvão de osso, especialmente em ambientes mais propensos à contaminação, como hospitais, e verificaram a eficácia deste sistema, reportando uma eficiência de remoção de até 99,99%, o que traz uma perspectiva interessante acerca de se obter uma forma muito acessível de descontaminação do ambiente.

Num estudo para remoção de endotoxinas (lipopolissacarídeos biologicamente ativos presentes na camada externa das paredes celulares da maioria das bactérias gram-negativas e em algumas cianobactérias) de soluções aquosas usando carvão de ossos bovinos, REZAEI *et al.* (2009) reportaram uma eficiência máxima de 98% de remoção, para uma dosagem de carvão de ossos bovinos de 40g.L⁻¹. Em outro estudo em 2013, REZAEI *et al.* (2013) abordaram a remoção de formaldeído de ar contaminado utilizando carvão de ossos bovinos modificados com ácido acético e verificaram um melhor desempenho na adsorção de formaldeído a partir da modificação do carvão de ossos bovinos (o estudo reporta que tanto a ruptura do leito, quanto o tempo de equilíbrio, e a capacidade adsorptiva melhoraram no carvão de ossos modificado, comparativamente ao carvão virgem).

Ainda na linha de remoção de formaldeído do ar, só que agora por decomposição fotocatalítica usando nanopartículas de ZnO sobre o carvão de ossos bovinos, REZAEI *et al.* (2014) verificaram uma eficiência máxima de decomposição de 73% e os resultados indicaram um efeito sinérgico da imobilização das nanopartículas de ZnO sobre o carvão na degradação fotocatalítica, o que foi atribuído pelos pesquisadores ao fato de a adsorção das moléculas de formaldeído no carvão de osso ser forte, levando a uma maior difusão no catalisador e, portanto, a uma maior taxa de fotocatalise.

O estudo de MURILLO-ACEVEDO *et al.* (2010) envolveu o composto orgânico 2,4-dinitrofenol, só que em soluções aquosas preparadas em concentrações pré-determinadas e se dedicou a caracterizar sua adsorção por carvão de ossos bovinos usando calorimetria

de imersão. A quantidade de dinitrofenol adsorvida variou com a concentração inicial, sendo que a de 30mg.L⁻¹ a que demonstrou maior entalpia de interação.

Outros estudos encontrados envolvendo a remoção de compostos orgânicos por carvão de ossos bovinos envolvem corantes presentes em soluções aquosas (IP, BARFORD e MCKAY, 2010; GHANIZADEH e ASGARI, 2011, AL-SARAWY *et al.*, 2005).

Portanto, a partir da revisão de literatura realizada para este trabalho, nenhum trabalho que reportasse a investigação do carvão de ossos bovinos para a remoção de compostos orgânicos presentes em efluentes concentrados de etapas de tratamento avançado de efluentes, usando membranas, da indústria de petróleo, foi encontrado, caracterizando uma das inovações no trabalho.

Ademais, sua aplicação ainda precisa de esclarecimentos e do conhecimento de vários aspectos dos processos e, principalmente, daqueles relacionados à cinética e mecanismos de remoção do contaminante. De extrema importância para o desenvolvimento e implementação dos processos é a etapa subsequente a adsorção, que está ligada à sua regeneração (proposição de metodologias, considerando a transferência de contaminantes para outras fases, a utilização ou não de mais água em sua recuperação, disposição final após o término da vida útil, entre outros) completamente ausente na literatura. Ademais, como afirma RIBEIRO (2011), essas informações são fundamentais para dimensionar os sistemas industriais e também para propor a destinação correta do material após sua vida útil. Este é mais um aspecto inédito deste trabalho.

3.6.2. Caracterização típica do carvão de ossos bovinos usado como adsorvente

Dentre as variadas técnicas reportadas pela literatura que são empregadas para a caracterização de carvão de ossos bovinos usado como adsorvente, as mais comumente citadas são as técnicas de determinação de área superficial e porosimetria segundo a metodologia de múltiplos pontos proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS ou EDX) e espectroscopia no infravermelho por Transformada e Fourier (FT-IR). De fato, REZAEI *et. al* (2013) empregaram estas quatro técnicas para obter informações sobre a porosidade, a superfície e os grupos funcionais

envolvidos na adsorção, por carvão de osso, de formaldeído no ar. ATES e UN (2013) dispuseram também de BET, MEV e FT-IR para caracterizar carvões utilizados na remoção de corantes e produzidos a partir de carpa serragem em diferentes condições de pirólise.

Já ROJAS-MAYORGA *et al.* (2013), investigando condições otimizadas da pirólise para síntese do carvão de osso empregado na remoção de fluoreto da água por adsorção, usaram as quatro técnicas anteriormente citadas, além de análise termogravimétrica (TGA), microanálise elementar (C,H,N e S) e difração de raios X para caracterizar físico-quimicamente o carvão de osso.

RIBEIRO (2011), que empregou o carvão de osso granular fornecido pela empresa Bonechar Carvão Ativado do Brasil Ltda, que é o mesmo fornecedor do material investigado no presente estudo, utilizou Fluorescência de Raios-X (FRX) e a análise química elementar CHN para obter sua composição química, picnometria de gás Hélio para obter a densidade real, MEV/EDS para a morfologia, difração de raios-X (DRX) para identificar fases cristalinas, método de multipontos por BET para área superficial e porosidade, zetâmetro para potencial zeta, avaliando a carga de superfície do material, e análise termogravimétrica para avaliar o efeito da temperatura na perda de massa do material. Os grupos de superfície foram determinados por espectrometria na região do infravermelho (IV-TF).

NIGRI (2016) determinou que o carvão de ossos da empresa Bonechar utilizado em seus estudos ($d_{50}=1.190\mu\text{m}$), possuía área superficial específica de aproximadamente $139\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, com estrutura de mesoporos (diâmetro de 8,9nm e volume total de poros de $0,3075\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, pelo método de múltiplos pontos de BET). Empregou também as técnicas de fluorescência de raios X (FRX), para composição química. Realizou análise semiquantitativa, fornecida por microsonda acoplada ao MEV(MEV-EDS), e identificou a predominância dos elementos oxigênio, fósforo e cálcio. Os grupos de superfície também foram determinados por espectrometria na região do infravermelho (IV-TF).

O carvão de ossos utilizado no presente estudo também foi fornecido pela empresa Bonechar Carvão Ativado e no capítulo 4 a seguir maior detalhamento será dado acerca de suas características.

3.7. Considerações finais

Neste capítulo foram relatados os usos da água nas diversas atividades humanas, dentre elas, as industriais, e a necessidade crescente da adequada gestão dos recursos hídricos nos empreendimentos, com estímulo ao reuso, não só pelo cenário de escassez hídrica, mas também, e principalmente, pelos crescentes custos associados a novas captações e tratamentos de maiores volumes.

Neste contexto, foram elencadas as técnicas de tratamento de efluentes, dentre elas a eletrodialise reversa que, por um lado gera um permeado de elevada qualidade que recircula nos processos, mas que, por outro, gera um efluente concentrado salino (C-EDR), rico em íons dissolvidos, onde estão presentes também orgânicos refratários residuais, provenientes das etapas anteriores de tratamento. O C-EDR avaliado neste trabalho é a corrente de alimentação da unidade de cristalização de uma refinaria real e a literatura reporta que a presença de contaminantes no meio hídrico prejudica a eficiência da cristalização evaporativa, em teste em escala piloto na indústria. Desta forma, espera-se que a remoção dos orgânicos residuais da corrente de concentrado traga benefícios tanto do ponto de vista de processo, melhorando a eficiência da cristalização, quanto do ponto de vista ambiental e de segurança, reduzindo toxicidade e melhorando a qualidade da água para reuso com a retenção dos contaminantes orgânicos, majoritariamente hidrocarbonetos de cadeia longa (10 a 20 carbonos), compostos majoritariamente benzênicos e fenólicos.

Para a remoção destes contaminantes, foi apresentada a adsorção, uma técnica consolidada na indústria, em geral de fácil operação, que envolve fenômenos de superfície, com a transferência de massa do contaminante do meio fluido (adsorvato) para a superfície da fase sólida (adsorvente). Como o carvão ativado convencional já havia sido testado na refinaria anteriormente em outra etapa do processo, porém sem sucesso, pelo seu alto custo e baixa eficiência, é proposto neste trabalho a investigação do carvão de ossos bovinos como adsorvente, por ser um material viável economicamente (aproximadamente R\$8,50/kg) e mais adequado do ponto de vista de sustentabilidade, já que é produzido a partir de resíduos volumosos (ossos de boi) de outras atividades industriais, como as indústrias alimentícias e de curtumes. Sua composição diferenciada

(majoritariamente fosfato de cálcio – 70 a 75%), comparativamente ao carvão ativado convencional (majoritariamente formado por carbono), o faz interessante para aplicação em tratamento de efluentes e a literatura tem reportado interesse crescente para a remoção especialmente de metais e fluoretos. Em menor número são os estudos referentes à remoção de orgânicos por carvão de ossos e nenhum estudo foi encontrado utilizando este mineral como adsorvente para remoção de orgânicos refratários residuais presentes na corrente de concentrado salino da eletrodialise reversa do tratamento avançado de efluentes em refinaria de petróleo.

A literatura esclarece ainda que o carvão de ossos bovinos possui área superficial específica média (da ordem de 100 a $140\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e que seus poros possuem diâmetro médio em torno de 8 a 9nm , região de mesoporos, segundo a classificação da IUPAC, características interessantes quando se deseja empregar o material como adsorvente.

Desta forma, apresentou-se o estado da arte referente ao tema desta investigação, a saber, remoção, por carvão de ossos bovinos, de orgânicos refratários residuais de concentrados salinos da eletrodialise reversa com vistas ao reuso da água na indústria do petróleo, corroborando seu caráter inovador para geração de conhecimento científico e tecnológico, com abordagem sustentável. Os aspectos específicos do estudo, tais como descrição do equilíbrio, da cinética, da dinâmica em processos contínuos e proposição de metodologias de regeneração serão esclarecidos nos capítulos 4 a 7.

3.8. Referências

AHMAD, M.A, RAHMAN, N.K, Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon, Chem. Eng. J. 170 (2011) 154–161.

AL-QODAH, Z. “Adsorption of dyes using shale oil ash”. Water Research 17, pp. 4295-4303. 2000.

AL-SARAWY, A., RASHED, I. G., HANNA, M. A., WALI, F. K. M. (2005). Removal of some 4-pyrazolone dyes from aqueous solutions by adsorption onto different types of carbon. *Desalination* 186(1):129-153.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. (2007). The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, 128, p. 33-46.

ATKINS, P.W.; PAULA, J. de. Físico-química. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 2, 427p.

BANDEIRA, L.F.M. *Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de e adsorção*. 2007. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BECHELENI, E.M.A., BORBA, R.P., SECKLER, M.M., ROCHA, S.D.F. (2015) Water recovery from saline streams produced by electrodialysis. *Environmental Technology Journal*. 36, No. 3, 386–394.

BECHELENI, E.M.A. (2015) *Recuperação da água de concentrado salino de eletrólise reversa por cristalização visando seu reuso na indústria*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas.

BENITO-ALCÁZAR, C., Vincent-Vela, V.C., Gozávez-Zafrilla, J.M., Lora-García, J. (2010). Study of different pretreatments for reverse osmosis reclamation of a petrochemical secondary effluent. *Journal of Hazardous Materials* 178. 883–889.

BERTONI, FA; MEDEOT, AC; GONZÁLEZ, JC; SALA, LF; BELLÚ, SE (2015). Application of Green Seaweed Biomass for Mo^{VI} Sorption from Contaminated Waters: Kinetic, Thermodynamic and Continuous Sorption Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, p. 122-132.

BORBA, C.E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BHARATHI, K.S. & RAMESH, S.T. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl Water Sci* (2013) 3: 773.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPAA, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Journal Biochemical Engineering*, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 181-186, Jan. 2010.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J.G.L., MIERZWA, J.C., de BARROS, M.T.L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N. E EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. São Paulo: Pearson Education, 2008.

BRANDÃO, P.C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo de efluentes*. 2006. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL (1997). Presidência da República – Casa Civil – Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei nº9.433, de 08 de janeiro de 1997. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 jan. 1997.

BRASIL (2011). Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 dez 2011.

BRASIL (2011). Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 maio. 2011(2011)

BRUNSON, L.R., e SABATINI, D.A. (2014). Practical considerations, column studies and natural organic material competition for fluoride removal with bone char and aluminium amended materials in the Main Ethiopian Rift Valley. *Science of the total environment* 488-489. p.580-587.

BRUNSON, L.R., e SABATINI, D.A. (2009). An Evaluation of Fish Bone Char as an Appropriate Arsenic and Fluoride Removal Technology for Emerging Regions Environmental Engineering Science. December 2009, 26(12): 1777-1784.

CASTILHO, N. A. M., RAMOS, R. L., PEREZ, R. O., CRUZ, R. F. G., PINA, A. A., ROSALES, J. M. M., CORONADO, R. M. G. E RUBIO, L. F. (2007) Adsorption of fluoride from water solution on bone char. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p.9205-9212.

CAVALCANTI, José Eduardo W. A.(2016) *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*. São Paulo: J.E.Cavalcanti, 3a. ed.

CHEN, YUN-NEN, CHAI, LI-YUAN E SHU, YU-DE (2008). Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 160, p.168–172.

CHEUNG, C. W.; CHOY, K. K. H.; KO, D. C. K.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. (2004). Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, 54(3), p.273-281.

CHOY, K. K. H.and MCKAY, G. (2005). Sorption of cadmium, cooper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 60(8), p. 1141-1150.

CLARK, H.L. M. Remoção de Fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. HARKER, J.H. (2002). Chemical engineering – Volume 2. Particle Technology and Separation Processes. Butterworth-Heinemann, Oxford. 5ed. 1170p.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption process using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, Elmsford, v. 33, n. 4, p. 399-447, Apr. 2008.

DAHBI, S., AZZI, M., DE LA GUARDIA, M. (1999) Removal of hexavalent chromium from wastewaters by bone charcoal. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363, p.404–407.

DI BERNARDO, L., DANTAS, A.B., VOLTAN, P.E.N. (2011). Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. ABES-SP, São Paulo.

DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos: Rima, 2002.

DO, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and Kinetics*. London:Imperial College Press, 1998.

DROGUETT, S. *Elementos de Catalisis Heterogenea*. Serie de Química. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía No 26, 1983.

DIYA-UDDEEN, BH, WAN DAUD, WMA, ABDUL AZIZ, AR (2011). Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. *Process Safety and Environmental Protection* 89 (2), 95-105.

EI-HALWANY, M.M, Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II), *Desalination* 250 (2010) 208-213.

EL-REFAEY, AA, MAHMOUD, AH, SALEH, ME (2015). Bone Biochar as a Renewable and Efficient P Fertilizer: A Comparative Study. *Alex. J. Agric. Res.* Vol. 60, No.3, pp. 127-137.

FERNANDES, I. P. et al. *Análise dos processos de uma estação de tratamento de água (ETA): Um estudo de caso*. Santa Maria: Ingepro, 2009.

FERRAZ, D. L. L. *Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo*. Campinas, 2011. 110 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

- FICA-PIRAS, P. Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. Rio de Janeiro, 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- FOUST, A.S., WANZEL, L.A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L.B. (1982). *Princípios das Operações Unitárias*. 2a Ed. Rio de Janeiro: LTC 1982. 670p.
- GARCIA N, MORENO J, CARTMELL E, RODRIGUEZ-RODA I, JUDD S (2013). The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. *Environ Technol.* 34:3183-3189.
- GAZZANEO V., SECKLER M.M. Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando reuso da água. Relatório. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- GHANIZADEH GH. e ASGARI, G. (2011). Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reac Kinet Mech Cat* 102, p.127–142.
- GOEL, N.K; KUMAR, V; PAHAN, S; BHARDWAJ, Y.K; SABHAEWAL, S, Development of adsorbent from Teflon waste by radiation induced grafting equilibrium and kinetic adsorption of dyes, *J. Hazard. Mater.* 193 (2011) 17–26.
- GOLIN D. M. Calgon Carbon Corporation, *Activated Carbon Principles*. Technical Information, Pittsburgh, 1993.
- GONTIJO, H.M. (2014). Modelagem de cristalizador por evaporação para tratamento de efluentes líquidos de refinarias de petróleo. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, UFMG.
- GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. *Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- HANBALI, M., HOLAIL, H., e HAMMUD H. (2014). Remediation of lead by pretreated red algae: adsorption isotherm, kinetic, column modeling and simulation studies, *Green Chemistry Letters and Reviews*, 7:4, 342-358
- HASHEMI, S., REZAEI, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. (2013). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. *Reac Kinet Mech Cat* 109, p.443-446.
- HINES, A. L., MADDOX, R. N. *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*. Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985, 542p.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Resources*, New York, v. 34, n. 3, p. 735-742, June 2000.

HO, Y.S., MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng.*, y.70, p.115-124, 1998.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The sorption of lead (II) ions on peat. *Wat.Res.*, v.33, n. 2, p. 578-584, 1999.

INCE, N.H.; APIKYAN, I.G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Wat.Res.*, v.34, n.17, p. 4169-4176, 2000.

IP, A.W.M., BARFORD, J., P., E MCKAY, G. (2010). Biodegradation of reactive black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents. *J Chem Technol Biotechnol* 85, p.658-667.

IRIARTE-VELASCO, U., AYASTUY, J.L., ZUDAIRE, L., SIERRA, I. (2014). *An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char*. *Chemical Engineering Journal*. 251, p.217-227.

KANNAN, K., SENTHILKUMAR, K., AKILAMUDHAN, P., SANGEETHA, V., MANIKANDAN, B. (2012). Studies on Effectiveness of Low Cost Adsorbents In Continuous Column for Textile Effluents. *International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics*, Vol. 2, No. 6. 398-402.

KAPUR, M; MONDAL, M.K, Mass transfer and related phenomena for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions onto *Mangifera indica* sawdust, *Chem. Eng. J.* 218 (2013) 138–146.

KUMAR, R, AHMAD, R, Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TGW), *Desalination* 265 (2011) 112-118.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 290, p. 52-60, 1 out. 2005.

LESSA, L.R. *Sistema horizontal de leito fixo na remoção de resíduos farmacêuticos em efluentes de pequenos geradores*. 2014. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Severino Sombra. Vassouras, 2014.

LEYVA-RAMOS, R. *et al.* Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char. *Chem Eng J*, v. 158, p. 458-467, 2010.

LIU, J.; HUANG, X.; LIU, J.; WANG, W.; ZHANG, W.; DONG, F. Adsorption of arsenic (V) on bone char: batch, column and modeling studies. *Environ Earth Sci* 72 (2014) 2082-2090.

LUCAS, G.H. *Hidrofobização, caracterização e aplicação da vermiculita para remoção de óleo insolúvel em água*. 2013. 76 p. Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.

LUZ, A. D. (2012) *Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos*. Florianópolis, 2012. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MACHADO M.B. *Avaliação do processo de eletrodialise reversa no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo*. Rio Grande do Sul: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008, p.198, (Dissertação).

MALL, I. D., SRIVASTAVA, V. C., AGARWAL, N. K.(2006) Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses *Dyes and Pigments* 69, pp. 210-223.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5^a Ed., Boston: McGraw-Hill, 1993.1140 p.

MEKONNEN, MM, HOEKSTRA, AY (2016) *Four billion people facing severe water scarcity*. *Sci. Adv.* 2, e1500323.

METCALF & EDDY, Revisado por: Tchobanoglous, G, Stensel, HD, Burton, F. (2014) *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. 5ed. New York, NY: McGraw-Hill Education.

MORAIS, L.C.P. *Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção*. Dissertação de. Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1996.

MORENO-PIRAJÁN J.C., GÓMEZ R. E GIRALDO L. (2010). Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials*, 3, p.452-466.

MORIKAWA, L. *Introdução ao Carbono Ativado*. Indústrias Químicas Carbomafra S.A., Curitiba, 1990.

MOUTA, E.R. *Adsorção e Coeficientes de distribuição de Selênio em Solos do Estado de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias. Campus de Jaboticabal. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

MEIRA, F.G.C. *Processo de produção e controle de qualidade do carvão de osso da Bonechar do Brasil*. Monografia (Bacharelado em Química). Maringá, Universidade Estadual de Maringá, 2011.

MURANAKA, C.T. (2010) *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010. Tese de doutorado.

MURILLO-ACEVEDO, Y.S., GIRALDO, L., E MORENO-PIRAJÁN, J.C. (2010). Characterization of the adsorption of 2,4-dinitrophenol from aqueous solution onto bovine bone char by immersion calorimetry. *Adsorption Science & Technology* 28, No.8/9.

NASCIMENTO, R. F., LIMA A. C. A., VIDAL C. B., MELO D.Q., RAULINO G. S. C. *Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NIGRI, E.M. (2016) *Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas.

OREFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S. (2012). *Biomateriais - Fundamentos e Aplicações*. Ed. Guanabara Koogan. 538p.

PARANYCHIANAKIS, NV, SALGOT, M, SNYDER, SA, ANGELAKIS, AN (2015). *Water Reuse in EU States: Necessity for Uniform Criteria to Mitigate Human and Environmental Risks*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:1409–1468.

PEREIRA, F.V. *Remoção de íons de zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente*. 2008.113 f. Dissertação de mestrado. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto.2008.

PEREIRA, M.F., SOARES, S.F., ÓRFÃO, J.J.M., FIGUEIREDO, J.L. (2003) “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups”. *Carbon* 41, pp. 811-821.

PERINI, B.L.B, et al (2012) *Adsorção de corantes de efluente têxtil por resíduos da bananicultura*. In: III Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Goiânia, GO.

QADA, E.N.E., ALLEN, S.J., WALKER, G.M. (2006) “Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm”. *Chemical Engineering Journal* 124, pp.103-110.

- QADIR, M.; NOBLE, A. D.; KARAJEH, F.; GEORGE, B. (2015). *Potential business opportunities from saline water and salt-affected land resources*. Colombo, Sri Lanka: International Water Management Institute (IWMI). CGIAR Research Program on Water, Land and Ecosystems (WLE). 27p. (Resource Recovery and Reuse Series 5).
- REZAEI, A., RANGKOOY, H., JONIDI-JAFARI, A., KHAVANIN, A., JAFARI, A.J. (2014). High photocatalytic decomposition of the air pollutant formaldehyde using nano-ZnO on bone char. *Environ Chem Lett* 12, p. 353-357.
- REZAEI, A., RANGKOOY, H., JONIDI-JAFARI, A., KHAVANIN, A. (2013). Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air. *Applied Surface Science*. 286, p.235-239.
- REZAEI, A., RAMIN, M., NILI-AHMADABADI, A. (2011) Adsorption of Escherichia coli using bone char. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.* 15(1) p. 57-62.
- REZAEI, A., GHANIZADEH, G.H., BEHZADIYANNEJAD, G.H., YAZDANBAKHSI, A., SIYADAT, S.D. (2009). Adsorption of endotoxin from aqueous solution using bone char. *Bull Environ Contam Toxicol*, 82, p.732-737.
- RIBEIRO, M. V. (2011). *Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG.
- RINCON-SILVA, N.G., MORENO-PIRAJÁN, J.C., GIRALDO, L. (2016). Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (Eucalyptus Globulus labill seed). *Adsorption* (2016) 22:33–48.
- ROCHA, S. D. F.; RIBEIRO, M.V.; VIANA, P.R.M.; MANSUR, M. B. (2011). Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar. (Org.). *Application of Adsorbents for Water Pollution*: Bentham Science Publishers Ltd., v. 14. <http://www.benthamscience.com/ebooks/forthcomingtitles.htm>.
- RODRIGUES, C. S. *Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu*. Rio de Janeiro, 2004. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro Técnico da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- ROJAS-MAYORGA, C.K., BONILLA-PETRICIOLET, A., AGUAYO-VILLARREAL, I.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MORENO-VIRGEN, M.R., TOVAR-GÓMEZ, R., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, p10-18.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. San Diego: Academic Press, 1999.

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

SANCHES, L. A. H. *Reúso de água em Hospitais: O Caso do Hospital Santa Casa de Misericórdia de Itajubá*. Itajubá: UNIFEI, 2008. 204p.

SANTIAGO, V. M. J. (2010). *Pesquisas e implantação de tecnologias de ponta no tratamento e reúso de efluentes hídricos em refinarias*. In: VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre.

SANTOS, E. G., ALSINA, O. L. S., SILVA, F. L. H. (2007) Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*, v.30, n.2, p. 327-331.

SCHMAL, M. (2010) *Cinética e reatores: aplicação na engenharia química*. Engenho de Dentro: Synergia. 572 p.

SRIVASTAVA, S.K., TYAGI, R., PANT, N. (1989). Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the wastes lurry generated in local fertilizer plants. *WatRes.*,v .23 ,n .9 ,p.1161-1165 ,1989

SILVA, J. C. (2010) *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*. Rio de Janeiro, 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SOUZA, F. B. *Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção*. Florianópolis, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SOUZA, J. P., *Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa*. Ouro Preto, 2010, 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

SOUZA, BM, SOUZA, BS, GUIMARÃES, TM; RIBEIRO, TFS, CERQUEIRA, AC, SANT'ANNA JR, GL, DEZOTTI, M (2016). Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse. *Environ Sci Pollut Res* 23:22947–22956.

SRIVASTAVA ,S.K. ;TYAGI ,R.;PANT ,N .Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants .WatRes.,v .23 ,n .9 ,p.1161-1165 ,1989 .

STACHIW, R.(2008) *Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em Xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó*. 2008. Tese de doutorado. Programa de Pós graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba.

SUN, Q.; YANG, L.; (2003) The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research*, New York, v. 37, n. 7, p. 1535-1544.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*; 87 (9-10): 1051-1069.

TOR, A. (2006) Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite. *Desalination*, v. 201, p. 267-276.

TOVAR-GÓMEZ, R., MORENO-VIRGEN, M.R., DENA-AGUILAR, J.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., BONILLA-PETRICIOLET, A., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chemical Engineering Journal*, 228, p.1098-1109.

UDDIN, T.; RUKANUZZAMAN; KHAN,M. R.; ISLAM, A.(2009) Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder: A fixed-bed column study. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 11, p.3443–3450.

VON SPERLING, M. (2014) *Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Vol. 1 – *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 4a. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG.

WANG, S. e ZHU, Z. H. (200 6) “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”. *Dyes and Pigments*.pp. 1-9.

WIMMER, A. C. S. (2007) *Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica*. Rio De janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

- WILSON, J.A.; PULFORD, I.D.; THOMAS, S. (2003). Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 25, 51-56.
- WONG, J.M. (2012). Water reuse for petroleum oil, product-processing industries. *Industrial Waterworld*. Disponível em www.industrialww.com. Acesso em set/2016.
- WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.332p.
- WWAP - United Nations World Water Assessment Programme (2016). *The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs*. Paris, UNESCO.
- XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University*, Nanjing, 155-176.
- YAN, G., VIRARAGHAVAN, T. E CHEN, M. (2001) A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science & Technology Vol. 19 No. 1*
- ZIELINSKI, J.M. E KETTLE, L. (2013). *Pharmaceutical Physical Characterization: SurfaceArea and Porosity*. Intertek Chemicals & Pharmaceuticals, Manchester, UK.

CAPÍTULO 4 – ESTUDOS EM BATELADA PARA A ADSORÇÃO DE ORGÂNICOS RESIDUAIS EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS

Os estudos da remoção dos orgânicos residuais do efluente C-EDR por adsorção em carvão de ossos bovinos, conduzidos em batelada são apresentados neste capítulo. Estão descritos o equilíbrio, a cinética e a termodinâmica do sistema e os principais parâmetros para a descrição do fenômeno serão elencados, de modo a se elucidar acerca do mecanismo presente.

4.1. Introdução e contextualização bibliográfica

4.1.1. Avaliação do equilíbrio - Isotermas de adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer o conhecimento do equilíbrio, obtido das isothermas de adsorção, que proveem informações acerca da concentração de adsorvato nas fases fluida (C_e) e na fase sólida (Q_e). Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma composição específica, o equilíbrio da adsorção pode ocorrer depois de um tempo suficientemente longo (COULSON *et al.*, 2002; SOUZA, 2012).

A Figura 4.1 apresenta algumas formas típicas para isothermas de adsorção, revelando se a quantidade de adsorvato adsorvido é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (linear), ou se a quantidade de adsorvato adsorvida é independente da concentração de equilíbrio (irreversível), ou ainda que a quantidade de adsorvato adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida (*favorável e fortemente favorável*) ou se, ao contrário, a adsorção não é favorável. (McCABE *et al.*, 2004).

Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller, propuseram uma teoria, frequentemente chamada de classificação de BET, que agrupava a maioria das isothermas de adsorção física em cinco tipos. Cada tipo de isoterma representado estaria relacionado ao tipo de poro envolvido (COULSON *et al.*, 2002). Entretanto, uma nova classificação, recomendada pelo atual relatório técnico da IUPAC, publicado em 2015 (THOMMES, *et al.*, 2015), complementa estas observações e elenca 8 tipos de isothermas de adsorção, como apresentado na Figura 4.2.

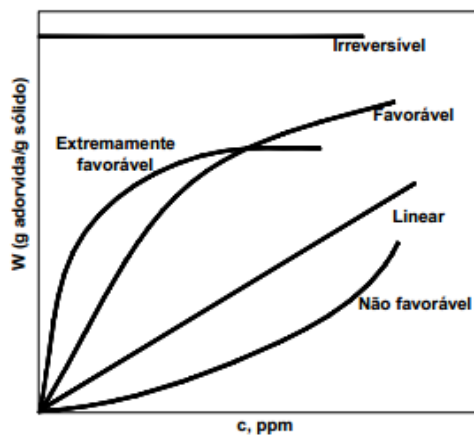


Figura 4.1 - Tipos de isothermas de adsorção. (Adaptado de McCABE *et al.*, 2004)

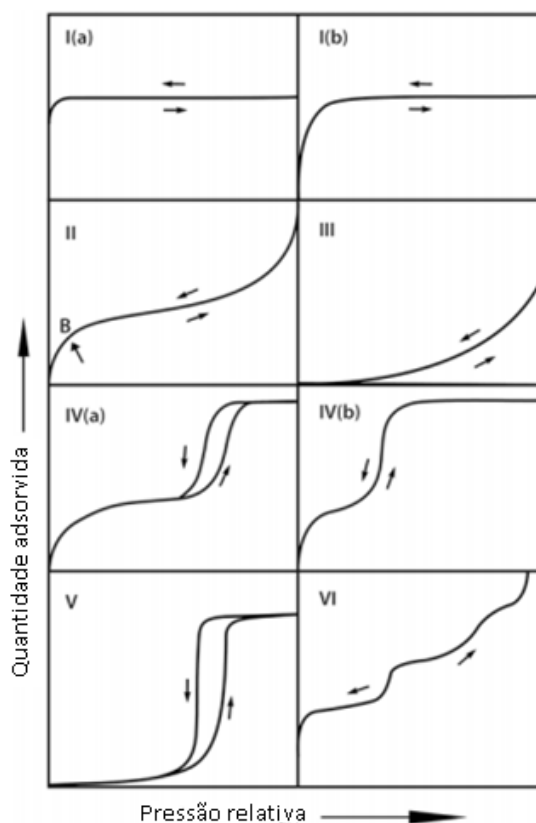


Figura 4.2 – Classificação de isothermas segundo relatório técnico da IUPAC (Adaptado de THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada de materiais microporosos; as do tipo I(a) são caracterizadas por materiais com microporos de diâmetro menores que 1nm e as do tipo I (b) por materiais de microporos maiores e mesoporos estreitos

(<~2,5nm). A isoterma do tipo II mostra a adsorção sobre um material não poroso, com criação de multicamadas. Isotermas do tipo III apresentam uma forma convexa (interação adsorvente-adsorvato menos significativas) não apresentando formação de monocamada identificável (ajuste de Freundlich). Observa-se baixa taxa de adsorção a baixas pressões e um aumento relativo à medida que a pressão aumenta, devido ao início das interações com o sólido (mesma explicação para a faixa inicial da isoterma do tipo V). A isoterma do tipo IV (a) representa uma isoterma com histerese, associada à condensação capilar em mesoporos e a formação de um segundo patamar que delimita a máxima concentração adsorvida a altas pressões. Isotermas do tipo IV (b) são observadas com adsorventes que possuem mesoporos de menor largura, completamente reversíveis. Isotermas do tipo V, incomuns, se assemelham às do tipo III, pelas fracas interações entre adsorvato e adsorvente. Comparando com o tipo III o adsorvente é mais poroso, mas o par adsorvativo possui fraca interação. Semelhante a isoterma IV, esta isoterma também apresenta histerese. Finalmente, a isoterma do tipo VI apresenta adsorção em multicamadas de gases nobres sobre sólidos altamente uniformes. Cada camada é adsorvida em uma faixa de pressão relativa. No gráfico, é observada a formação de três patamares. Como exemplo, pode citar a adsorção de criptônio ou argônio sobre *papyex*® ou *grafoil* (tipos de grafite) à temperatura de nitrogênio líquido (THOMMES, *et al.*, 2015, RIFFEL, 2008;).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples e as mais utilizadas são: Langmuir, Freundlich, Henry, Temkin, Giles e Brunauer, Emmett, Teller (BET) (vide Anexo I) (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; SOUSA NETO, 2011; ALI; HULYA, 2010; SILVA, 2010, McKAY, 1996).

O modelo de Langmuir foi desenvolvido para adsorção de gases supondo um sistema de adsorção altamente idealizado, assumindo-se que as forças que atuam na adsorção são similares àquelas que envolvem combinação química. Dentre as hipóteses simplificadoras do modelo, considera-se adsorção em sítios discretos, de mesma energia, cada um podendo acomodar somente uma molécula, que não interage com as demais e que, uma vez adsorvida, não migra para outro sítio. A quantidade máxima adsorvida corresponde à formação da monocamada e a velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido. (COULSON *et al.*, 2002; SILVA, 2010; SOUZA, 2012):

Fundamentalmente, deve-se ressaltar que a maior fonte de erros para a descrição de sistemas de adsorção física é a de monocamada. Já para a quimissorção, a hipótese de superfície energeticamente uniforme é a mais idealizada, já que desconsidera as interações entre as moléculas que compõem o filme adsorvido (SILVA, 2010). O modelo de Langmuir pode ser escrito conforme a equação 4.1.

$$Q_e = \frac{Q_{max}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e} \quad (4.1)$$

sendo Q_e e Q_{max} , respectivamente, a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida e a quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg.g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio (L.mg.g^{-1}) e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. Já Q_{max} é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (HASHEMI, 2013) e C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg.L^{-1}) (SOUZA, 2012; HASHEMI, 2013). A equação 4.1 pode ser linearizada na forma da equação 4.2 (RUTHVEN, 1984. GUELF, 2007. NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}.K_L.C_e} \quad (4.2)$$

Outro modelo de isoterma frequentemente aplicado é de Freundlich. O modelo de isoterma empírica, proposta por Boedeker em 1885, que é a base da isoterma de Freundlich, descreve a adsorção de componentes polares em adsorventes polares ou de compostos fortemente polares em sorventes cuja polaridade é baixa ou média (GUIOCHON *et al.*, 1994). O modelo de Freundlich leva em consideração as interações entre o substrato e o substrato adsorvido, tendo em vista a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (ATKINS e PAULA, 2008). É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Essa isoterma é uma forma limitada da isoterma de Langmuir e somente pode ser aplicada em faixas de pressão moderadas e numa faixa de concentração limitada. A equação de Freundlich também é muito utilizada e se ajusta relativamente bem aos dados experimentais de diversos adsorventes tais como zeólitas (BARROS *et al.*, 2004) e carvões ativados (SOUZA, 2012; MURILLO *et al.*, 2004; CLAUDINO *et al.*, 2004). Entretanto, a principal restrição deste modelo é que ele não

prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (SCHIMMEL, 2008). A isoterma de Freundlich é descrita pela equação 4.3:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

onde Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente, C_e é a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), n é o fator de heterogeneidade, indicando a intensidade da adsorção no adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e K_f é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) (HASHEMI, 2013). O modelo linearizado é descrito pela equação 4.4:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (4.4)$$

A adsorção será favorável quando n estiver na faixa de 2 a 10. Quando o expoente n for unitário, ter-se-á uma isoterma linear que corresponde a um caso especial da isoterma de Freundlich (SOUZA, 2012).

✓ **Considerações finais sobre o equilíbrio**

Os dados de equilíbrio esclarecidos neste tópico são fundamentais para o entendimento do sistema de adsorção que se deseja investigar. As isotermas proveem informações acerca das concentrações do adsorvato no meio fluido e no meio sólido e vários modelos são encontrados para tentar descrever os diversos sistemas, cada qual com suas hipóteses simplificadoras e limitações. O formato das curvas e os parâmetros obtidos com os ajustes são ferramentas para tentar elucidar o mecanismo de sorção presente.

Entretanto, o equilíbrio é atingido após certo tempo de contato, uma vez que os componentes ou íons originalmente presentes na fase aquosa precisam migrar da solução até a superfície do adsorvente e, em seguida, para suas áreas superficiais internas. Portanto, entender o comportamento de como o sistema se “encaminha” para o equilíbrio fica a cargo do estudo da cinética de adsorção, o que será exposto no item 4.2, a seguir. Inclusive, para o projeto e a operação de colunas, a cinética da adsorção é fundamental. Portanto, aplicando ao interesse deste estudo, segundo BOPARAI *et al.*, 2011 *apud*

HASHEMI, 2013, o estudo cinético se justifica para determinar a taxa de remoção do contaminante de interesse da solução aquosa.

4.1.2. Avaliação da cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade na qual as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza do adsorvato, massa molar, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). De fato, segundo SCHIMMEL (2008), é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, por possibilitar a determinação do tempo de equilíbrio e da velocidade em que ocorre a adsorção.

As características de porosidade do adsorvente são importantes, mas não basta apenas dispor de um material poroso. O contaminante necessita se difundir no interior da partícula e isto depende não só da porosidade, mas também de outros fatores, como, por exemplo, a tortuosidade (DO, 1998). De fato, segundo LUZ (2012), o mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas, ilustradas na Figura 4.3:

- ✓ Difusão das moléculas do adsorvato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- ✓ Adsorção das moléculas do adsorvato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- ✓ Difusão das moléculas do adsorvato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- ✓ Adsorção no interior da partícula.

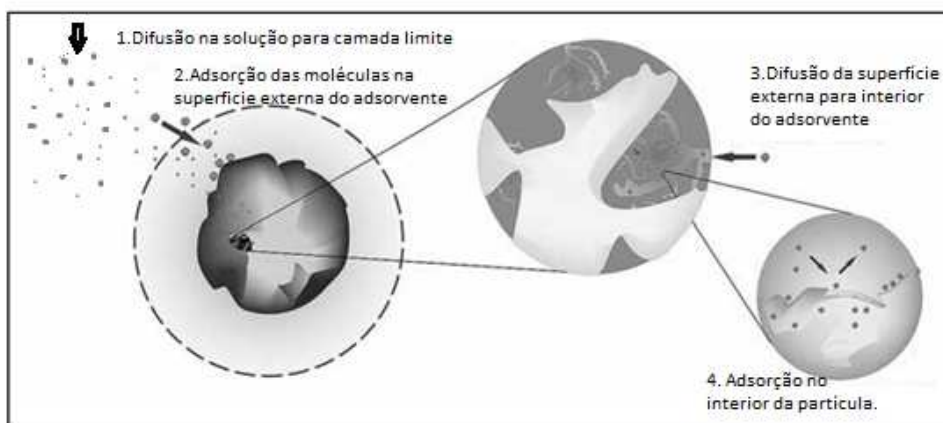


Figura 4.3 - Etapas da cinética de adsorção (Adaptado de NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

A agitação e a concentração do adsorvato podem afetar a primeira etapa da adsorção. Logo, o aumento da concentração do adsorvato pode contribuir acelerando a difusão do soluto da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção depende da natureza das moléculas do adsorvato e a terceira etapa é considerada geralmente a etapa limitante, principalmente para adsorventes microporosos (NASCIMENTO, *et al.*, 2014; LUZ, 2012; MCCABE, 2004).

A modelagem cinética auxilia no entendimento do tempo tanto da sorção em si, quanto dos fenômenos de difusão, possibilitando identificar qual é a etapa limitante no processo.

Em geral, reversibilidade, temperatura constante, partículas isotrópicas esféricas, taxas de sorção muito superiores às taxas de difusão são as hipóteses adotadas na maioria dos modelos cinéticos.

✓ Modelagem cinética

Diversos modelos cinéticos são usados para determinar o mecanismo que controla a adsorção, como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Porém os modelos mais empregados para descrever a cinética de equilíbrio de adsorção, segundo NASCIMENTO, *et al.* (2014) são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Além destes, HASHEMI *et al.* (2013) elencam como modelos cinéticos convencionais para a adsorção também a equação de Elovich, bem como o modelo de difusão intra-partícula para transferência de massa. Para a determinação da etapa limitante do processo no sistema em estudo, geram-se os gráficos referentes aos modelos

linearizados, obtendo-se os parâmetros cinéticos pelos coeficientes angular e linear em cada caso. A equação cujo ajuste se aproximar mais de uma reta (avaliação do coeficiente de correlação linear) descreve o modelo cinético presente no sistema, que define a etapa limitante, e os detalhes serão vistos a seguir.

✓ **Modelo de pseudo primeira ordem**

O modelo de pseudo-primeira ordem foi uma das primeiras equações de taxas estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido. Uma análise simples da cinética de adsorção, realizada pela equação de Lagergren (LAGERGREN, 1898), de pseudo primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 4.5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.5)$$

Onde: k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t : são as quantidades adsorvidas no sólido no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg g^{-1}).

Integrando a equação 4.5 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ obtém-se a equação 4.6.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t \quad (4.6)$$

O valor de k_1 pode ser determinado pelo gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

✓ **Modelo de pseudo segunda ordem**

O modelo de pseudo-segunda ordem também é embasado na capacidade de adsorção da fase sólida e demonstra o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (CRINI, 2008). O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela equação 4.7 (HO e McKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.7)$$

Onde: k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Integrando a equação 4.7, similarmente à 4.5, obtém-se a equação 4.8 (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + k_2 t \quad (4.8)$$

Linearizando a equação 4.8, obtém-se a equação 4.9:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.9)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico $\frac{t}{q_t}$ versus t . Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a plotagem de $\frac{t}{q_t}$ versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1 (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

✓ Equação de Elovich

Essa equação tem sido empregada satisfatoriamente em alguns processos de quimissorção e tem sido aplicada com sucesso em processos de cinética de adsorção lenta. A equação cinética é válida para sistemas nos quais a superfície do adsorvente é heterogênea (ÖZTÜRK, 2014). Sua forma linearizada é dada pela equação 4.10:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad (4.10)$$

Em que q_t é a quantidade adsorvida no adsorvente em qualquer tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), α é a taxa inicial de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), β é uma constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) e t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (min).

Contudo, os modelos cinéticos citados nem sempre fornecem informações claras sobre o mecanismo da adsorção e, muitas vezes, para melhor compreensão do mecanismo, é necessária a avaliação do processo por meio dos modelos de transferência de massa.

✓ Modelos de transferência de massa

Modelo de difusão intrapartícula

O mecanismo do processo de adsorção pode não ser obtido pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, quando isso acontecer o modelo de difusão intrapartícula deve ser avaliado. Se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Dessa forma, o coeficiente de difusão intrapartícula, *pode* ser determinado pela equação 4.19.

$$q_t = K_{dif} \cdot t^{0,5} + C \quad (4.19)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvida no adsorvente (mg.g^{-1}) em qualquer t ; t é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (min) e C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada à resistência a difusão. O valor de K_{dif} ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da interseção da curva do gráfico q (mg.g^{-1}) *versus* $t^{0,5}$ ($\text{min}^{-0,5}$). Os valores de C esclarecem sobre a espessura da camada limite, isto é, quanto maior o valor de C maior a espessura da camada limite. O gráfico pode apresentar multi-linearidade, caracterizando diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa, ou fase de adsorção instantânea, seguida de difusão intrapartícula no macro, meso e microporo, ou fase de adsorção gradual, a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo (WANG, 2010). Quando o gráfico apresenta multilinearidade, o valor de C é calculado pela primeira porção linear (MAGDALENA, 2010).

Informações complementares e importantes para o entendimento do processo de adsorção também podem ser obtidas por avaliação dos parâmetros termodinâmicos, o que será abordado em seguida.

4.1.3. Termodinâmica da adsorção

O estudo da termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas ΔH° (entalpia padrão, em J.mol^{-1}), ΔS° (entropia padrão, em J.mol^{-1}) e ΔG° (energia livre de

Gibbs padrão, em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Essas grandezas indicam se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico. Além disso, análises dos valores obtidos em função da cobertura do adsorvato sobre o adsorvente podem prover informações sobre a heterogeneidade do adsorvente (SCHIMMEL, 2008). Os parâmetros termodinâmicos podem ser avaliados com base nos resultados de equilíbrio em diferentes temperaturas (CLARK, 2010) e a metodologia empregada será apresentada em detalhes na seção 4.2, a seguir.

4.2. Experimentos

4.2.1. Preparo do adsorvente e das amostras

✓ Carvão de ossos

O carvão de ossos bovinos, utilizado como adsorvente no presente trabalho, foi fornecido pela Bonechar Carvão Ativado Ltda., localizada em Maringá-PR, Brasil. O material foi produzido à temperatura de 700 a 750°C, durante 8 horas de calcinação (NIGRI, 2016). O quarteamento da amostra para obtenção de alíquotas representativas para utilização nos ensaios foi realizada de acordo com a norma técnica brasileira para redução de amostra de campo para ensaios de laboratório (ABNT NBR NM 27: 2001; ABNT, 2001). A análise granulométrica foi realizada por peneiramento, utilizando-se peneiras vibratórias da série ABNT de 6, 12, 32, 48, 60 e 100 mesh (6,300, 1,400, 0,500, 0,300, 0,250 e 0,152mm, respectivamente), durante 15 min a 5 rpm (Bertel Indústria Metalúrgica - Ltda). A fração com as partículas de 12-32 mesh (0,5 a 1,4mm) de carvão de ossos bovinos foi selecionada para os ensaios de adsorção e o material foi lavado 4 vezes com água destilada, na proporção de 500g de carvão de osso para 2L de água, para remoção de finos que pudessem estar aderidos à superfície. Finalmente, o carvão de ossos foi encaminhado à secagem em estufa (Sterilifer SX1.1 DTME, Série 0057), a 120°C durante 2 horas, conforme indicado por RIBEIRO (2011).

Para a caracterização do carvão de ossos, foram determinadas a área superficial específica e porosidade por análise multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), em equipamento Nova 1200E, usando N_2 gasoso. A temperatura de preparação foi de 80°C a vácuo. A composição química foi determinada por fluorescência de raios-X (FRX) em equipamento PANalytical PW2400. Realizou-se difração de raios-X (DRX) para

identificar fases cristalinas, segundo método do pó ou de Debye Scherrer, em difratômetro de Raios-X, marca Phillips (Panalytical), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, goniômetro PW 3020/00. A determinação de grupos de superfície foi feita por espectrometria na região do infravermelho (IV-TF) (Perkin Elmer FTIR 1760X) usando um disco de KBr anidro. A análise termogravimétrica (TG) para avaliação de perda mássica com a temperatura foi realizada em analisador Perkin-Elmer STA 6000, com gás N₂ (fluxo de 20mL.min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30 até 900°C.

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) do carvão para se definir o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra (GUILARDUCI *et al.*, 2006), a metodologia empregada foi a do “experimento dos 11 pontos”, descrita por REGALBUTO e ROBLES (2004) *apud* RESENDE (2013). Portanto, foram misturados 50 mg do carvão e 50mL de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), corrigidos com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹, e o pH, após 24 horas de equilíbrio, foi novamente medido. O PCZ foi obtido a partir da média aritmética entre os pontos que tendem a um mesmo valor e corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão (RESENDE, 2013).

✓ **Efluente concentrado salino da eletrodialise reversa (C-EDR)**

O efluente real utilizado foi amostrado em campo, na corrente de concentrado salino de eletrodialise reversa, última etapa no tratamento avançado dos efluentes e alimentação da cristalização, em bombonas de 10 a 20L. Após chegada ao laboratório, foi mantido sob refrigeração ou congelamento para utilização posterior.

Sua caracterização típica foi realizada segundo metodologias descritas pelo Standard Methods for Analysis of Water and Wastewater (APHA, 2012), para os parâmetros apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Métodos analíticos empregados para a caracterização do efluente concentrado salino (C-EDR).

Parâmetros analisados	Metodologia
DQO filtrada (mg.L ⁻¹)	Método colorimétrico do refluxo fechado (bloco digestor de DQO – Série 331)
Condutividade (mS.cm ⁻¹), turbidez(NTU), Eh(mV), SDT (mg.L ⁻¹), Temperatura (°C), pH, OD(mg.L ⁻¹), Salinidade (µg.L ⁻¹)	Intrumental (sonda multiparamétrica para análises de qualidade de água/efluente - Horiba série U-50)
Cloretos (mg.L ⁻¹)	Argentométrico
Ca, Sr, Mg, Na (mg.L ⁻¹)	Absorção Atômica (espectrômetro de absorção atômica GBC, modelo Avanta).

Para fins comparativos, os mesmos parâmetros foram medidos também para o efluente C-EDR tratado por adsorção com carvão de ossos bovinos nos ensaios em batelada, por 4 horas, em *shaker* com controle de temperatura, a (25,0±0,1)°C, pH=(7,6±0,5), (200±1) rpm e na razão sólido-líquido de 10g.kg⁻¹ por ensaio de adsorção em batelada para caracterização típica do tratado em batelada.

4.2.2. Determinação dos compostos orgânicos refratários residuais

A análise individual qualitativa dos compostos orgânicos refratários presentes no efluente bruto e no tratado foi feita na Universidade de São Paulo (USP), por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM). As amostras foram preparadas para análise por meio de uma extração líquido/líquido, utilizando diclorometano (DCM) como solvente extrator, na razão 10:1 v/v (amostra/solvente). Os extratos foram secos utilizando Na₂SO₄ anidro e encaminhados para análise em cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas CG/EM Shimadzu QP 2010 plus, utilizando-se coluna capilar CGMS Agilent, DB-5MS (30mx0,25mm), filme 0,25µm. O volume de injeção foi de 1µL e hélio foi utilizado como gás de arraste. A temperatura inicial do forno foi de 40°C e este foi aquecido até 310°C, a uma taxa de 7°C/min.

Os orgânicos refratários residuais dissolvidos no C-EDR foram quantificados utilizando o parâmetro demanda química de oxigênio (DQO) segundo o método colorimétrico do refluxo fechado para faixa de baixa concentração, conforme descrito pelo *Standard*

Methods (APHA 2012). A absorvância foi analisada em espectrofotômetro (AJX 1600) no comprimento de onda de 420nm. A concentração de orgânicos do efluente, em termos de DQO, foi determinada a partir de curva analítica construída para padrões de biftalato de potássio nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70mg/L.

Anteriormente às análises de DQO , as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul (8µm) e, em seguida, em membranas descartáveis (Millipore Millex GV. PVDF hidrofílico) de 0,22 µm, de modo que os resíduos de carvão de ossos e outras partículas sólidas em suspensão pudessem ser eliminados e apenas os orgânicos dissolvidos fossem quantificados. A eficiência de remoção de DQO foi calculada como mostrado na equação 4.20.

$$E_R \text{ DQO (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4.20)$$

Onde:

E_R DQO: remoção percentual de DQO dissolvida (%)

C_0 : DQO de entrada (mg.L⁻¹)

C : DQO de saída (mg.L⁻¹)

4.2.3. Ensaios de adsorção em batelada

✓ Condições dos testes de equilíbrio e cinéticos em batelada

Para todos os ensaios de adsorção em batelada, a temperatura foi mantida fixa no valor especificado para cada ensaio e a rotação adotada foi de 200rpm, tanto nos estudos de equilíbrio, quanto nos estudos cinéticos, uma vez que todos os experimentos foram conduzidos em agitador orbital *shaker*, com temperatura controlada (TECNAL-TE-421). Já o pH de adsorção foi monitorado (pHmetro Hanna pH 21), ao invés de controlado, uma vez que a capacidade tampão do carvão de ossos sempre encaminhava o sistema a um pH aproximadamente neutro a levemente alcalino (da ordem de 7,5 a 8,0), observação feita em testes preliminares para pHs iniciais ácidos, básicos e neutros, conforme Figura II.1 do Anexo II deste trabalho.

✓ **Estudo do equilíbrio - obtenção das isothermas**

Os ensaios de adsorção em batelada para descrição do equilíbrio e, portanto, obtenção das isothermas, foram realizados avaliando-se diferentes razões sólido/líquido (0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 8,0, 10,0, 12,0, 14,0, 16,0, 32,0 e 64,0g de carvão de osso/kg de efluente) e conduzidos no *shaker* à temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $\text{pH}=(7,6\pm 0,5)$, rotação de $(200\pm 1)\text{rpm}$, por 2 horas. As massas de carvão foram pesadas em balança analítica (Marte - AY220) e adicionadas a 50mL de efluente em erlenmeyers de 100mL, mantendo-se as razões previamente mencionadas. Os modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich foram avaliados aos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros e descrição do sistema.

✓ **Determinação do tempo de equilíbrio e estudos cinéticos**

O tempo de equilíbrio para a adsorção bem como a cinética de adsorção foram determinados a partir de experimentos em batelada em três temperaturas diferentes, $(30,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$, $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e $(20,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$ em $\text{pHs} = (7,7\pm 0,5)$, $(7,6\pm 0,5)$ e $(7,9\pm 0,1)$, respectivamente. Os estudos cinéticos foram conduzidos por 72 horas, a uma velocidade de agitação de $(200\pm 1)\text{rpm}$, razão sólido/líquido de 10g de carvão.kg⁻¹de efluente, em agitador orbital *shaker*, com temperatura controlada (TECNAL-TE-421). A razão sólido-líquido foi escolhida a partir de experimentos preliminares, objetivando-se uma eficiência de remoção interessante sem utilização exagerada de adsorvente. Os modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais foram os de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, bem como a equação de Elovich, conforme equações apresentadas no tópico 4.1.2 .

✓ **Descrição termodinâmica do sistema**

A termodinâmica foi avaliada a partir do cálculo da variação da entropia, da entalpia e da energia livre de Gibbs, a partir dos resultados dos estudos cinéticos conduzidos nas condições mencionadas anteriormente, a três temperaturas diferentes, a saber, $(30,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$, $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ e $(20,0\pm 0,1)^\circ\text{C}$.

A entropia e a entalpia do sistema foram determinadas pela equação 4.21.

$$\ln k_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R.T} \quad (4.21)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K), e k_c é uma constante de equilíbrio de adsorção definida pela equação 4.22.

$$k_c = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \cdot \frac{\rho \cdot V}{m} = \frac{q_e \cdot \rho}{c_e} \quad (4.22)$$

Sendo c_0 é a concentração inicial de DQO (mg.L^{-1}), c_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), ρ é a densidade da solução (g.L^{-1}), V o volume da solução (L), m a massa de adsorvente (g), q_e a concentração de orgânicos (expressa como DQO) adsorvida no adsorvente (mg.g^{-1}) e c_e a concentração de DQO na solução em mg.L^{-1} .

A partir do gráfico “ $\ln k_c$ versus $\frac{1}{T}$ ” obteve-se a entalpia (inclinação da reta vezes a constante dos gases), e a entropia (ponto de interseção vezes a constante dos gases). A energia de Gibbs foi obtida diretamente da equação 4.23:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln k_c \quad (4.23)$$

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Caracterização do sistema: carvão de osso bovino e orgânicos refratários do efluente C-EDR

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização do carvão de ossos bovinos utilizado como adsorvente, bem como do efluente concentrado salino (C-EDR), especialmente em termos de orgânicos, para se esclarecer sobre o sistema em estudo.

✓ Carvão de ossos bovinos

O carvão de ossos bovinos utilizado apresenta a análise granulométrica, conforme apresentado na Tabela 4.2.

Como a fração retida entre as peneiras de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm) correspondeu a 80,7% da amostra de carvão de ossos bruto (*in natura*), ela foi isolada e utilizada em todos os testes realizados afim de se padronizar a granulometria do adsorvente no processo de adsorção (carvão de ossos bovinos virgem, sem prévia utilização ou tratamento).

Tabela 4.2 - Análise granulométrica do carvão de ossos bovinos utilizados neste trabalho

Mesh	Diâmetro superior (mm)	Diâmetro inferior (mm)	Massa retida (g)	Fração retida (x%)
6,0-12	3,500	1,400	2,17	0,43
12,0-32,0	1,400	0,500	404,16	80,70
32,0-48,0	0,500	0,300	83,23	16,62
48,0-60,0	0,300	0,250	7,65	1,53
60,0-100,0	0,250	0,150	3,03	0,61
Fundo	0,150	0,000	0,55	0,11

O carvão de ossos virgem na granulometria especificada anteriormente (0,5 a 1,4mm) apresentou superfície específica de aproximadamente $90\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, com estrutura mesoporosa (diâmetro de 5,7nm e volume total de poros de $0,2513\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) segundo análise de múltiplos pontos de BET, descrita na seção anterior. A área superficial foi inferior aos das reportadas nos trabalhos de NIGRI (2016) e RIBEIRO (2011), usando carvão de ossos da mesma empresa para remoção de fluoretos em água (áreas superficiais de $139\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e $119\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente). Da mesma forma, foi inferior aos carvões de ossos de dois diferentes fabricantes testados por TOVAR-GÓMEZ *et al.* (2013), os quais apresentaram área superficial de $104\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e $129\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Para porosimetria, a mesoporosidade obtida corrobora os resultados reportados na literatura, apesar de sinalizarem mesoporos de largura fina, comparativamente (NIGRI,2016; ROJAS-MAYORGA *et al.*, 2015; TOVAR-GÓMEZ *et al.*,2013; RIBEIRO, 2011).

Foi obtida a isoterma no teste de multipontos de BET para adequada descrição da porosidade do carvão de osso utilizado, como apresentado na Figura 4.4.

Considerando-se o ciclo de histerese obtido pela análise BET, mostrado na Figura 4.4, a isoterma para o carvão de osso seria classificada em Tipo V, de acordo com novo relatório técnico da IUPAC para atualização da classificação de isotermas de fisissorção (THOMMES *et al.*,2015). Segundo os autores, para isotermas Tipo V, em baixas faixas de P/Po, interações relativamente fracas dos adsorventes micro ou mesoporosos com o adsorvato estão presentes, o que a torna, nessa região, muito semelhante às isotermas do

tipo III. Na medida em que as pressões parciais aumentam, o "agrupamento molecular é seguido de preenchimento dos poros".

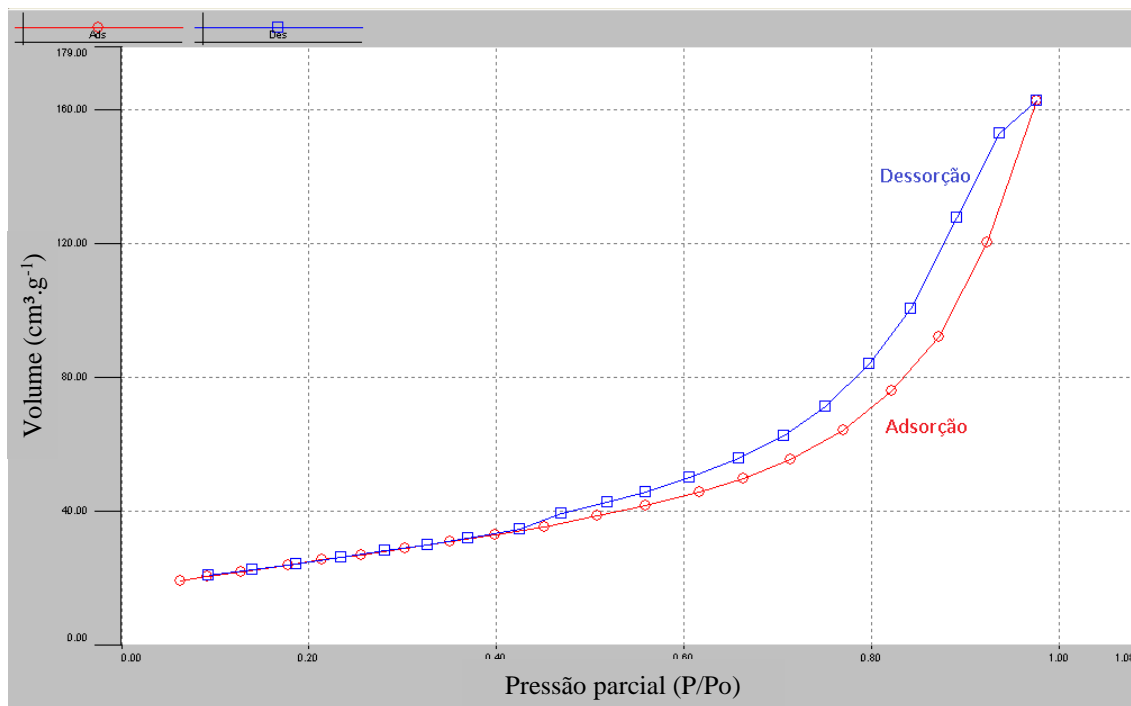


Figura 4.4 – Isoterma obtida na análise de multipontos de BET: T=80°C, gás:N₂

A forma do *loop* de histerese é muito próxima à de tipo H3, ainda de acordo com o relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.* 2015), sugerindo que o carvão de osso poderia ser constituído por agregados não rígidos de partículas ou ainda que macroporos, em forma de placas, da rede porosa, não estariam completamente preenchidos. De fato, a análise de estruturas cristalinas por difração de raios X (DRX) mostrou um material relativamente amorfo, levando à confirmação da primeira hipótese. Pela baixa cristalinidade do material, poucos picos puderam ser distinguidos nas análises de DRX, como pode ser observado na Figura 4.5. Entretanto, foi possível observar teores de calcita pelo pico de intensidade 45% em aproximadamente $d=3,0\text{Å}$.

As análises qualitativas de fluorescência de raios-X (FRX) mostraram a presença de P, S, Ca, Si, Al, Mg, Na, O, Fe, Ca e K para as amostras do carvão de ossos usados, corroborando os relatos da literatura (NIGRI, 2016; ROJAS-MAYORGA *et al.* 2013, RIBEIRO, 2011). De fato, ROCHA *et al.* (2011) constataram a presença de CaO, TiO₂, P₂O₅, Na₂O, S, K₂O, SiO₂, MnO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO no carvão de ossos bovinos da

empresa Bonechar. De fato, ROCHA *et al.* (2011) identificaram espécies químicas na superfície do carvão de ossos também por estudos de morfologia e análise química (MEV/EDS) e observaram conteúdo elevado de cálcio e fósforo, como esperado, uma vez que tais elementos são predominantes em hidroxiapatita, principal constituinte dos ossos bovinos.

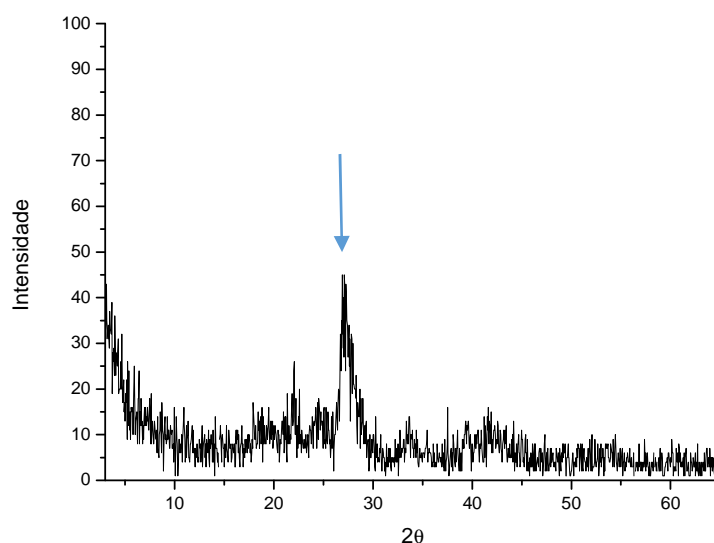


Figura 4.5 – Difratograma do carvão de ossos bovinos, pico da calcita ($\sim 3,0\text{\AA}$)

A determinação de grupos de superfície foi feita por espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (IV-TF) e os resultados obtidos estão dispostos na Figura 4.6.

Como esperado, as principais bandas observadas são usuais para a estrutura do osso (PUREVSUREN *et al.*, 2004). O grupo carbonato está presente, formando calcita, o que é confirmado pelas bandas 1463 e 884cm^{-1} (ligação entre o Ca e CO_3 , também confirmadas na difração de raios-X com o pico em aproximadamente $3,0\text{\AA}$) (ROCHA *et al.* 2011, RIBEIRO, 2011). Também foram observadas as bandas características de absorção pelo grupo fosfato (1026cm^{-1} , mostrando estiramento assimétrico da ligação P-O, 603cm^{-1} e 565cm^{-1} , relativos ao grupamento O-P-O), presentes na hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), que constituem o carvão de ossos bovinos (MORENO-PIRAJÁN *et al.*, 2011; ROCHA *et al.* 2011; PUREVSUREN *et al.* 2004; NAKAMOTO, 1977;

FARMER 1974). De fato, de acordo com FARMER (1974) e NAKAMOTO (1977) *apud* RIBEIRO (2011), as bandas da associação do grupo hidroxila com o fosfato estão na região de 500 a 750 cm^{-1} . As bandas na região de 3326 e 1590 cm^{-1} são às referentes à água adsorvida no disco KBr utilizado no preparo da amostra.

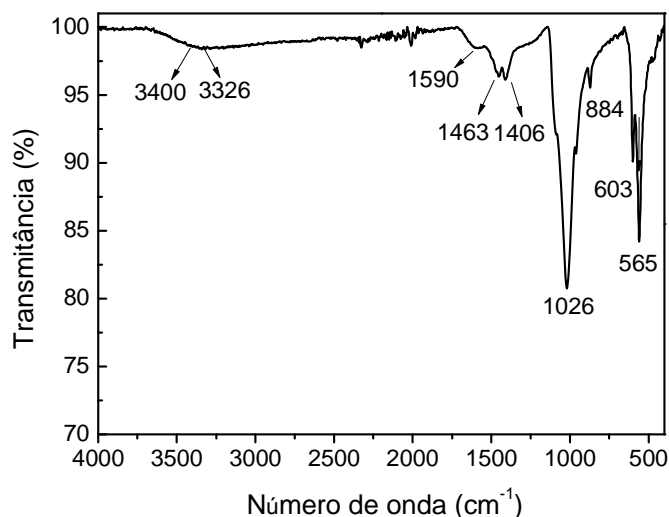


Figura 4.6 – Espectro de infravermelho-Transformada de Fourier (IV-TF) para o carvão de ossos bovinos virgem em pastilha de KBr.

Para avaliação das cargas superficiais, foi realizado ensaio de Ponto de Carga Zero (PCZ) do adsorvente. O pH do ponto de carga zero do carvão de osso utilizado foi de 6,93, como apresentado nas Figuras 4.7(a) e (b).

Portanto, para pHs superiores a 6,93, como os que foram observados neste estudo, o carvão de osso se apresenta carregado negativamente. Rocha *et al.* (2011) estudaram o potencial zeta do carvão de ossos bovinos para $\text{pH} > 5,0$, já que este valor foi o limite para a dissolução da calcita. Segundo UEHARA e GILLMAN (1980) *apud* FONTES *et al.* (2001), o ponto isoelétrico (PIE) é o pH no qual a carga líquida no plano que separa a dupla camada difusa e a camada de Stern é zero (ou ainda pH no qual o potencial zeta é igual a zero). Portanto, para um eletrólito indiferente, ainda segundo os autores, na ausência de adsorção específica na camada de Stern, o PIE é o mesmo que o PCZ. Portanto, como a fase predominante no carvão de ossos bovinos é a hidroxiapatita e a maior parte dos grupos superficiais no carvão (fosfatos, hidroxilas e também o carbonato

da calcita) são negativos, assume-se uma carga superficial negativa em pHs superiores ao PCZ, o que foi o caso nos estudos realizados.

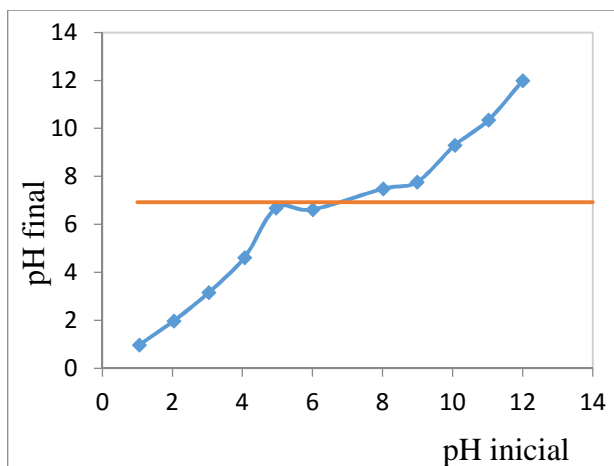


Figura 4.7 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) para o carvão de ossos bovinos virgem utilizado no estudo.

A análise termogravimétrica (TG) do carvão de ossos bovinos virgem utilizado neste trabalho indicou perda mássica total de 13,8%, contínua, com o aumento da temperatura de 27,0 até 900,0°C, distribuída em três regiões distintas: de 27,0°C até cerca de 200,5°C, com perda de 4,8%, de 200,5°C a 673,3°C, com perda de 4,4% e de 673,3°C a 900°C, com perda de 4,6% em massa, como apresentado na Figura 4.8.

O perfil de perdas mássicas em três regiões vai ao encontro do reportado pela literatura (NIGRI, 2016; ROJAS-MAYORGA *et al*, 2013; RIBEIRO, 2011), exceto pelas porcentagens de perda. A primeira perda mássica, observada até a temperatura de 200,5°C, pode ser atribuída à perda de umidade. Observa-se a perda de 4,4% em massa de 200,5 a 673,3°C, o que está relacionado à degradação de carbono orgânico presente no carvão de osso. Este valor foi que diferiu mais substancialmente comparativamente aos estudos de RIBEIRO (2011), que apresentou perda de 16,8% nesta região, e ROJAS-MAYORGA *et al* (2013), que reportaram 18% de perda mássica. Isto pode ser atribuído aos menores teores de orgânicos presentes, já que RIBEIRO (2011) apresentou análise de TG para carvão de osso in natura, ou seja, tal qual recebido, sem peneiramento. Portanto, imagina-se que finos presentes na amostra daquele autor possam ter colaborado para compor uma massa mais substancial sujeita a perdas nesta faixa de temperatura. Já

ROJAS-MAYORGA *et al* (2013) analisaram por TG o osso precursor do carvão. Portanto, nesta região de temperatura observou-se a degradação do material orgânico ainda presente no osso, como proteínas, colágeno e gorduras, o que não é o caso neste estudo.

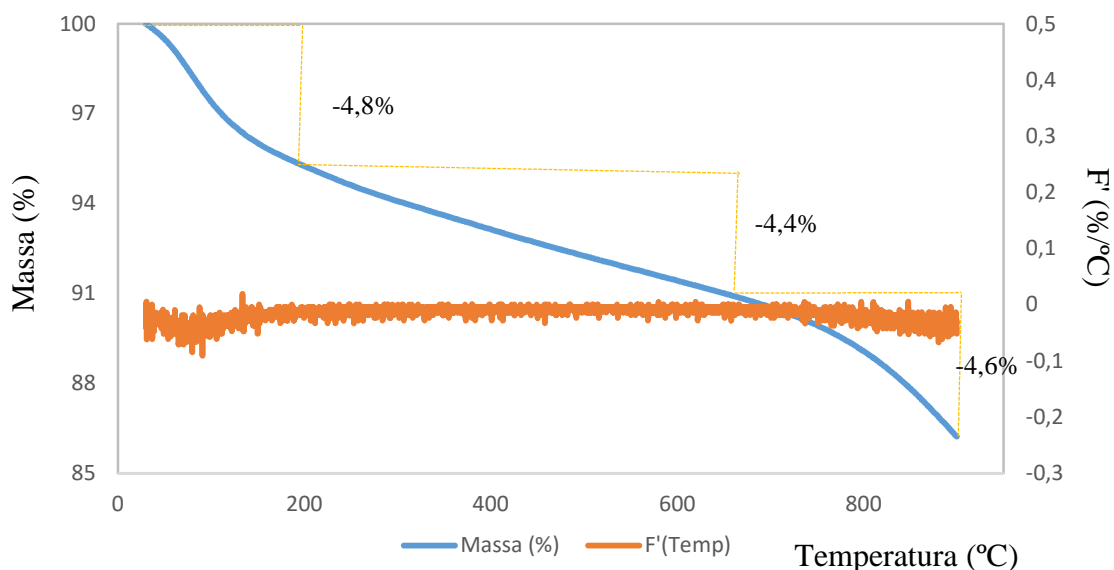


Figura 4.8 – Termograma do carvão de ossos bovinos, gás N₂.

Já a perda final, na região entre 673,3 a 900,0°C, pode ser explicada por decomposição do carbonato, com perda do CO₂ pela calcita, que se inicia a 675°C, com degaseificação completa em 900°C (NIGRI, 2016; RIBEIRO, 2011) ou ainda pelo processo de desidroxilação da hidroxiapatita, onde ocorre a saída de OH⁻ durante o tratamento térmico, o que pode iniciar entre 600 e 800°C, dependendo das condições (ROJAS-MAYORGA *et al*, 2013).

✓ Caracterização e os orgânicos do efluente C-EDR

O efluente concentrado salino da eletrodialise reversa teve composição variada, uma vez que é um efluente real de refinaria que assimila as condições específicas de processo a cada instante. Como o foco do trabalho eram os compostos orgânicos, sua quantificação se deu por análise de DQO e este parâmetro foi monitorado especificamente para cada ensaio, conforme será descrito em detalhes em cada seção deste trabalho, e ficou em torno de 60mg.L⁻¹ para o C-EDR bruto.

Para a determinação de alguns parâmetros com vistas à sua caracterização típica, devido à variabilidade do efluente, foi feita uma média entre diferentes lotes do C-EDR recebidos ao longo do estudo, de forma a compor um valor para descrição do efluente bruto. Os mesmos parâmetros foram medidos para o efluente tratado por adsorção com carvão de ossos bovinos nos testes em batelada, por 4 horas, em *shaker*, a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $\text{pH}=(7,6\pm 0,5)$, $(200\pm 1)\text{rpm}$ e na razão sólido-líquido de 10g.kg^{-1} por ensaio de adsorção em batelada para caracterização típica do tratado em batelada. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.9.

Os resultados obtidos para pH, Cl^- e Sr^{+2} foram similares às médias dos lotes de C-EDR bruto analisados e caracterizados por BECHELENI *et al.* (2015). Entretanto, o mesmo não foi observado para os parâmetros condutividade, Na^+ e Mg^{+2} . Como se trata de um efluente de processo real, suas características podem variar significativamente, dependendo das condições de processo no dia da coleta.

Em relação à comparação entre bruto e tratado, interessante observar que a adsorção por carvão de ossos parece não intervir significativamente em alguns parâmetros, quais sejam, pH, condutividade, sólidos dissolvidos totais (SDT), salinidade e turbidez. A observação para o pH pode ser justificada pela capacidade tamponante do meio, devido ao equilíbrio carbonato e fosfato, promovido pelo carvão de ossos no concentrado, o que foi discutido anteriormente. Em relação à condutividade e salinidade, como ambas estão associados aos sólidos dissolvidos totais e não foi observada mudança significativa pós-tratamento, pode-se concluir que o carvão de ossos agiu preferencialmente na remoção dos orgânicos (como será descrito a seguir) e não dos íons em solução. Em contrapartida, para o cloreto, as concentrações aumentaram em 56% após o tratamento com o carvão de ossos, sugerindo liberação de cloretos no efluente, o que foi confirmado pelas análises de CG/EM que serão apresentadas a seguir. A mesma tendência foi observada para o magnésio, que passou de 25,0 no bruto para $56,0\text{mg.L}^{-1}$ no tratado (mais que dobrando sua concentração). O potencial redox caiu em 13%, sugerindo que a adsorção contribuiu para gerar um meio mais oxidado comparativamente, o que também foi confirmado pelas análises cromatográficas.

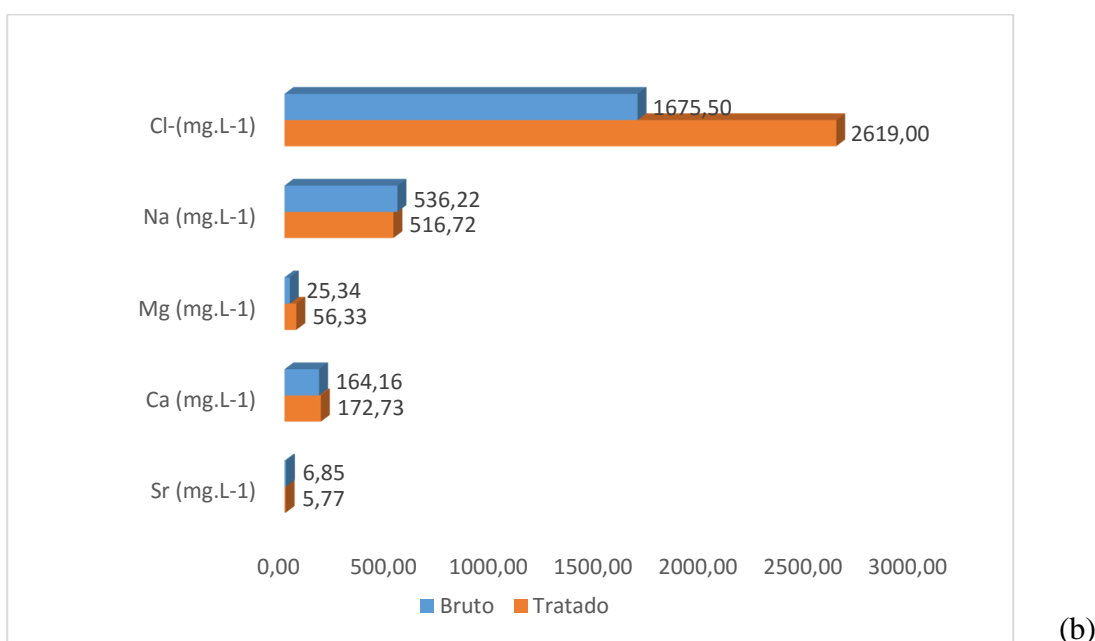
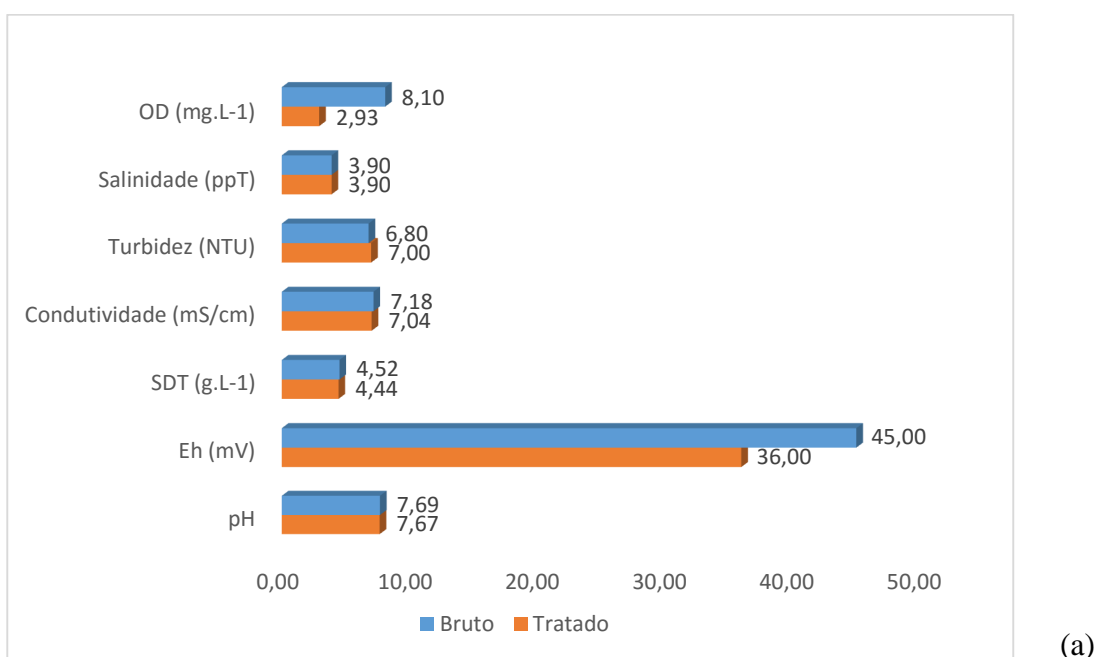


Figura 4.9 – Caracterização do efluente bruto C-EDR e do tratado em teste em batelada por adsorção com carvão de ossos bovinos nos testes em batelada, por 4 horas, em *shaker*, a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $\text{pH}=(7,6\pm 0,5)$, $(200\pm 1)\text{rpm}$ e na razão sólido-líquido de 10g.kg^{-1} (a)multiparâmetros; (b)metais e cloreto.

No entanto, o enfoque para a caracterização do efluente concentrado salino da eletrodialise reversa (C-EDR) foi dado à identificação dos possíveis orgânicos refratários

presentes no efluente e 70 compostos, em mais de 160 picos, foram identificados, como apresentado nos cromatograma da Figura 4.10 e na Tabela 4.3.

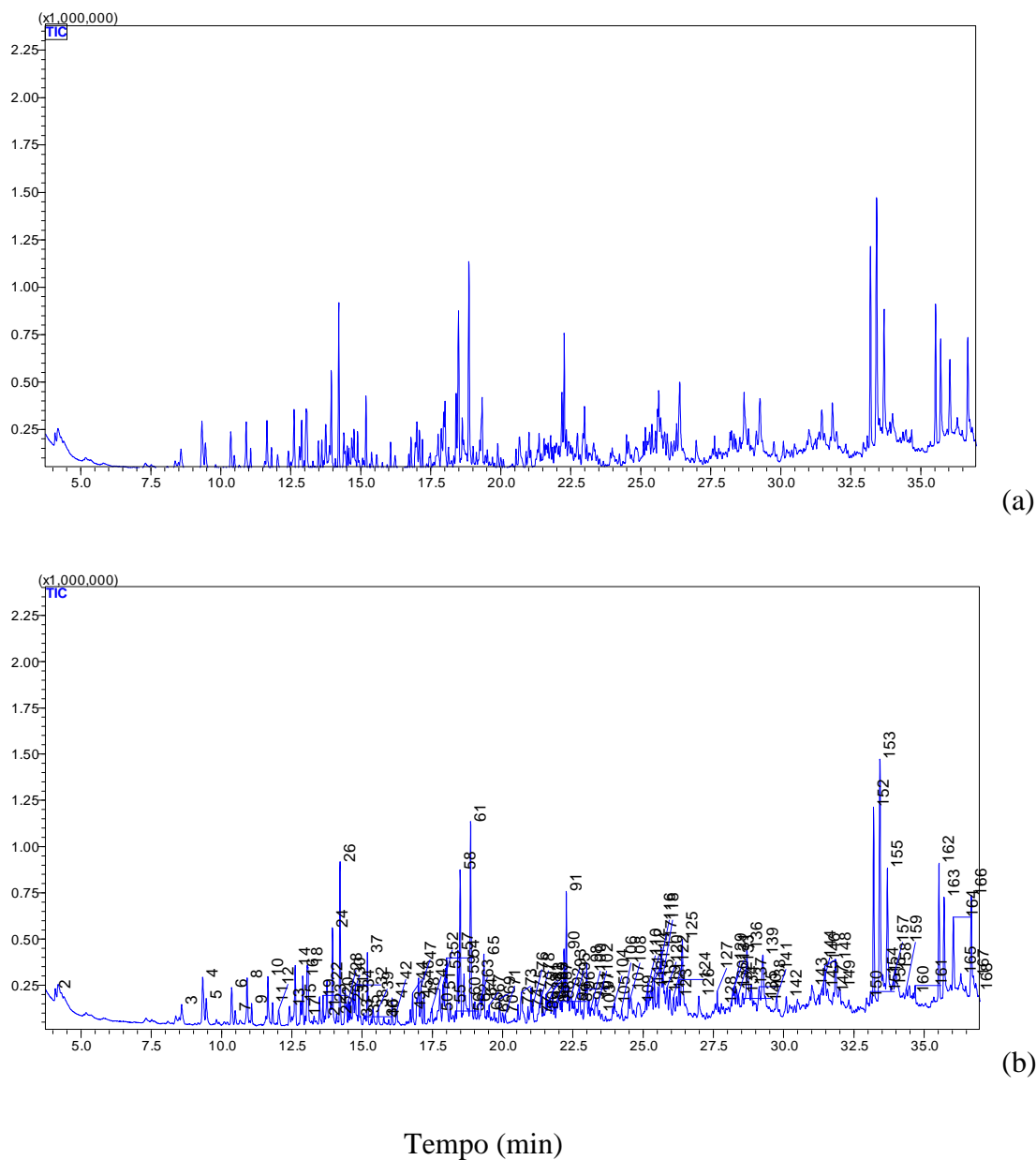


Figura 4.10 – Cromatograma do efluente bruto da eletrodialise reversa (C-EDR) (a) sem identificação dos picos; (b) com identificação dos picos.

Tabela 4.3 – Compostos orgânicos refratários no C-EDR bruto (análise qualitativa)

Efluente Bruto C-EDR		
Item	Compostos	Picos
1	10-metil nonadecano	102
2	o-1-amino, N,N-dipropil- 1-Buteno	142
3	1-hexadecil-2,3-dihidro-1H-Indeno	163
4	2-butil-1-octanol	32
5	4-metil-1-undeceno	7
6	7-metil-1-undeceno	36
7	, 3,5,5-trimetil - 2-Ciclohexeno-1-ona -	8
8	2-exil-1-octanol	62
9	2-(1-metiletil)-, 3-metil éster, (2R-cis)-3,4-ácido oxazolidinodicarboxílico,	137
10	7,9-Di-tert-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona	116
11	(Z)-9-octadecenamida	148 e 166
12	2,5-dimetilbenzaldeído	18
13	Hexadecametil- ciclooctasiloxana,	151
14	Decametil-ciclopentasiloxana	9
15	3,7-dimetildecano	35, 37, 38, 39
16	4-metildecano	3
17	DEHP (dietilhexilftalato)	157
18	Docosano	114, 118, 119, 120, 128, 138, 139, 140, 143, 146
19	1,22-dibromo-docosano	161
20	2,4-dimetil-docosano	54
21	Dodecano	6, 14
22	2,6,11-trimetil-dodecano	22
23	4,6-dimetil-dodecano	30, 82
24	4-metil-dodecano	23
25	2-deoxi-bis(tioheptil)- d-ribose	153
26	2,4-dimetil- eicosana,	21, 78, 83
27	ácido, 2,3-bis[(trimetilsilil)oxi]propil éster eicosanóico	162
28	Heneicosano	84, 110, 111, 127, 129, 130, 156
29	Heptadecano	43, 46, 47, 75, 85, 86, 87, 93, 105, 107, 108, 124
30	2-metil-heptadecano	101
31	Hexadecametil- heptasiloxana	160

Tabela 4.3. – continuação

32	Hexadecano	12, 26, 28, 29, 44, 53, 55, 56, 57, 58, 63, 65, 67, 68, 71, 72, 73, 77, 81, 88, 89, 91, 92, 94, 95, 96, 98, 99, 100, 103, 109, 112, 115, 117, 123, 126
33	4-metil-hexadecano	74
34	Ácido, 1-[[[(2-aminoetóxi)hidroxifosfinil]oxi]metil]-1,2-etanodiila éster hexadecanóico	150
35	Ácido 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etil éster hexadecanóico	155
36	3-metil-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato	121
37	Cloreto de Metileno	1
38	Naftalina	13
39	1- metil-naftaleno	33
40	Ácido n-hexadecanóico	125
41	Nonacosano	149, 158, 159, 168
42	5-(2-metilpropil)- nonano	31
43	5-metil-5-propil-nonano	50, 60
44	Octacosano	122, 154
45	Octadecano	51, 59, 70, 76, 90, 104, 131, 132, 133, 136, 141
46	Ácido 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etil éster octadecanóico	164
47	Ácido 3-oxo-, metil éster-octadecanóico	152
48	2,3,6,7-tetrametil-octano	27
49	6-etil-2-metil-octano	5
50	Pentadecano	42, 49, 52
51	2,6,10-trimetil-pentadecano	79
52	2-metil-pentadecano	69
53	2,4-bis(1,1-dimetiletil)- fenol	61
54	1,1,1-trimetil-N,N-bis[2-(trimetilsilil)oxi]etil] -silanamina-	147
55	Ciclohexildimetóximetil-silano	10
56	Tetracloroetileno	2
57	Tetracosano	144, 167
58	Tetradecano	19, 20, 40, 113
59	4-metil-tetradecano	25, 48, 106
60	5-metil-tetradecano	45, 64, 66, 80, 97
61	Tetrapentacontano	135
62	Tetratetracontano	165
63	Tetratriacontano	134

Tabela 4.3. – continuação

64	Tetratriacontano	145
65	2-etil-tridecano	41
66	2,4-dimetil-undecano	15, 17, 34
67	2,6-dimetil-undecano	16
68	2-metil-undecano	11
69	3,7-dimetil-undecano	4
70	4-etil-undecano	24

O efluente tratado por adsorção com carvão de ossos bovinos nos testes em batelada, por 4 horas, em *shaker*, a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, $\text{pH}=(7,6\pm 0,5)$, $(200\pm 1)\text{rpm}$ e na razão sólido-líquido de $10\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ também foi submetido à caracterização por CG/EM com o objetivo de qualitativamente se observar a eficiência do processo. Como será discutido em detalhes no capítulo 6 desta tese, o sistema carvão de ossos bovinos-orgânicos refratários do C-EDR parece estar limitado em relação ao processo de adsorção, havendo orgânicos que são adsorvidos e também alguns que não o são. Em outras palavras, foi possível identificar vários compostos que estavam presentes no tratado da mesma forma que no bruto, não sendo, portanto, possível sua completa remoção. Todavia, ressalta-se que a intensidade dos picos foi menor, como pode ser observado na Figura 4.11, o que se esperava pela redução de DQO observada, o que será discutido em detalhes na seção 4.3.3 deste capítulo.

Observou-se que uma complexa mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa perfizeram a grande maioria dos compostos orgânicos refratários, majoritariamente alcanos e alquenos. De fato, alcanos não são muito reativos e possuem baixa atividade biológica, o que os faz recalcitrantes ao tratamento secundário de efluentes e daí, sua presença na corrente do concentrado da EDR. Além destes, também foram identificados aromáticos, ácidos carboxílicos, aminas e amidas. Os picos mais pronunciados (24, 26, 58, 61, 91, 115, 152, 153, 161, 162, 163 e 166) foram os referentes aos compostos em negrito da Tabela 4.3, a saber: (Z)-9-octadecenamida, 1,22-dibromo-docosano; hexadecano, 2-deoxi-bis(tioheptil)- d-ribose; ácido, 2,3-bis[(trimetilsilil)oxi] propil éster eicosanóico, ácido 3-oxo-metil éster-octadecanóico, 2,4-bis(1,1-dimetiletil) - fenol, 4-etil-undecano, 1-hexadecil-2,3-dihidro-1H-Indeno.

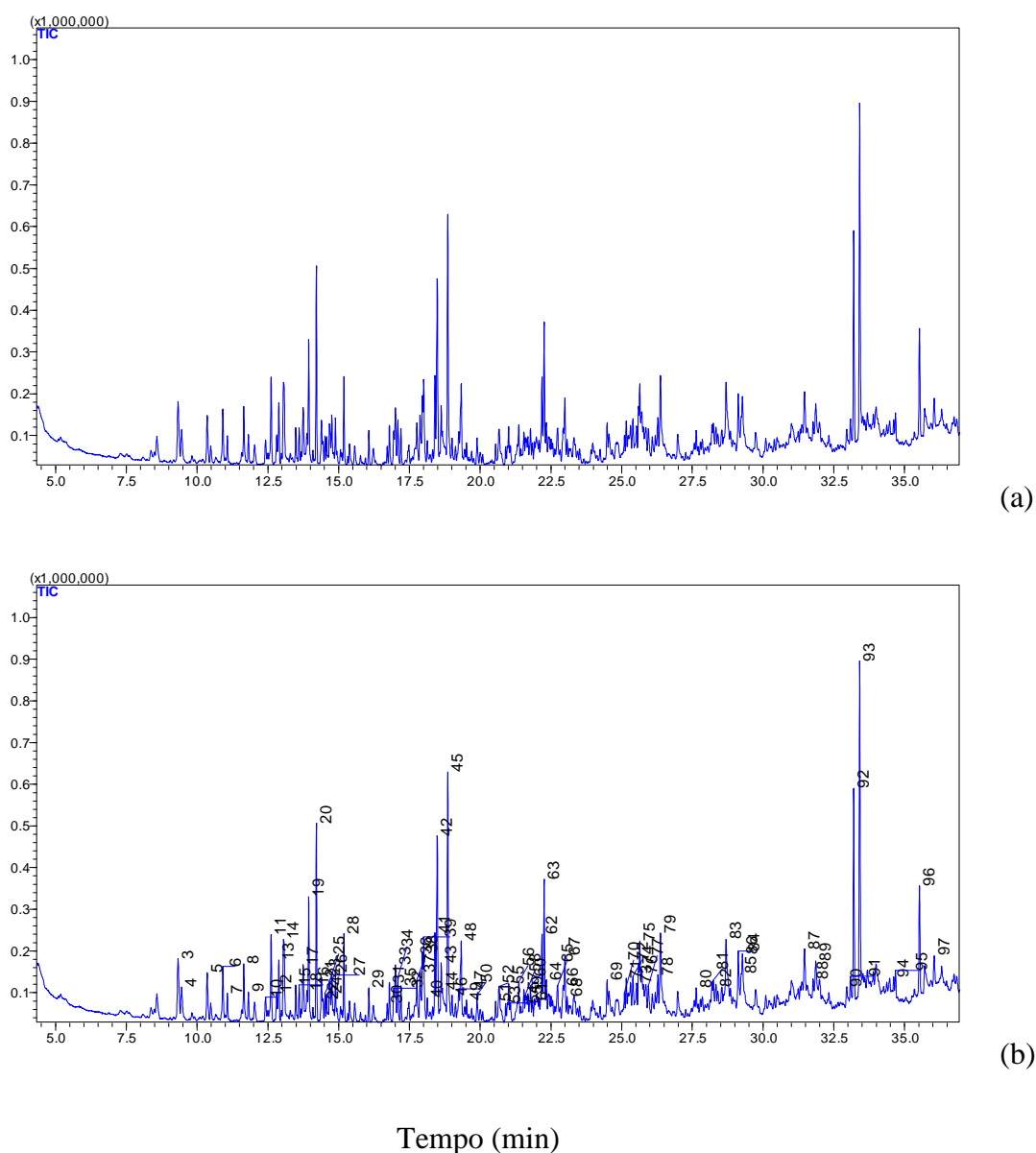


Figura 4.11 – Cromatogramas das amostras do C-EDR tratado por adsorção com carvão de ossos bovinos em testes em batelada em *shaker*, 25,0°C, 200rpm, pH=7,6, tempo de equilíbrio=4h e razão sólido/líquido de 10g.kg⁻¹(a) sem identificação dos picos; (b) com identificação dos picos.

Para fins de avaliação da eficiência do processo, os compostos “repetidos” foram suprimidos, já que estavam presentes também no tratado. Por outro lado, alguns compostos parecem ter realmente ficado retidos no adsorvente, ou ter participado de alguma reação que deu origem a outros distintos e estes são os de maior interesse, uma vez que parece ser sobre eles o maior poder de ação do carvão de ossos. Na Tabela 4.4

estão elencados os 25 compostos do C-EDR bruto que não foram observados no efluente tratado (portanto, os compostos efetivamente adsorvidos e/ou reagidos durante o tratamento).

Tabela 4.4 – Compostos do efluente C-EDR bruto efetivamente adsorvidos ou reagidos ao longo do processo de adsorção.

Efluente Bruto C-EDR – compostos adsorvidos e/ou reagidos		
Item	Compostos	Picos
1	10-metil-nonadecano	102
2	N,N-dipropil-1-Buteno-1-amina,	142
3	1-hexadecil-2,3-dihidro-1H-Indeno	163
4	4-metil-1-undeceno	7
5	7-metil-1-undeceno	36
6	ácido 2-(1-metiletil)-, 3-metil éster, (2R-cis)- 3,4-oxazolidino-dicarboxílico	137
7	4-metil-decano	3
8	DEHP (dietilhexilftalato)	157
9	2,6,11-trimetil-dodecano	22
10	2-metil-heptadecano	101
12	Ácido, 1-[[[(2-aminoetóxi)hidroxifosfinil]oxi]metil]-1,2-etanodiil éster hexadecanóico	150
13	Ácido 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etil éster hexadecanóico,	155
14	1-metil-naftaleno	33
15	Nonacosano	168
16	5-metil-5-propil-nonano	50 e 60
17	Octacosano	122 e 154
18	Ácido 2-hidroxi-1-(hidroximetil)etil éster octadecanóico	164
19	6-etil-2-metil-octano	5
20	1,1,1-trimetil-N,N-bis[2-[(trimetilsilil)oxi]etil]-silanamina,	147
21	Tetradecano	113
22	Tetrapentacontano	135
23	Tetratetracontano	165
24	Tetratriacontano	134 e 145
25	4-etil-undecano	24

Já na Tabela 4.5 estão elencados os 5 compostos presentes no efluente tratado inexistentes no bruto. Interessante notar que, para o tratado, os compostos presentes foram cloreto e

ácidos carboxílicos majoritariamente. Os compostos em negrito e itálico da Tabela 4.5 podem ser produto de reação dos precursores, também destacados na Tabela 4.4.

Tabela 4.5 – Compostos orgânicos originados durante tratamento em batelada por adsorção em carvão de ossos bovinos, ausentes no efluente bruto

Efluente tratado filtrado - sem repetições		
Item	Compostos	Picos
1	Ácido docosila éster docosanóico	97
2	Cloreto de dodecanoíla	88
3	Ácido heptadecanóico	85
4	5-etil-2-metil-octano	5
5	[(hexadeciloxi)metil]- oxirano	90

De fato, a literatura afirma que, apesar de alcanos serem pouco reativos, reações radiculares de halogenação podem ocorrer levando à produção de haloalcanos, como é o caso do cloreto de dodecanoíla. Neste caso, os átomos de H do alcano são progressivamente substituídos pelo cloro. De fato, sabe-se que os radicais livres desempenham um papel importante na maioria das reações dos alcanos, tais como o craqueamento e a reforma. Neste caso, o cloreto foi proveniente do próprio efluente, conforme confirma a análise de cloretos realizada (Figura 4.9). Já o ácido heptanodecanóico pode ter sido produzido a partir do 2-metil-heptadecano, Figura 4.12.

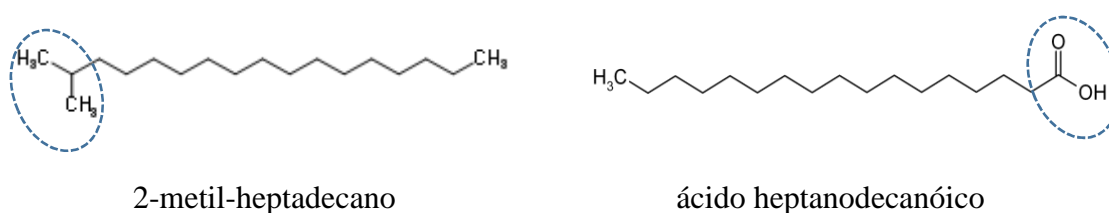


Figura 4.12 – Fórmulas estruturais para os compostos 2-metil-heptadecano e ácido heptanodecanóico

4.3.2. Estudos de equilíbrio

A adsorção dos orgânicos refratários do C-EDR em carvão de ossos bovinos foi monitorada ao longo de 72 horas de experimentos. À temperatura ambiente ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$), o equilíbrio foi atingido dentro de 4 horas, tempo após o qual não foi percebida variação

superior a 5% em termos de remoção de DQO. Portanto, os testes de adsorção para obtenção das isotermas foram realizados por 4 horas, em diferentes razões sólido-líquido, conforme descrito anteriormente. As condições de pH e de agitação foram de $7,6 \pm 0,5$ e 200 ± 1 rpm, respectivamente. Na Figura 4.4 estão apresentados os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais e na Tabela 4.6 encontram-se os parâmetros obtidos em cada ajuste.

Embora ambos os modelos testados tenham apresentado coeficientes de determinação elevados ($R^2 > 0,99$) e num nível de significância de 5% (p-valores $< 0,05$), sinalizando bons ajustes, o modelo de Freundlich pareceu descrever melhor o sistema, nas condições avaliadas, considerando os valores dos parâmetros. De fato, os parâmetros de Langmuir foram negativos, o que pode acontecer para avaliação da adsorção em sistemas aquosos, o que é o caso. Portanto, também podem sugerir que tal modelo não seja adequado para descrever o sistema. Com efeito, a hipótese de Langmuir de adsorção química em monocamada certamente está longe do sistema real C-EDR-carvão de ossos bovinos, uma vez que orgânicos residuais no efluente são majoritariamente hidrocarbonetos de cadeia longa (C10 ou maiores), compostos benzênicos e fenólicos, além de ácidos orgânicos de cadeia longa, como anteriormente descrito neste estudo (Tabela 4.3) e também por BECHELENI *et al.* (2015). Desta forma, acredita-se que a adsorção esteja ocorrendo em multicamadas, uma vez que as moléculas são grandes e podem se sobrepor, como é suposto pelo modelo de Freundlich, que considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, de diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO *et al.*, 2009).

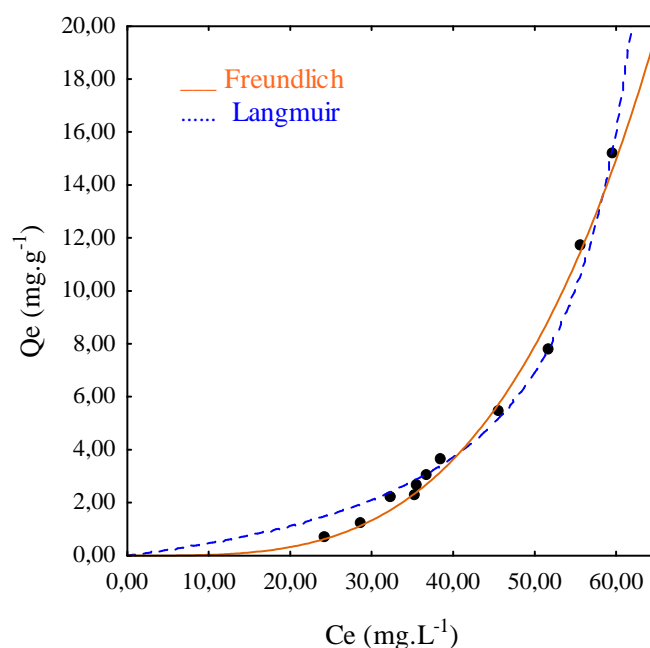


Figura 4.13 – Isotermas de adsorção para o sistema carvão de ossos bovinos – orgânicos refratários do efluente C-EDR: $T=25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,6\pm 0,5$, agitação orbital de $200\pm 1\text{rpm}$, tempo de equilíbrio= 4h .

Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais.

Modelo	Langmuir	Freundlich
Parâmetros	$Q_{\max} = -2.85\text{mg.g}^{-1}$ $K_L = -0.14\text{L.mg}^{-1}$	$n = 0.286$ $K_f = 0.92.10^{-5}\text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}\text{mg}^{-1/n}$
R^2	0.9927	0.9948
p-valor	0.0000	0.0000

De fato, segundo WORCH (2012), a isoterma de Freundlich é muito usada para descrever a adsorção em processos de tratamento de águas com carvão ativado, sendo inclusive usada para modelos preditivos para adsorção multicomponente. Ademais, CIOLA (1981)

e MCKAY (1996) *apud* NASCIMENTO *et al* (2014) reforçam sua aplicação a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada.

Considerando que a faixa de concentração de orgânicos no C-EDR é da ordem de 30mg.L^{-1} em termos de carbono orgânico dissolvido e aproximadamente 60mg.L^{-1} , em termos de DQO, o modelo de Freundlich também é adequado, já que descreve bem uma faixa média de concentrações, não retratando nem a faixa linear que ocorre a concentrações muito baixas e nem o efeito de saturação presente em concentrações muito elevadas (WORCH, 2012).

O formato da isoterma obtida neste trabalho se enquadra no formato da isoterma tipo III, segundo relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.* 2015). Isotermas do tipo III apresentam uma forma convexa em toda faixa de concentração e, portanto, não apresentam formação de monocamada identificável. Ainda segundo THOMMES *et al.* (2015), a equação de Freundlich se ajusta a esse tipo de isoterma, o que foi confirmado pelos resultados obtidos. A forma convexa se dá pelo fato das interações do adsorvato com o adsorvente serem menos significativas que as interações entre as moléculas do próprio adsorvato. Este comportamento explica a baixa taxa de adsorção a baixas concentrações e um aumento relativo à medida que a concentração aumenta, devido às interações com o sólido ou ainda à formação de múltiplas camadas. De fato, os valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste por Freundlich confirmam o caráter não favorável da isoterma. A força de adsorção, retratada pelo coeficiente de adsorção, parâmetro K, foi baixa (da ordem de 10^{-5}) e o parâmetro n, relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (o que determina a curvatura da isoterma), foi aproximadamente 0,3 ($n < 1$); desta forma, o adsorvente possui maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois, e baixa do adsorvente com o adsorvato (DELLE-SITE, 2001 *apud* NASCIMENTO *et al.* 2014 e WORCH, 2012).

Já que a formação de multicamadas sugere um mecanismo de fisiossorção, a temperatura e a termodinâmica foram avaliadas para checar se foi o caso, como será descrito na seção 4.3.4 deste trabalho, a seguir.

4.3.3. Temperatura e Termodinâmica

Foram realizados três estudos cinéticos em diferentes temperaturas (20, 25 e 35°C) a fim de se elucidar acerca da termodinâmica do sistema e estes serão discutido em detalhes na seção 4.3.4. Foi observado que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura, o que mostra a ocorrência de um processo exotérmico, corroborando a hipótese do mecanismo de fisissorção para a retenção dos orgânicos residuais pelo carvão de osso. Os resultados dos cálculos dos parâmetros termodinâmicos, reportados na Tabela 4.7, confirmam a natureza exotérmica da adsorção no sistema orgânicos refratários do C-EDR-carvão de ossos bovinos ($\Delta H = -54,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabela 4.7 –Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos orgânicos residuais do C-EDR por carvão de ossos em batelada

Temperaturas (°C)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (kJ.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	R ²
20,0±0,1	-12,09			
25,0±0,1	-11,36	-54,30	-0,144	0,9095
35,0±0,1	-9,92			

De acordo com MARCZEWSKI *et al.* (2016), como $\Delta H < 0$ o processo é favorecido do ponto de vista entálpico e, apesar da entropia apresentar um valor baixo, porém negativo, parcialmente reduzindo o efeito da entalpia, a espontaneidade é confirmada com o valor negativo obtido para a variação da energia livre de Gibbs. Interessante observar também que o valor de ΔH para o sistema ($-54,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) não foi nem tão baixo quanto $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, em termos de energia, valor este reportado na literatura como um “limite superior” para fisissorção, nem tão alto que chegasse a 80 a $450 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, valores reportados como típicos para a ocorrência de quimissorção, da ordem de grandeza dos valores de ligações para reações químicas (WANG *et al.* 2010). Portanto, reunindo as informações previamente descritas e considerando que o sistema avaliado é um sistema real, em que mais de setenta compostos orgânicos de cadeia longa estão presentes, a formação de multicamadas de fato acontece e, portanto, acredita-se que o mecanismo de fisissorção seja predominante. Contudo, o elevado valor de ΔH pode sugerir que não apenas interações de Van der Waals estejam presentes, mas também interações eletrostáticas mais fortes (MONASH e PUGAZHENTHI, 2009). De fato, ligações de hidrogênio entre o carvão de ossos e os

ácidos carboxílicos, aminas e amidas presentes no efluente podem estar presentes. Ou ainda, há que se considerar a possibilidade de um mecanismo misto.

ROCHA *et al.* (2011) estudaram o potencial zeta de carvão de osso para $\text{pH} > 5,0$ e, como a fase principal presente no carvão osso é a hidroxiapatita, a maior parte dos grupos superficiais (fosfatos, hidroxilas e também o carbonato da calcita) é negativa a pH superior a 5, que foi o caso nesta investigação. Portanto, as possíveis interações com os compostos orgânicos se dariam por ligações de hidrogênio, entre heteroátomos eletronegativos como o oxigênio, presente nos grupos fosfato, carbonato e hidroxila do carvão de ossos e o átomo de hidrogênio de ligações O-H e N-H dos ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas presentes no efluente, por exemplo, e ocorreriam primeiro. Em seguida, as interações fracas, tais como as de van der Waals, entre longas cadeias de hidrocarbonetos aderidas ao sólido, poderiam estar presentes. De fato, o tipo de isoterma obtida para o carvão de osso na caracterização para determinação de área superficial e porosidade pelo método de Brunauer-Emmet e Teller (BET) foi a isoterma tipo 5, típica para interações adsorvato-adsorvente relativamente fracas (THOMMES 2015). Outro aspecto importante para reforçar a hipótese de fisissorção foi que a regeneração térmica, que será descrita em detalhes no capítulo 5 desta tese, foi possível.

As energias livres de Gibbs mostram a natureza espontânea e viabilidade da sorção dos compostos orgânicos refratários pelo carvão de osso, sendo o processo mais energeticamente favorecido na medida em que a temperatura diminui. Os valores negativos de ΔS sugerem a diminuição da desordem com o processo adsorptivo, o que pode ser explicado pela diminuição da concentração de adsorvato na interface solução-sólido, indicando, desta forma, o aumento na concentração dos orgânicos na fase sólida (RINCON-SILVA *et al.*, 2016;. GOSWAMI e GHOSH, 2005). Na verdade, de acordo com GOSWAMI e GHOSH (2005), esta é uma consequência normal do fenômeno de adsorção física que ocorre através de interações eletrostáticas, como sugerido anteriormente.

4.3.4. Cinética da remoção de orgânicos residuais por carvão de osso

Os estudos cinéticos foram realizados para se elucidar acerca da taxa de adsorção dos orgânicos refratários residuais no carvão de ossos bovinos, bem como para se obter a modelagem cinética aplicável ao sistema. Para os estudos cinéticos, a razão sólido-líquido selecionada foi a de 10g de carvão de osso.kg⁻¹de efluente C-EDR, uma vez que esta razão apresentou mais de 70% da remoção percentual máxima de DQO, com consumo consideravelmente menor de adsorvente, como mostrado na Figura 4.14. Em outras palavras, entendeu-se que seria uma escolha interessante do ponto de vista de engenharia, em termos de custo-benefício.

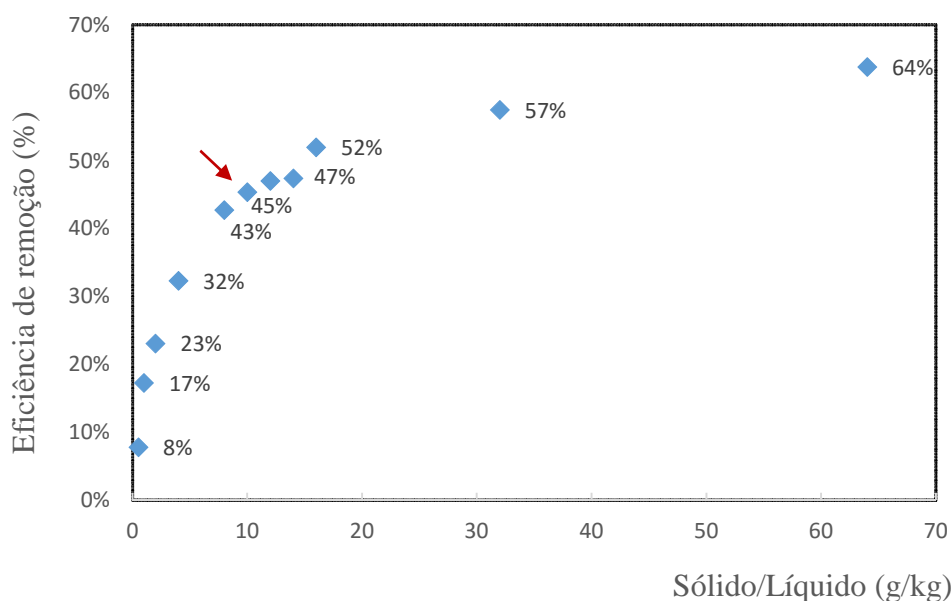


Figura 4.14 – Remoção percentual de orgânicos, em termos de DQO, para diferentes razões sólido-líquido.

A adsorção dos orgânicos residuais do efluente C-EDR em carvão de ossos bovinos foi monitorada, em termos de concentração de DQO, ao longo de 72 horas de experimentos como mostrado na Figura 4.15 (a) e (b).

Para os testes em temperatura ambiente ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$) pôde-se perceber uma remoção aguda dentro de apenas 2 horas de experimentos e o equilíbrio foi alcançado após 4 horas, atingindo 54% em termos de remoção de DQO dissolvida ($C/C_0 = 0,46$).

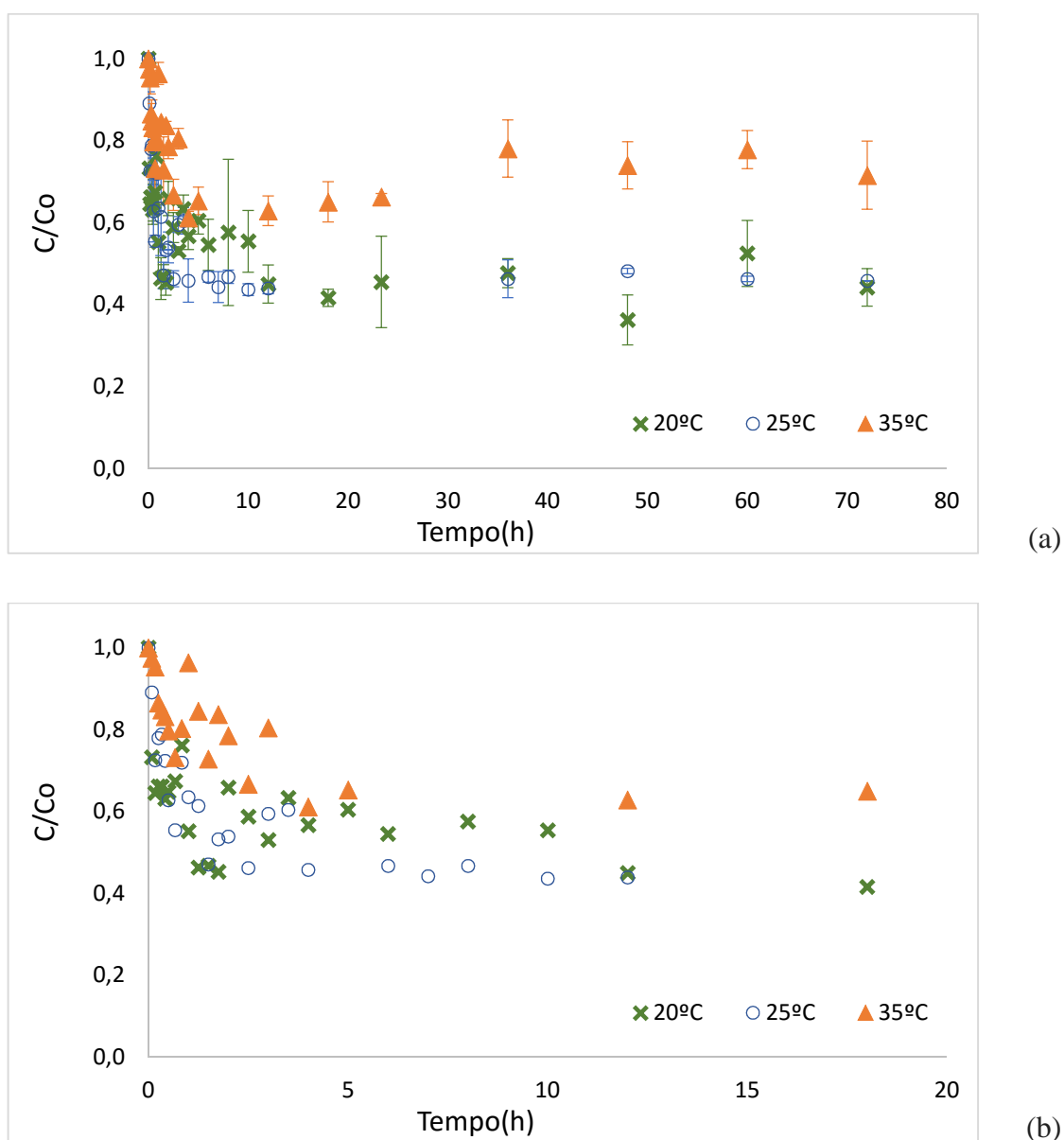


Figura 4.15 – Estudos cinéticos para a adsorção dos orgânicos refratários do C-EDR em carvão de ossos bovinos, às temperaturas de $20,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$; $25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e $35,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (a) por 72h; e (b) por 20h, barras de erros suprimidas.

A rápida adsorção inicial, especialmente nas primeiras 2 horas, foi uma característica interessante e pode ser atribuída à ocupação de sítios ativos por moléculas grandes e menos apolares dos hidrocarbonetos refratários (possível formação de ligações de hidrogênio, entre o oxigênio dos grupos fosfato e carbonato do carvão de ossos e o átomo de hidrogênio de ligações O-H e N-H dos ácidos carboxílicos, aminas e amidas presentes no efluente, por exemplo). Na medida em que estes sítios ativos vão se ocupando, a

difusão do soluto para o interior dos poros do adsorvente passa a ficar mais prejudicada e lenta, devido a impedimento estérico. Portanto, uma nova camada de adsorção, formada a partir do soluto adsorvido, se iniciaria e assim por diante. Em outras palavras, como multicamadas são formadas, cada molécula seria um novo sítio de adsorção para as demais.

O mesmo tempo de equilíbrio (4 horas) foi observado a $35,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, no entanto, a remoção de compostos orgânicos pelo carvão de osso diminuiu (cerca de 31% de remoção). De fato, de acordo com MARCZEWSKI *et al.* (2016), o efeito da temperatura sobre a adsorção de compostos orgânicos para aplicações em águas é de grande relevância, uma vez que depende da solubilidade das espécies em água, o que é diretamente afetado pela temperatura. Em outras palavras, apesar do fato de o tempo de equilíbrio ter sido o mesmo, a adsorção dos orgânicos residuais pelo carvão de osso foi menos favorecida a temperaturas mais elevadas, o que é típico quando a adsorção exotérmica ocorre, o que foi mostrado na seção anterior, quando do cálculo dos parâmetros termodinâmicos.

Por outro lado, no sistema estudado a $20,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, a remoção final foi semelhante ao da temperatura ambiente (cerca de 50%). No entanto, o equilíbrio foi alcançado apenas depois de 18 horas de experimentos, o que sugere que temperaturas mais baixas podem diminuir a taxa de adsorção dos orgânicos pelo carvão de osso. Segundo AL-QODAH (2000), mudanças de temperatura influenciam a capacidade adsorptiva no equilíbrio para um determinado adsorvato, o que pareceu ser o caso. De fato, a diminuição da temperatura leva a uma redução da taxa de difusão das moléculas através das camadas porosas internas e externas, devido ao aumento da viscosidade da solução.

A modelagem cinética foi realizada e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, como apresentado na Tabela 4.8, e os parâmetros foram obtidos para as diferentes condições de temperatura e pH.

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a diferença entre a concentração na fase sólida num tempo t qualquer e no equilíbrio é a força propulsora da adsorção e que a taxa global de adsorção é o quadrado da força motriz (CRINI e BADOT, 2008; HO e MCCAY, 2000).

Tabela 4.8 – Parâmetros cinéticos para a adsorção dos orgânicos residuais do C-EDR por carvão de ossos bovinos – estudos em batelada.

T (°C)	pH	Parâmetros de pseudo-segunda ordem		q _e (real) (mg.g ⁻¹)	R ²	R ²	R ²
		k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)		Pseudo-segunda ordem	Pseudo-primeira ordem	Elovich
20,0±0,1	7,7±0,5	0,0100	3,000	3,046	0,9857	0,0982	0,6428
25,0±0,1	7,6±0,5	0,0184	3,205	3,225	0,9993	0,3831	0,7639
35,0±0,1	7,9±0,1	0,0601	1,979	2,372	0,9716	0,3429	0,5060

O modelo previu, à temperatura ambiente, um valor de q_e de 3,205mg.g⁻¹, muito próximo ao valor real (q_e=3,225mg.g⁻¹). O contrassenso encontrado no ajuste cinético é que o modelo de pseudo-segunda ordem indica quimissorção (NIGRI, 2016; HO e MCAY, 2000); entretanto, como descrito anteriormente, não se acredita que seja este o caso, já que há formação de multicamadas.

4.3.5. Carvão de ossos bovinos *versus* carvão ativado convencional

Com o objetivo de se comparar o carvão de ossos bovinos com o carvão ativado convencionalmente usado nas empresas, que tem como componente majoritário o carbono, foram realizados estudos no equilíbrio com este adsorvente, para se verificar a eficiência de remoção de orgânicos em termos de DQO. Na Figura 4.16 são apresentados os resultados para ambos os carvões, em testes em batelada, nas mesmas condições adotadas para o equilíbrio do carvão de ossos, a saber: tempo de equilíbrio de 4 horas, temperatura de 25.0±0.1°C, agitação orbital a 200±1rpm, pH monitorado de 7.6±0.5.

Observou-se um melhor desempenho de remoção dos orgânicos quando da utilização do carvão de ossos bovinos, comparativamente ao carvão convencional testado (Sulfal Química, para laudo técnico, vide Anexo III). Na análise de multipontos de BET, o carvão convencional apresentou características de superfície bem distintas do carvão de osso. Apesar da superfície específica mais de quatro vezes maior (438,27m².g⁻¹ contra 89,59m².g⁻¹ do carvão de ossos), o carvão convencional apresentou estrutura predominantemente microporosa, com diâmetro médio de poros por volta de 1,2nm e tamanho médio dos microporos inferior (a metade), do tamanho médio dos microporos do carvão de osso (0,98nm versus 1,98nm). Isto reforça a hipótese de impedimento

estérico para penetração nos microporos devido ao tamanho das moléculas do adsorvato (hidrocarbonetos de cadeia longa). Em outras palavras, parte da capacidade adsortiva é comprometida pelo processo adsortivo que ocorre no interior dos poros do adsorvente.

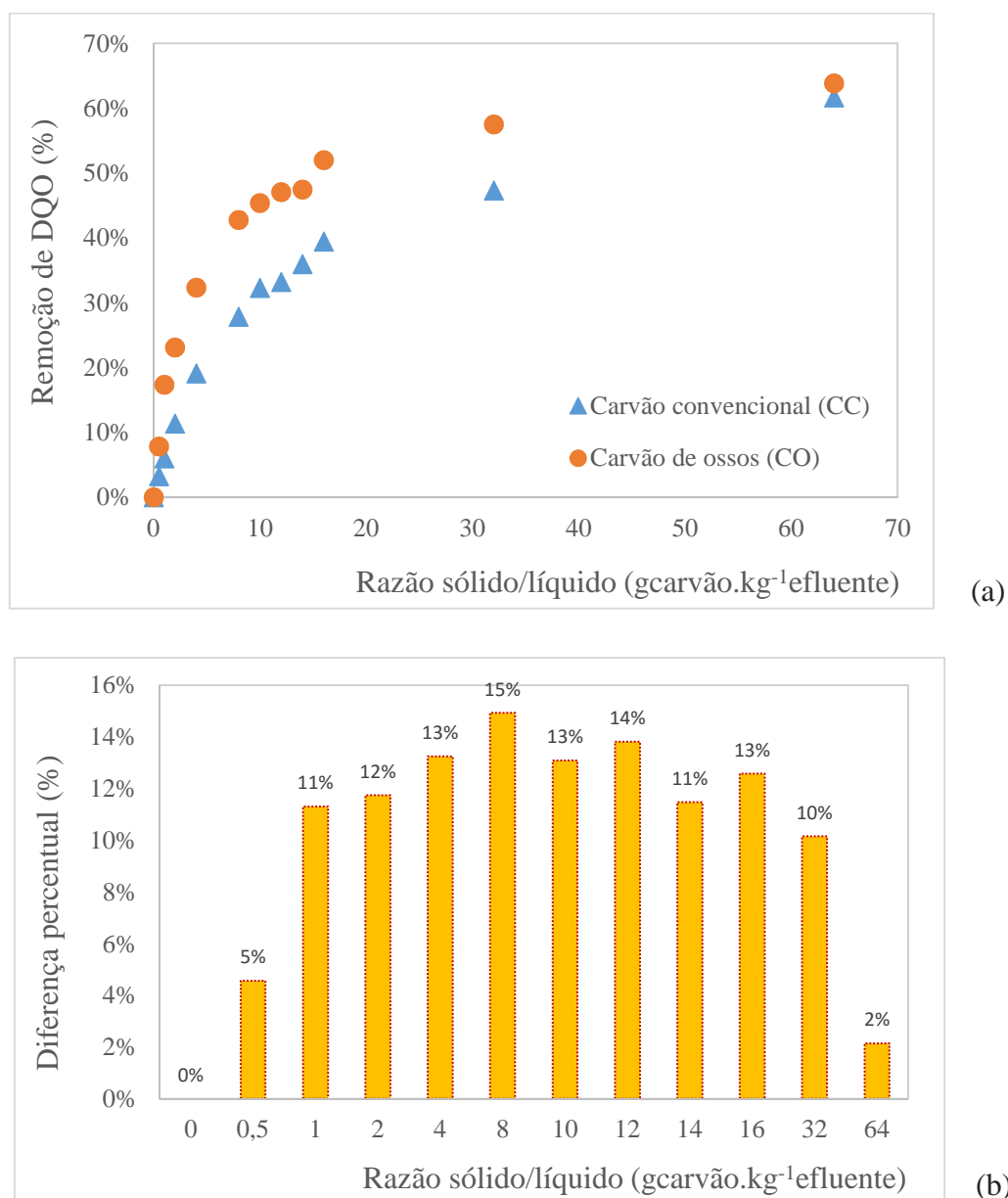


Figura 4.16 – Comparação entre os adsorventes para a remoção de orgânicos refratários do efluente, em termos de DQO, $T=25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,6\pm 0,5$, agitação orbital de $200\pm 1\text{rpm}$, tempo de equilíbrio= 4h (a) eficiência percentual de remoção, para o carvão convencional (CC) e para o carvão de ossos bovinos (CO); e (b) diferença percentual entre a remoção por CO e por CC.

4.4. Conclusões

O carvão de ossos bovinos investigado como adsorvente para remoção de orgânicos refratários presentes na corrente de concentrado salino da eletrodialise reversa (C-EDR), tamanho de partícula de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm), apresentou área superficial de $90\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, com estrutura mesoporosa (diâmetro de 5,7nm e volume total de poros de $0,2513\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$), sendo formado por hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), e calcita (CaCO_3). Três regiões de perda mássica com a temperatura estiveram presentes, atribuídas à perda de umidade, remoção de carbono orgânico e descarbonatação da calcita e/ou desidroxilação da hidroxiapatita. O pH do ponto de carga zero foi de 6,93, indicando que a superfície do carvão ficou carregada negativamente nos pHs em que os testes de adsorção foram realizados, maiores.

O efluente C-EDR é composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa, predominantemente alcanos e alquenos de cadeia longa (C10 a C50), além de aromáticos, ácidos carboxílicos, aminas e amidas, sendo que os compostos predominantes foram 9-octadecenamida, (Z)-; docosano, 1,22-dibromo-; d-ribose, 2-deoxy-bis(tioheptil)-; ácido eicosanóico, 2,3-bis[(trimetilsilil)oxi]propil ester; hexadecano; ácido octadecanóico, 3-oxo-, metil ester; fenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-; undecano, 4-etil-. Os mais de 70 compostos orgânicos refratários identificados no C-EDR contribuíram com uma carga de DQO em torno de 60 a $65\text{mg}.\text{L}^{-1}$ no efluente bruto. A análise dos compostos do efluente tratado em testes de batelada indicaram que o sistema carvão de ossos bovinos-orgânicos refratários do C-EDR parece limitado em relação ao processo de adsorção, havendo orgânicos que são adsorvidos e também alguns que não o são, uma vez que foram identificados vários compostos que estavam presentes no tratado da mesma forma que no bruto, não sendo, portanto, possível sua completa remoção. Cinco compostos que não estavam presentes no bruto foram observados no tratado: ácido docosanóico, éster de docosil; cloreto de dodecanoíla, ácido heptadecanóico, 5-etil-2-metil octano e (hexadeciloxi)metil-oxirano.

A forma da isoterma obtida por análise de multipontos de Brunauer-Emmet-Teller sinalizou uma isoterma do tipo V, que indica interações relativamente fracas dos adsorventes micro ou mesoporosos com o adsorvato em baixas faixas de pressão parcial.

O equilíbrio para o sistema carvão de ossos bovinos – orgânicos refratários do efluente C-EDR, à $T=25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,6\pm 0,5$, agitação orbital de $200\pm 1\text{rpm}$ foi obtido em 4h e o modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando fisissorção em multicamadas, o que se considera bem provável num sistema real, em que mais de setenta compostos orgânicos de cadeia longa estão presentes.

A avaliação da termodinâmica sinalizou um processo espontâneo e confirmou a natureza exotérmica da adsorção no sistema orgânicos refratários do C-EDR-carvão de ossos bovinos, com $\Delta H=-54.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. O elevado valor de ΔH , considerando-se um processo de fisissorção, pode sugerir que não apenas interações de Van der Waals estejam presentes, mas também interações mais fortes, como por exemplo ligações de hidrogênio entre as aminas, amidas e ácidos carboxílicos presentes no efluente e grupos fosfato e carbonato do carvão de ossos.

A rápida adsorção inicial observada nos estudos cinéticos (cerca de 54% de remoção apenas nas primeiras 2 horas) sugerem a ocupação de sítios ativos do carvão por moléculas grandes e menos apolares dos hidrocarbonetos refratários (interações eletrostáticas, por exemplo) e, na medida em que estes sítios ativos vão se ocupando, a difusão do soluto para o interior dos poros do adsorvente passa a ficar mais prejudicada e lenta, devido a impedimento estérico. Portanto, uma nova camada de adsorção, formada a partir do soluto adsorvido, se iniciaria e assim por diante. Em outras palavras, como multicamadas são formadas, cada molécula seria um novo sítio de adsorção para as demais.

A redução da temperatura nos estudos cinéticos aumentou o tempo de equilíbrio de 4 para 18 horas, indicando diminuição na taxa de adsorção dos orgânicos pelo carvão de osso, com redução da taxa de difusão das moléculas através das camadas porosas internas e externas.

O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, tendo previsto, à temperatura ambiente, um valor de q_e de $3,205\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, muito próximo ao valor real ($q_e=3,225\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Comparativamente ao carvão ativado convencional testado, na mesma granulometria e nas mesmas condições de teste ($T=25,0\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,6\pm 0,5$, agitação orbital de $200\pm 1\text{rpm}$, tempo de equilíbrio=4h), o carvão de ossos bovinos apresentou melhor desempenho, em termos de remoção percentual de orgânicos, atribuído principalmente à sua estrutura mesoporosa, capaz de abrigar os hidrocarbonetos de cadeia longa mais facilmente que o carvão convencional, microporoso.

4.5. Referências

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2001). ABNT NBR NM 27:2001 - Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=306>. Acesso em out/2015.

AL-QODAH, Z.(2000). Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research* 17, 4295-4303.

ALI, R. K.; HULYA, K. (2010) Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 179, p. 332-339.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22ed. Washington, United States of America.

ATKINS, P.W. e PAULA, J. de.(2008) *Físico-química*. 8. Ed.Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 427p.

BARROS, M. A. S. D., SILVA, E. A., ARROYO, P. A. (2004) Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. *Chemical Engineering Science* 59, pp. 5959-5966.

BECHELENI, E.M.A., BORBA, R.P., SECKLER, M.M., ROCHA, S.D.F. (2015) Water recovery from saline streams produced by electrodialysis. *Environmental Technology Journal*. 36, No. 3, 386–394.

CLARK, H.L. M. (2010) *Remoção de Fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café*. 2010. 115 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CLAUDINO, A., MOREIRA, R. de F. P. M., JOSÉ, H. J. (2004) Remoção de fenol em solução aquosa utilizando carvão ativado a partir de turfa In: *XV COBEQ – A Engenharia Química e o Crescimento Sustentável e XX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO*.

- COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. HARKER, J.H. (2002). Chemical engineering – Volume 2. Particle Technology and Separation Processes. Butterworth-Heinemann, Oxford. 5ed. 1170p.
- CRINI, G.; BADOT, P.M. (2008) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption process using batch studies: a review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, Elmsford, v. 33, n4, p399-447.
- FARMER VC: (1974) *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London
- FEBRIANTO, J., KOSASIH AN, SUNARSO J, JU YH, INDRASWATI N, ISMADJI S.(2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *J Hazard Mater*.162(2-3):616-45
- FONTES, MPF, CAMARGO OA & SPOSITO G (2001) Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 58:627-646.
- GOSWAMI, S. e GHOSH U.C. (2005) Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA* 31 (4).
- GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. (2007) *Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- GUILARDUCI, V.V.S, MESQUITA, J.P, MARTELLI, P.B E GORGULHO, H.F. (2006). Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 6, 1226-1232.
- GUIOCHON, G.; SHIRAZI, S. G.; KATTI, A.M. (1994) *Fundamentals on preparative and nonlinear chromatography*, Academic Press. 1ª Ed.
- HASHEMI, S., REZAEI, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. (2013). Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of sodium dodecyl sulfate
- HO, Y.S. e MCKAY, G. (1999) The sorption of lead(II) ions on peat. *Wat.Res.*,v.33 ,nº2 ,p.578-584.
- LAGERGREN, S. (1898) About the theory of so-called adsorption of kaolinite of solute substances. *Kung Svenska Vetenskaps Handlingar*, Stockholm, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- LUZ, A. D. (2012) *Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos*. Florianópolis, 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

McCABE, W. L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. (2004) *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw Hill International, 6^aed.1168p.

MAGDALENA, C.P.(2010) *Adsorção de corante reativo remazol vermelho rb de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com daphniasimilis*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Nuclear. Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARCZEWSKI, A.W., SECZKOWSKA M., DERYŁO-MARCZEWSKA, A., BLACHNIO M.(2016) Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature. *Adsorption* 22:777–790.

McKAY, G. (1996) *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press.

MORENO-PIRAJÁN J.C., GÓMEZ R. E GIRALDO L. (2010). Removal of Mn, Fe, Ni and Cu Ions from Wastewater Using Cow Bone Charcoal. *Materials*, 3, p.452-466.

MURILLO, R., GARCÍA, T., AYLÓN, E. (2004) Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling. *Carbon* 42, pp. 2009-2017.

NAKAMOTO K. (1977) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York.

NASCIMENTO, R. F., LIMA A. C. A., VIDAL C. B., MELO D.Q., RAULINO G. S. C.(2014) *Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p.

NIGRI, E.M. (2016) *Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas.

ÖZTÜRK, A; MALKOC, E. (2014) Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Applied Surface Science* 299,105-115.

PUREVSUREN B, AVID B, NARANGEREL J, GERELMAA T, DAVAAJAV Y.(2004) Investigation on the pyrolysis products from animal bone. *J. Mater. Sci.* 2004; 9(2): 737–740.

RIBEIRO, M. V. (2011). *Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG.

RIFFLE, D.B. (2008). *Estudo teórico e experimental da dinâmica e da otimização de refrigeradores térmicos por adsorção*. Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba. Tese de doutorado em Engenharia Mecânica.

RINCÓN-SILVA, N.G, MORENO-PIRAJÁN, J.C., GIRALDO L. (2016) Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (*Eucalyptus Globulus* labill seed). *Adsorption* 22:33–48.

ROCHA, S. D. F.; RIBEIRO, M.V.; VIANA, P.R.M.; MANSUR, M. B. (2011). Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar. (Org.). *Application of Adsorbents for Water Pollution*: Bentham Science Publishers Ltd., v. 14. <http://www.benthamscience.com/ebooks/forthcomingtitles.htm>.

ROJAS-MAYORGA, C.K., BONILLA-PETRICIOLET, A., AGUAYO-VILLARREAL, I.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MORENO-VIRGEN, M.R., TOVAR-GÓMEZ, R., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, p10-18.

RUTHVEN, D. M. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons.

SCHIMMEL, D. (2008) Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial. Dissertação de mestrado, UNIOESTE, Toledo, PR.

SILVA, J. C. (2010) *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*. Rio de Janeiro, 2010. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SOUZA, F.S, GIACOMELLI, C., GONÇALVES, R.S., SPINELLI, A. (2012). Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 32:8, p2436–2444.

SOUSA NETO, V. O. *et al.* (2011) Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources*, v.6, p. 3376-3395.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*; 87 (9-10): 1051-1069.

TOVAR-GÓMEZ, R., MORENO-VIRGEN, M.R., DENA-AGUILAR, J.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., BONILLA-PETRICIOLET, A., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). Modeling of fixed-bed adsorption of fluoride on bone char using a hybrid neural network approach. *Chemical Engineering Journal*, 228, p.1098-1109.

WANG LI, ZHANG JIAN, ZHAO RAN, LI CONG, LI YE, ZHENF CHENGLU (2010) Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination* 254, 68-74.

WORCH, E. (2012) *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 332p.

CAPÍTULO 5 – REGENERAÇÃO DO CARVÃO DE OSSOS BOVINOS CONTAMINADO – ESTUDOS EM BATELADA

Apresentam-se neste capítulo os resultados obtidos no primeiro ciclo de regenerações térmica (em mufla) e química (com soda, a 50°C), em diferentes condições operacionais, do carvão de ossos bovinos saturado com orgânicos refratários do efluente concentrado salino da eletrodialise reversa (C-EDR) na etapa de polimento de efluente da indústria do petróleo. São descritos os planejamentos experimentais e a análise de superfície de resposta que possibilitaram a proposição da melhor metodologia, dentre as condições avaliadas.

5.1. Introdução e contextualização bibliográfica

O carvão ativado convencional, cuja matriz é majoritariamente carbono, é o material mais largamente utilizado como adsorvente por sua eficiência, atribuída à sua grande área superficial e elevada capacidade de adsorção. Entretanto, fatores como custo e dificuldade de regeneração deste material carbonoso restringe seu uso no tratamento de efluentes industriais. MURANAKA (2010) destaca que a viabilidade econômica do processo de adsorção está diretamente ligada à possibilidade de reutilização do carvão usado. Ainda, segundo SHEINTUCH e MATATOV-METAL (1999) *apud* NIGRI (2016), “métodos de regeneração de carvão são expressamente necessários para viabilização da utilização deste adsorvente em processos de remoção de impurezas, elevando sua vida útil e, por consequência, reduzindo os custos do processo e a geração indesejável de resíduos”.

Entretanto, poucos estudos abordam a regeneração do carvão de osso e são, de modo geral, inconclusivos acerca da melhor metodologia a ser empregada, especialmente pela especificidade do sistema avaliado em cada um deles. PAWLOWSKY e SANTANA (2005), estudando o reuso de efluente tratado de empresa de café solúvel, testaram três metodologias (mufla, vapor e soda) e reportam que NaOH a 1M foi o único método satisfatório para regeneração do carvão nas condições investigadas. Comparativamente a outros compostos, KANYORA *et al.* (2014), investigando a regeneração do carvão de ossos bovinos saturado com fluoreto, reportaram resultados melhores para a regeneração do carvão de osso com soluções de NaOH. NIGRI (2016) avaliou alternativas de regeneração do carvão de osso também saturado com fluoreto utilizando-se soluções de

NaOH, HCl e tratamento térmico e verificou que a regeneração química com solução de NaOH foi mais eficaz em relação aos demais processos avaliados, com recuperação da capacidade sortiva em 66% para processos descontínuos. Já de acordo com FENG *et al.*(2012), a técnica de regeneração térmica é bem estabelecida e amplamente utilizada para carvão ativado. Uma abordagem diferente foi dada por IP, BARFORD e MCKAY (2010), que avaliaram a biodegradação do corante Reactive Black 5 e sua biorregeneração em biorreatores de leito fixo empacotados com diferentes adsorventes, dentre eles, o carvão de ossos bovino, e verificaram que a bactéria utilizada por eles pôde aumentar a capacidade de dessorção do corante adsorvido.

Todavia, nenhum estudo foi encontrado reportando as condições para a regeneração do carvão de osso contaminado por compostos orgânicos refratários em efluentes concentrados salinos de refinaria de petróleo. Portanto, entende-se que esta avaliação é inovadora neste contexto e primordial para o escalonamento futuro do processo. Em outras palavras, a proposição de metodologias de regeneração para o carvão de ossos saturado com orgânicos refratários e o entendimento de como as condições operacionais afetam a capacidade/possibilidade de regeneração deste adsorvente é fundamental para se avaliar, em longo prazo, a viabilidade econômica para sua utilização em escala industrial no tratamento de concentrados de processos de separação por membrana, com vistas ao reuso da água da indústria de petróleo.

5.2. Experimentos

Para se elencar possíveis metodologias para a regeneração do carvão de ossos bovinos, foram investigadas a regeneração térmica, em mufla, e a regeneração química, com solução de NaOH, conforme descrito em detalhes a seguir.

5.2.1. Saturação do carvão de ossos bovinos

Os experimentos de regeneração do carvão de ossos foram conduzidos após saturação do adsorvente, o que se deu mantendo 0,5g de carvão em contato com o 50mL de efluente (C-EDR), respeitando-se a razão sólido-líquido de 10g.kg^{-1} , em erlenmeyers de 100mL, por 4 horas (tempo de equilíbrio obtido no estudo cinético) na temperatura controlada de

25±1°C, com agitação controlada (200±1)rpm em agitador orbital *shaker* (TECNAL-TE-421) e pH monitorado de 7,3±0,1 (pHmetro HANNA pH 21).

5.2.2. Planejamento de experimentos e avaliação da metodologia de regeneração

Os experimentos de regeneração foram planejados de acordo com um delineamento composto central rotacional (DCCR) de experimentos, em 2 níveis e 2 fatores, para ambas as regenerações. Após as regenerações, um ciclo de adsorção usando o material regenerado foi conduzido, de modo que a eficiência de remoção de orgânicos pudesse ser comparada àquela do carvão de osso virgem. Foram avaliadas como respostas (i) a concentração de DQO (mg.L⁻¹), (ii) a remoção percentual (%) e (iii) a razão concentração da solução/concentração inicial (C/Co). Os resultados e os erros foram avaliados estatisticamente por teste F. A análise de superfície de resposta foi realizada de modo a se propor, dentre as condições avaliadas, as melhores metodologias para as regenerações térmica e química do carvão de ossos bovinos, ou seja, aquelas que recuperaram o carvão de modo a permitir a maior remoção percentual de orgânicos, comparativamente ao carvão virgem.

5.2.3. Condições operacionais para regeneração térmica

A regeneração térmica do carvão de ossos bovinos saturado com os orgânicos do efluente foi realizada por queima de 0,5g de carvão em mufla (SP LABOR, SP-1200; serie 286), de acordo com um delineamento composto central rotacional (DCCR) de experimentos, em 2 níveis e 2 fatores (temperatura e tempo), como descrito na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Condições de temperatura e tempo para os pontos central, cúbicos e axiais do delineamento composto central rotacional, 2², para regeneração térmica do carvão de ossos bovinos saturado.

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Temperatura (°C)	218	300	500	700	782
Tempo (min)	35	60	120	180	205

✓ Caracterização dos carvões de ossos saturado e regenerados termicamente

Para a caracterização do carvão de ossos saturado e dos regenerados termicamente nas melhores e piores condições de remoção de DQO, foram avaliadas área superficial específica e porosidade por análise multipontos de Brunauer-Emmet-Teller (BET), em equipamento analisador de área superficial e tamanho de poros Nova 1200E, usando N₂ gasoso. A temperatura de preparação foi de 80°C com vácuo. A determinação de grupos de superfície foi feita por espectrometria na região do infravermelho (IV-TF) (Perkin Elmer FTIR 1760X) usando um disco de KBr anidro. A análise termogravimétrica (TG) para avaliação de perda mássica com a temperatura foi realizada em analisador Perkin-Elmer STA 6000, com gás N₂ (fluxo de 20mL.min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 30 até 900°C.

5.2.4. Condições operacionais para regeneração química

A regeneração química do carvão de ossos bovinos saturado com os orgânicos do efluente conforme descrito anteriormente foi realizada por contato de 2,0g do adsorvente saturado com 40mL de solução de NaOH, em erlenmeyers de 100mL, à temperatura de 50°C, com agitação de 200rpm em shaker (TECNAL-TE-421), de acordo com um delineamento composto central rotacional (DCCR) de experimentos, em 2 níveis e 2 fatores (concentração da solução de NaOH e tempo de contato), como descrito na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Condições de concentração da solução de NaOH e tempo de contato para os pontos central, cúbicos e axiais do delineamento composto central rotacional, 2², para regeneração química do carvão de ossos bovinos saturado.

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Concentração de soda (M)	0,001	0,15	0,50	0,85	1,00
Tempo de contato (min)	5	30	90	150	175

Após submetido ao contato com a solução de soda, o carvão de ossos regenerado quimicamente foi filtrado em papel de filtro quantitativo faixa azul (8µm) e em seguida lavado por 4 vezes com água destilada, na proporção de 500g de carvão de osso para 2L

de água. Finalmente, o carvão de ossos foi encaminhado à secagem em estufa (Sterilifer SX1.1 DTME, Série 0057), a 100°C durante 2 horas (RIBEIRO, 2011).

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Regeneração térmica

Após a regeneração térmica, o carvão de ossos bovinos foi submetido a um ciclo de adsorção para avaliação dos fatores temperatura da mufla e tempo. Foi observada interveniência significativa sobre o processo de regeneração térmica para ambos os fatores, em seus termos lineares, como exposto no gráfico de Pareto da Figura 5.1.

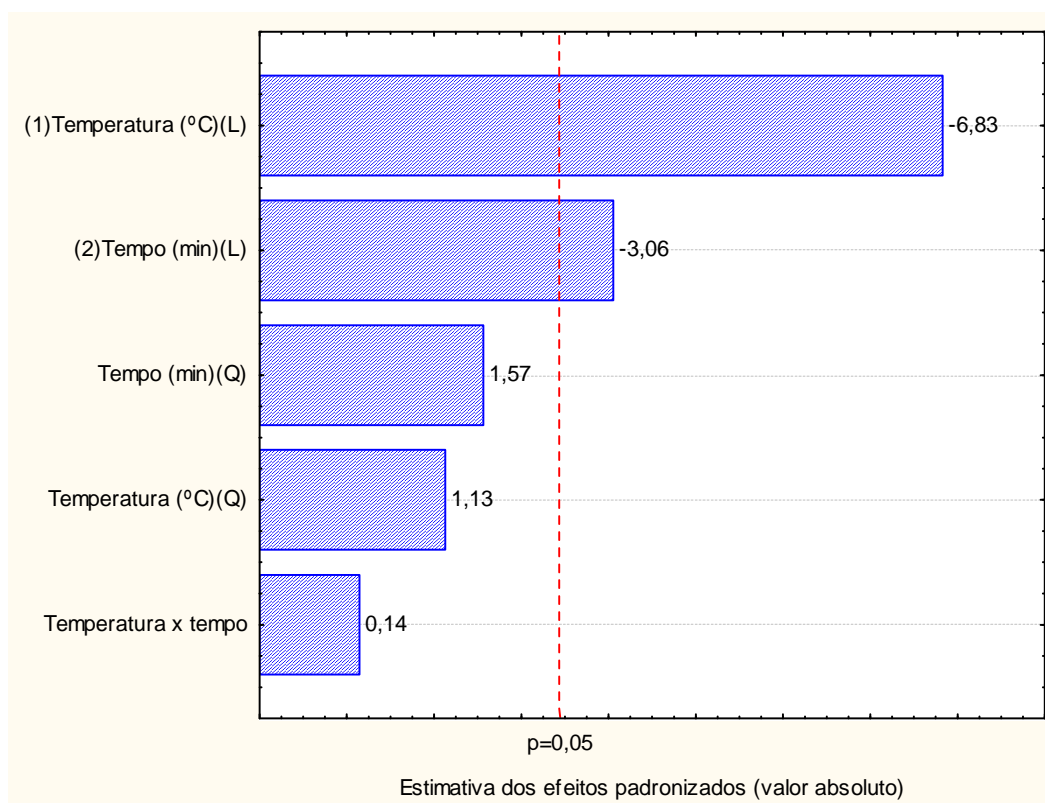


Figura 5.1 – Efeitos padronizados dos fatores temperatura da mufla e tempo para a remoção percentual de DQO por carvão de ossos bovinos após o primeiro ciclo de regeneração térmica. Condições de adsorção: razão sólido-líquido:10g.kg⁻¹, tempo de equilíbrio:4h, temperatura:25±1°C, 200±1rpm e pH=7,3±0,1.

O teste F foi realizado e o valor de F calculado (44,37) foi altamente significativo, mais de 10 vezes o valor F tabelado (4,26) para um nível de significância de 5%, o que indica

que há evidências de diferença significativa entre as condições de temperatura e tempo no que diz respeito à remoção percentual de DQO pelo carvão de ossos regenerado. Na equação 5.1 está apresentado o modelo completo ajustado para a eficiência (percentual) de remoção de DQO em função das condições de regeneração.

$$E(\%) = 14,60 - 14,39T + 2,67T^2 - 6,44t + 3,69t^2 + 0,43T.t \quad (5.1)$$

Onde: E(%)=Remoção percentual de DQO, T=Temperatura da mufla, t=Tempo no interior da mufla.

Por outro lado, não foram significativos os termos quadráticos de temperatura e tempo e nem a composição (interação?) dos dois (temperatura x tempo). Desta forma, a simplificação do modelo é válida e pode-se reescrevê-lo na forma reparametrizada, conforme equação 5.2, aplicável para as faixas de temperatura e tempo avaliadas.

$$E(\%) = 14,60 - 14,39T - 6,44t \quad (5.2)$$

Além do teste F, a variação explicada (R^2) pelo modelo pode ser considerada muito boa (90,79%), especialmente quando aplicado a um sistema real e complexo, como é o caso, levando, portanto, à conclusão de que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

Curiosamente, os melhores resultados em termos de recuperação de eficiência de remoção de DQO após a regeneração do carvão de ossos bovinos foram obtidos em condições de menor temperatura e de tempo (300°C e 60 min), como pode ser observado na Figura 5.2, o que representa um ganho interessante do ponto de vista do processo, pois os custos com a energia podem ser otimizados, comparativamente às demais condições, mais demoradas ou mais exigentes em termos energéticos.

Após o primeiro ciclo de adsorção pós regeneração térmica, os resultados mostraram cerca de 40% de eficiência para remoção de orgânicos do C-EDR pelo carvão de ossos bovinos regenerado termicamente (contra cerca de 61% do carvão virgem) , em termos de DQO. Desta forma, foi possível recuperar praticamente 66% da eficiência de remoção de DQO do carvão de osso virgem, com as condições de regeneração de 300°C por 60 minutos em mufla. REZAEI *et al.* (2009), avaliando a adsorção, em carvão de osso, de

endotoxinas presentes em soluções aquosas, encontraram resultado semelhante a este estudo para as condições de regeneração térmica, qual seja, aquecimento a 350°C por 30 minutos. Os cinco compostos orgânicos residuais presentes no C-EDR modelados por BECHELENI *et al.* (2015), (nonano, 5- (2-metilpropil); hexadecano, heptadecano, benzeno, 1,3-bis (1,1-dimetiletil) e fenol, 2,4-bis (1,1-dimetiletil)), têm o ponto de ebulição inferior a 300°C, de forma que pode-se assumir que possuam energia suficiente para escapar do substrato. Na verdade, como interações de van der Waals são fracas, uma quantidade de energia na ordem de grandeza de vaporização-condensação de tais compostos seriam suficientes para promover a dessorção.

Por outro lado, temperaturas e tempos elevados no forno levaram à diminuição da capacidade de adsorção e a eficiência percentual para remoção de DQO praticamente desapareceu. Uma possível explicação para essa observação seria mudanças na estrutura do carvão de osso ou alguma reação, já que observou-se que a cor do carvão de ossos modificou completamente nesta condição (o aspecto negro natural do carvão de ossos bovinos modificou completamente e deu origem a um pó branco em temperaturas mais elevadas).

Para se tentar explicar melhor estas observações, na Figura 5.3 são apresentados os termogramas dos carvões de ossos virgem e saturado com o efluente e dos regenerados nas condições de melhor e também de pior recuperação, em termos de remoção percentual de DQO.

Foi possível observar que de fato ocorreu uma modificação estrutural do carvão com a regeneração térmica em temperatura elevada, já que o termograma correspondente a esta amostra (Figura 5.3d) apresentou perda mássica com a temperatura consideravelmente menor, comparativamente às demais amostras.

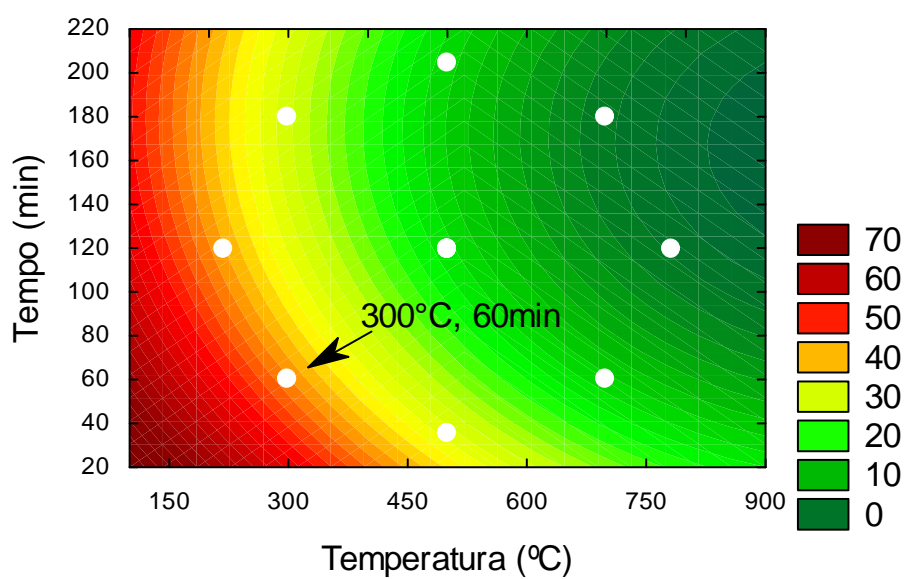
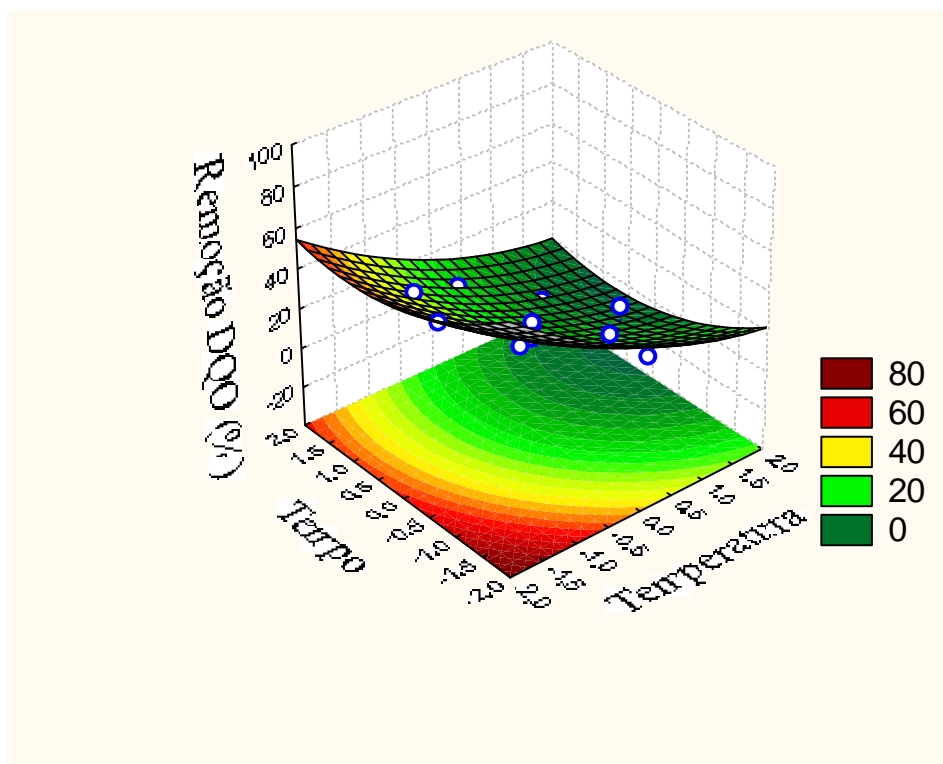


Figura 5.2 – Análise de superfície de resposta para eficiência de remoção de DQO por adsorção em carvão de ossos bovinos regenerado termicamente (a) superfície; (b) curvas de contorno.

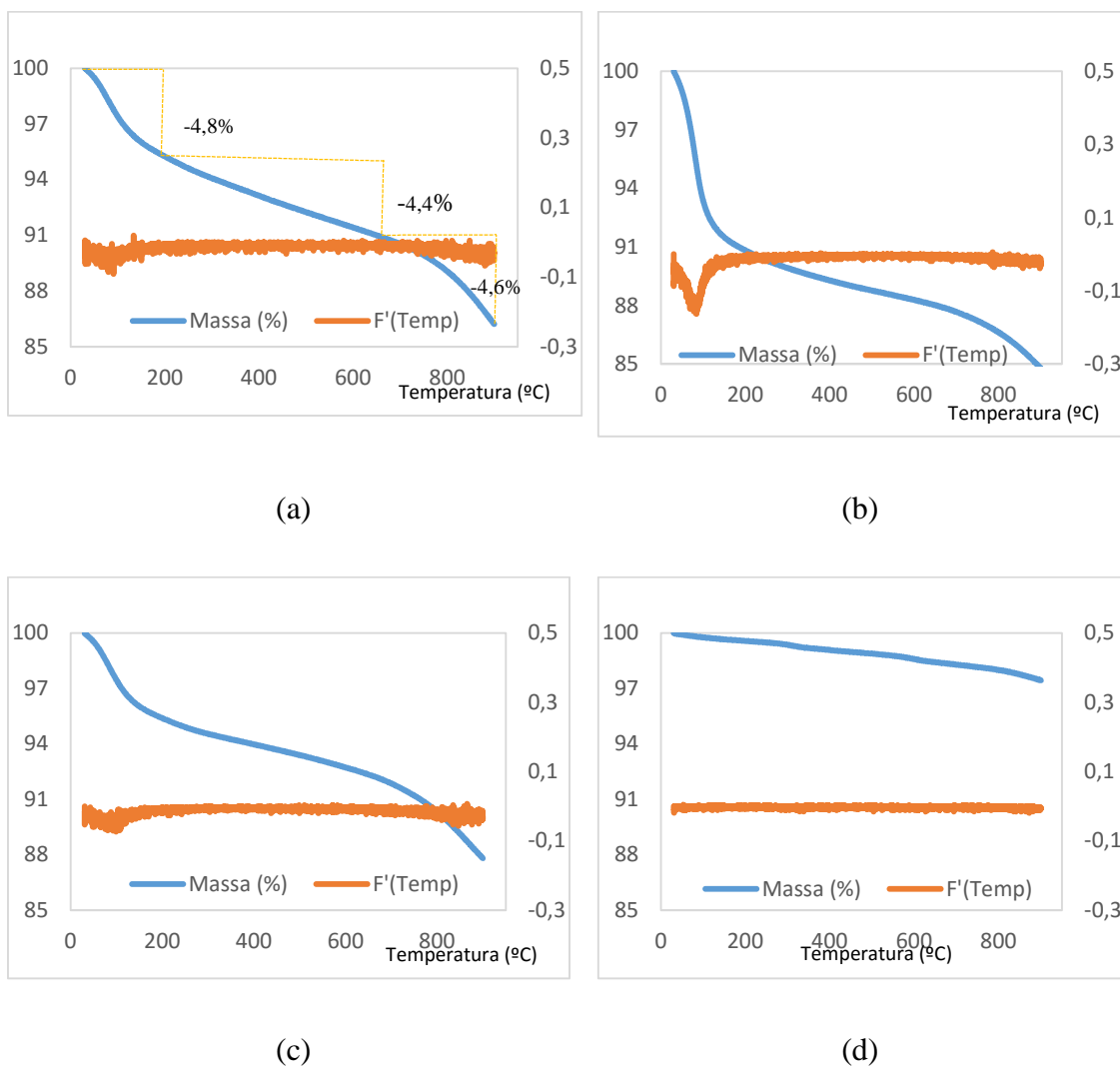


Figura 5.3 – Termogramas para o carvão de osso bovino (a) virgem; (b) saturado com os orgânicos do C-EDR; (c) regenerado termicamente, melhor condição (300°C, 60min); (d) regenerado termicamente, pior condição (700°C, 180min).

De fato, não foi possível diferenciar com clareza as típicas três regiões de perda mássica (NIGRI, 2016; ROJAS-MAYORGA *et al*, 2013; ROCHA *et al*. 2011, RIBEIRO, 2011), nem tampouco se atribuir as porcentagens típicas de cada uma, já que a perda mássica total não atingiu nem 3%. Já que as regiões de perda mássica do carvão de osso virgem (Figura 5.3(a)) podem ser atribuídas à umidade, perda de carbono orgânico e também descarbonatação a partir da calcita e/ou desidroxilação da hidroxiapatita, conforme já discutido no Capítulo 4 desta tese, pode-se inferir que o carvão de osso regenerado a 700°C, por 180 minutos em mufla sofreu modificações estruturais. Portanto, se a adsorção das moléculas orgânicas na primeira camada, próxima à superfície da partícula, se dá

utilizando o OH^- da hidroxiapatita ou o CO_3^{2-} da calcita como sítios ativos, por exemplo, esta ficaria comprometida pela liberação destes compostos em função de degradação térmica ou da combustão da fração carbonosa do carvão de osso.

Por outro lado, observa-se que o carvão regenerado à temperatura e tempo inferiores (300°C e 60 minutos) apresenta termograma praticamente idêntico ao do carvão virgem. Em outras palavras, do ponto de vista de degradação térmica, nada ocorreu e a estrutura do carvão de ossos bovinos foi mantida; daí a elevada recuperação da eficiência de remoção de DQO observada.

Já no carvão saturado, a análise termogravimétrica mostra com clareza a presença dos orgânicos adsorvidos, fato evidenciado pela pronunciada perda mássica observada até 200°C (cerca de 9,0%, contra os 4,8% na mesma região, observada no carvão virgem). Ademais, com a observação de que a eficiência de remoção diminui com o aumento da temperatura nas condições observadas, uma possibilidade seria tentar uma otimização das condições do planejamento fatorial nesta faixa de temperatura, em torno dos 200°C , em que parece haver a liberação dos orgânicos da matriz do carvão (dessorção).

A análise de grupos funcionais foi conduzida por infravermelho - Transformada de Fourier (IV-TF) para as amostras do efluente (Figura 5.4,a), do carvão de osso virgem (Figura 5.4,b), carvão de osso saturado (Figura 5.4,c) e para os regenerados termicamente na melhor (Figura 5.4,d) e pior condição de remoção (Figura 5.4,e). Uma banda pequena em 1620cm^{-1} foi observada nos carvões virgem, saturado e regenerado a 300°C e 60 minutos. Já no regenerado a 700°C por 180 minutos, esta banda não apareceu, indicando que, apesar de previamente secos, alguns traços de umidade estavam presentes nas amostras b, c e d. Outro ponto a ser considerado é que o pico de 3400 (OH da água) desapareceu no carvão regenerado em temperatura elevada e um novo pico surgiu em 3571cm^{-1} . Isto pode ser atribuído ao OH da hidroxila, reforçando a hipótese de mudanças estruturais no carvão de ossos após regeneração em temperaturas elevadas. Como o grupo carbonato esteve presente em todas as amostras de carvão de osso (1463 e 884cm^{-1}) bem como todas as bandas localizadas em 1026cm^{-1} , 603cm^{-1} e 565cm^{-1} , devido à absorção pelo grupo fosfato (NIGRI, 2016; ROCHA *et al.* 2011; PUREVSUREN *et al.* 2004; NAKAMOTO 1977; FARMER 1974), foi possível inferir que a perda mássica na 3ª

região nos termogramas dos carvões foi pela desidroxilação da hidroxiapatita e não pela descarbonatação da calcita.

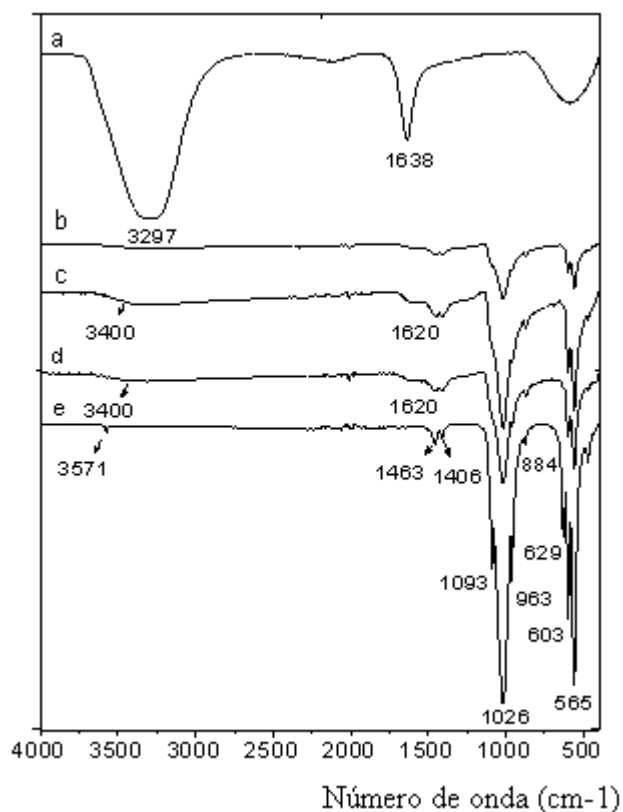


Figura 5.4 – Análise de infravermelho-Transformada de Fourier para (a) o efluente C-EDR; (b) carvão de osso virgem; (c) carvão de osso saturado; (d) carvão de osso regenerado a 300°C e 60min e (e) carvão de osso regenerado a 700°C e 180 min.

Foram analisadas a área superficial específica e porosidade dos carvões saturados e regenerados em condições mais favoráveis (baixas temperatura e tempo) e menos favoráveis (elevadas temperatura e tempo), além do carvão de osso virgem, descrita em detalhes no Capítulo 4 desta tese e os resultados estão apresentados na Tabela 5.3.

Os valores obtidos para superfície específica foram inferiores aos reportados pela literatura (NIGRI, 2016, RIBEIRO, 2011, TOVAR-GÓMEZ *et al*, 2013), conforme discutido no Capítulo 4. Com a saturação do carvão, observou-se uma redução tanto do diâmetro médio (4%), quanto do volume total de poros (9%), quanto da área superficial específica (5%) já que a retenção do adsorvato no poro traz um comprometimento estérico pelas longas cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos do C-EDR.

Tabela 5.3 – Áreas superficiais específicas e porosimetria para os carvões de ossos bovinos virgem, saturado e regenerados termicamente (análise de multipontos de BET)

Amostra	Superfície Específica BET (m²/g)	Volume Total Poros (cm³/g)	Diâmetro Médio-Poros (Å)
Virgem	89,594	0,2513	56,1
Saturado	85,238	0,2287	53,7
Regenerado, 218°C, 120min	86,640	0,2513	56,1
Regenerado, 782°C, 120min	5,479	0,01232	44,8

A regeneração térmica em condições de baixa temperatura e tempo (melhores condições) interferiu positivamente na recuperação do diâmetro médio dos poros do carvão. No carvão virgem o diâmetro médio dos poros foi de 5,61nm e quando foi saturado com os contaminantes, este reduziu em 4%. O diâmetro médio apresentado pela amostra regenerada nas melhores condições também foi de 5,61nm. Já para a superfície específica, observou-se um discreto aumento (de 2% apenas) para o carvão regenerado, comparativamente ao carvão saturado, mas ainda 3% menor que a superfície específica do carvão virgem. Por outro lado, para o carvão regenerado a alta temperatura, observou-se uma redução drástica da superfície específica (94%), bem como no diâmetro médio dos poros (17%), justificando assim também a baixa remoção de orgânicos obtida nos testes com esta amostra. O volume total de poros também reduziu substancialmente (95%). Portanto, mais uma vez observou-se que este material apresentou características completamente distintas das do carvão de ossos, corroborando a hipótese de degradação térmica, ou ainda início da combustão da fração carbonosa do carvão de osso.

5.3.2 Regeneração química

Após a regeneração química com solução de NaOH a 50°C conforme descrito anteriormente, o carvão de ossos bovinos foi lavado, seco e submetido a um ciclo de adsorção para avaliação dos fatores concentração da solução e tempo de contato. Contrariamente à regeneração térmica, apesar de o teste F ter sido realizado e o valor de F calculado (7,34) ter sido significativo (F tabelado=4,10) para um nível de significância de 5%, indicando que os dados eram estatisticamente válidos, não foi observada qualquer

interveniência significativa de nenhum dos fatores sobre o processo de regeneração nem em seus termos lineares, nem nos quadráticos e nem nos combinados, como exposto no gráfico de Pareto da Figura 5.5.

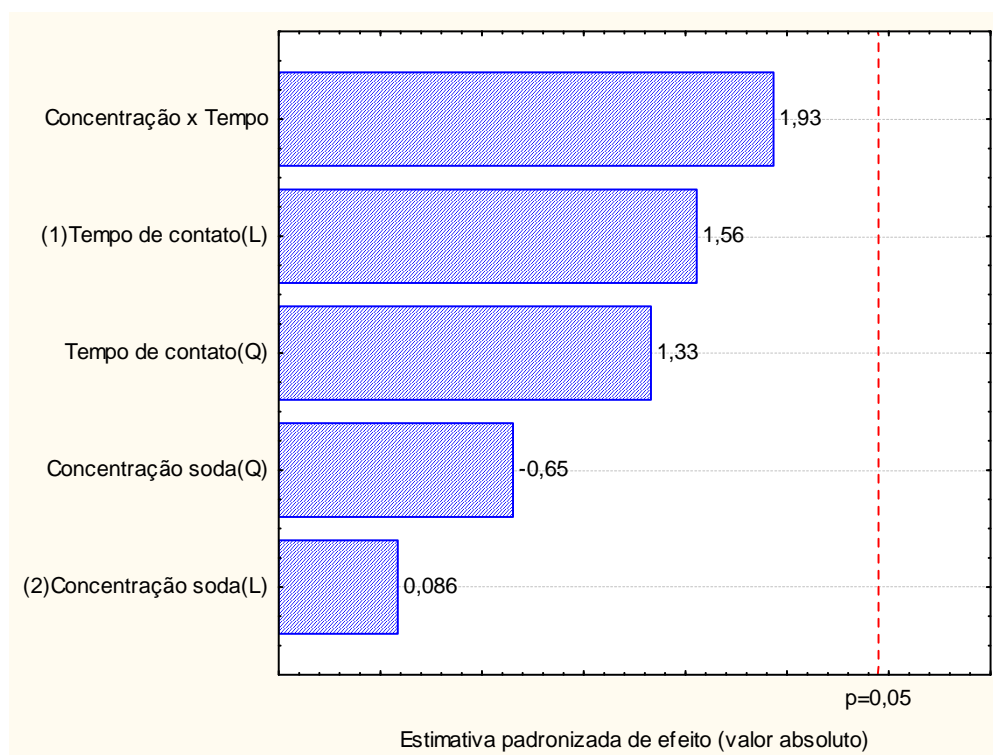


Figura 5.5 – Efeitos padronizados dos fatores concentração de soda e tempo de contato para a remoção percentual de DQO por carvão de ossos bovinos após o primeiro ciclo de regeneração química. Condições de adsorção: razão sólido-líquido:10g.kg⁻¹, tempo de equilíbrio:4h, temperatura:25±1 °C, 200±1rpm e pH=8,6±0,4.

Na equação 5.3 está apresentado o modelo completo ajustado para a eficiência (percentual) de remoção de DQO.

$$E(\%) = 38,52 - 2,23t + 2,14t^2 + 0,12C - 1,05C^2 + 3,93C.t \quad (5.3)$$

Onde: E(%)=Remoção percentual de DQO, C=Concentração da solução de NaOH, t=Tempo de contato.

Entretanto, o ajuste não foi bom R²=0,6 e como os termos não foram significativos, não foi possível reparametrizar o modelo.

A Figura 5.6 mostra a análise da superfície de resposta para remoção percentual de DQO após adsorção em carvão de ossos bovinos regenerado quimicamente com soda, a 50°C. A superfície se apresenta como um padrão em sela, o que não é desejável, já que caberá ao analista a avaliação das melhores condições. As maiores remoções seriam alcançadas quando a regeneração em baixas concentrações de soda por pouco tempo ou em altas concentrações de soda, por muito tempo, o que não faz muito sentido. Portanto, reavaliando-se os resultados obtidos, observou-se que as porcentagens de remoção obtidas ficaram próximas (Tabela 5.4 e Figura 5.7) e que as melhores condições (45 e 49% de remoção, pontos 2:30min e 0,15 mol.L⁻¹; 11:150min e 0,85 mol.L⁻¹ e 12:175min e 0,5 mol.L⁻¹) recuperaram em 94, 94 e 100% a capacidade do carvão para remover DQO, respectivamente.

Tabela 5.4 – Condições operacionais de tempo de contato e concentração de NaOH (mol.L⁻¹)

Pontos	Tempo (min)	Concentração de NaOH (mol.L ⁻¹)
1	5	0,5
2	30	0,15
3	30	0,85
4	90	0,5
5	90	0,5
6	90	0,5
7	90	0,5
8	90	0,001
9	90	1
10	150	0,15
11	150	0,85
12	175	0,5

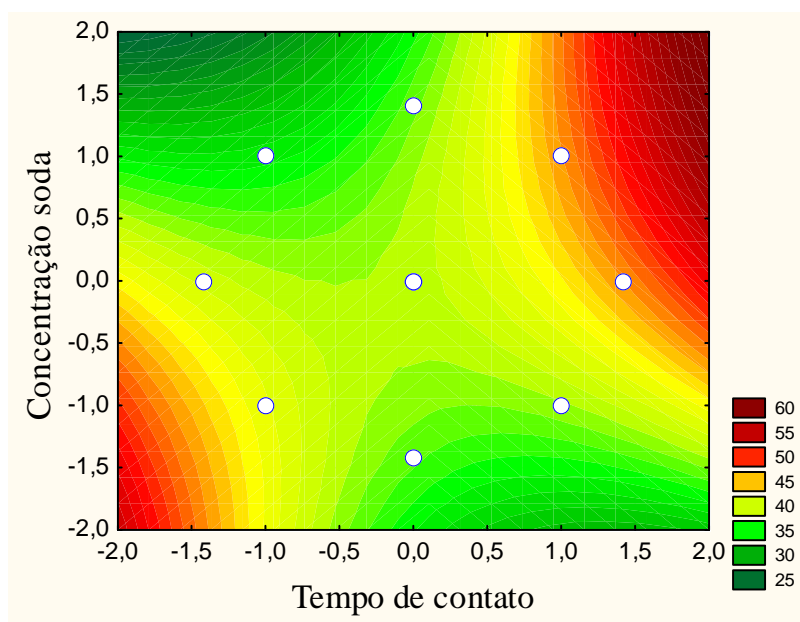
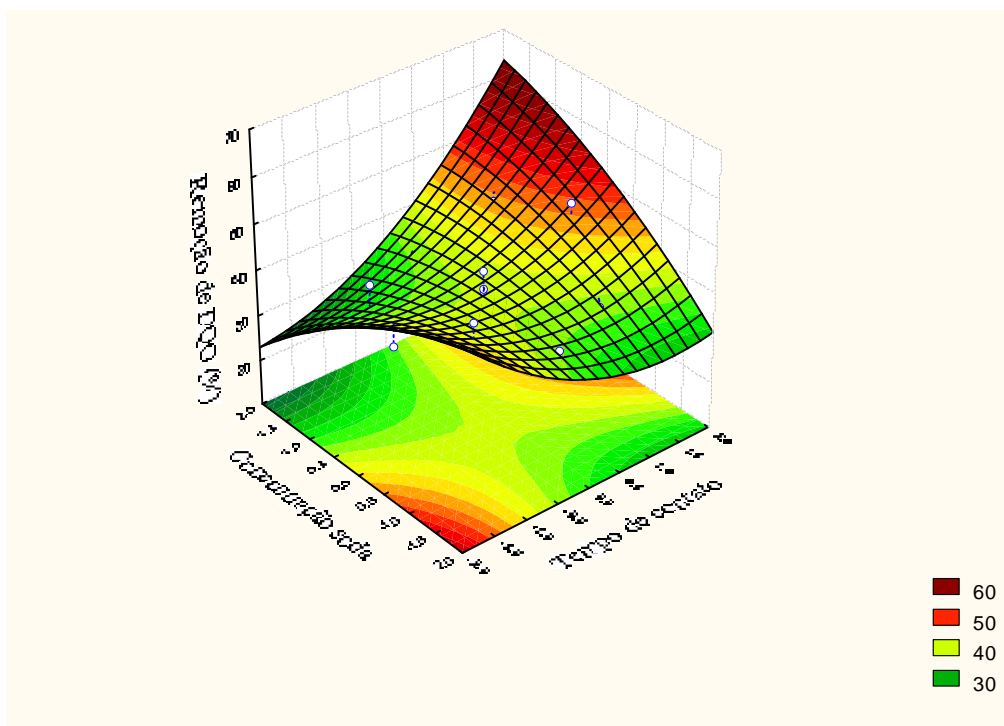


Figura 5.6 – Análise de superfície de resposta para eficiência de remoção de DQO por adsorção em carvão de ossos bovinos regenerado quimicamente com soda, a 50°C (a) superfície; (b) curvas de contorno.

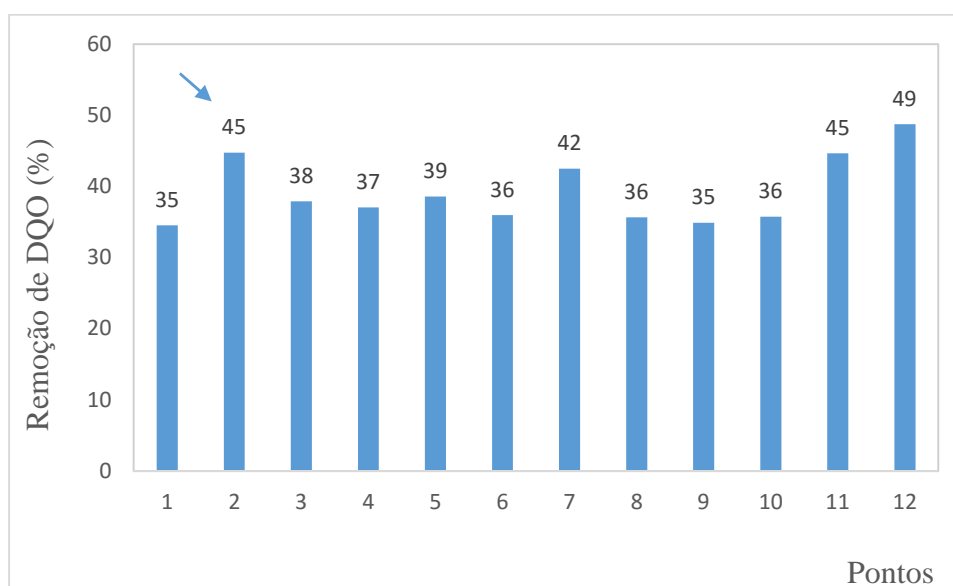


Figura 5.7 – Remoção percentual de DQO para diferentes condições de concentração de soda e tempo de contato objetivando regeneração química do carvão de ossos bovinos saturado com orgânicos. Destaque ao ponto 2, de baixa concentração e tempo ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ e 30 minutos de contato).

Desta forma, do ponto de vista prático de engenharia, as melhores condições operacionais indicadas, dentre as avaliadas, seriam aquelas que representassem melhor custo, já que a remoção percentual foi análoga. Portanto, indica-se a opção de baixa utilização de reagente (Concentração= $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) e menor tempo (30 minutos), ponto 2 da Figura 5.7.

5.4. Conclusões

Foi possível regenerar tanto térmica quanto quimicamente o carvão de ossos bovinos saturado com o efluente C-EDR e as melhores metodologias, dentre as condições investigadas, foram selecionadas.

Temperatura e tempo foram fatores intervenientes significativos para a remoção percentual de DQO por carvão de ossos regenerado termicamente, sendo que suas contribuições lineares possibilitaram reparametrização, com consequente simplificação do modelo, bem ajustado ($R^2=0,9$) considerando-se um sistema real com mais de 100 compostos, dentre eles mais de 70 orgânicos de cadeia longa.

A melhor metodologia de regeneração térmica para o carvão utilizado em testes em batelada foi, dentre as condições testadas e após o primeiro ciclo de regeneração térmica do carvão de ossos bovinos, a que apresentou baixa temperatura da mufla (300°C) e baixo tempo no interior do forno (60 minutos), o que representa um ganho interessante do ponto de vista do processo, pois os custos com a energia podem ser otimizados, comparativamente às demais condições, mais demoradas ou mais exigentes em termos energéticos. Foi observada 40% de eficiência para remoção de orgânicos para o carvão regenerado termicamente a 300°C e 60 minutos (contra cerca de 61% do carvão virgem), em termos de DQO; portanto com recuperação de praticamente 66% da eficiência de remoção de DQO do carvão de osso virgem.

Por outro lado, temperaturas e tempos elevados no forno levaram à diminuição (ou inexistência) da capacidade de remoção de DQO, devido à degradação térmica do carvão regenerado. Mudanças em sua estrutura foram evidenciadas pela coloração da amostra, pela desidroxilação da hidroxiapatita indicada pelas análises de termogravimetria e identificação de grupos funcionais por infravermelho-Transformada de Fourier, além da redução pronunciada tanto do diâmetro médio, quanto do volume total de poros, quanto da área superficial específica do adsorvente observadas na análise de multipontos de BET.

Já para a regeneração química, com solução de NaOH a 50°C, apesar dos resultados estatisticamente válidos obtidos, os fatores concentração de soda e tempo de contato não foram significativamente intervenientes na resposta remoção percentual de DQO, não sendo possível a reparametrização do modelo.

Os resultados para recuperação da capacidade de remoção percentual de DQO em todas as condições avaliadas foram parecidos e elevados, com recuperação de 73 até 100% da capacidade do carvão de ossos em remover os orgânicos.

Portanto, a metodologia elecanda como mais interessante, do ponto de vista de processo, dentre as condições investigadas, foi a regeneração química utilizando solução de NaOH de baixa concentração (0,15mol.L⁻¹), com baixo tempo de contato (30 minutos), responsável por recuperação de 94% da remoção percentual de DQO em relação ao carvão de ossos virgem.

A possibilidade de regeneração do carvão de ossos bovinos saturado com o efluente C-EDR, tanto térmica quanto quimicamente, inclusive com reposição de mais de 90% de sua capacidade de remoção percentual de DQO comparativamente ao carvão virgem, reitera a hipótese de a fisissorção ser o mecanismo de adsorção aplicável ao sistema carvão de ossos bovino – efluente C-EDR, conforme previamente discutido no Capítulo 4.

5.5.Referências

BEHELINI, E.M.A., BORBA, R.P., SECKLER, M.M., ROCHA, S.D.F (2015). Water recovery from saline streams produced by electrodialysis. *Environmental Technology Journal*. 36, No. 3, 386–394.

FENG, L., XU W., LIU, T, LIU J. (2012) Heat regeneration of hydroxyapatite/attapulгите composite beads for defluoridation of drinking water. *J Hazardous Materials*, p. 221-222,228-235.

IP, A.W.M., BARFORD, J., P., E MCKAY, G. (2010). Biodegradation of reactive black 5 and bioregeneration in upflow fixed bed bioreactors packed with different adsorbents. *J Chem Technol Biotechnol* 85, p.658-667.

KANYORA, A.K., KINYANJUI, T. K, KARIUKI, S. M AND CHEPKWONY, C. K (2014) Efficiency of various sodium solutions in regeneration of fluoride saturated bone char for defluoridation. *IOSR J Environ Sci, Toxicol Food Technol* (IOSR-JESTFT) e-ISSN: 2319-2402, p-ISSN: 2319-2399, v. 8, Issue 10 rev. III, p. 10-16.

MURANAKA, C.T. (2010) *Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010. Tese de doutorado.

NAKAMOTO K. (1977) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York.

NIGRI, E.M. (2016) *Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas.

PAWLOWSKY, U.; SANTANA, T.S.S. (2005) *O uso de carvão ativado granulado para reciclagem de água residuária tratada na indústria de café solúvel*. In: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Saneamento ambiental Brasileiro: Utopia ou realidade? Rio de Janeiro, ABES, 2005. p.1-8.

PUREVSUREN B, AVID B, NARANGEREL J, GERELMAA T, DAVAAJAV Y. (2004) Investigation on the pyrolysis products from animal bone. *J. Mater. Sci.* 2004; 9(2): 737–740.

REZAEI, A., GHANIZADEH, G.H., BEHZADIYANNEJAD, G.H., YAZDANBAKHSI, A., SIYADAT, S.D. (2009). Adsorption of endotoxin from aqueous solution using bone char. *Bull Environ Contam Toxicol*, 82, p.732-737.

RIBEIRO, M. V. (2011). Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público, Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG.

ROCHA, S. D. F.; RIBEIRO, M.V.; VIANA, P.R.M.; MANSUR, M. B. (2011). Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater. In: Amit Bhatnagar. (Org.) *Application of Adsorbents for Water Pollution*: Bentham Science Publishers Ltd., v. 14. <http://www.benthamscience.com/ebooks/forthcomingtitles.htm>.

RODRIGUES, M.I. e IEMMA, A.F. (2009) *Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos*. Editora Cáritas. 2ed. São Paulo.

ROJAS-MAYORGA, C.K., BONILLA-PETRICIOLET, A., AGUAYO-VILLARREAL, I.A., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MORENO-VIRGEN, M.R., TOVAR-GÓMEZ, R., MONTES-MORÁN, M.A. (2013). Optimization of pyrolysis conditions and adsorption properties of bone char for fluoride removal from water. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, p10-18.

CAPÍTULO 6 – REMOÇÃO DE ORGÂNICOS REFRACTÁRIOS POR CARVÃO DE OSSO BOVINO EM COLUNA DE LEITO FIXO, EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Os estudos da remoção dos orgânicos residuais do efluente C-EDR por adsorção em carvão de ossos bovinos, conduzidos em coluna de leito fixo em escala de laboratório com fluxo ascendente e contínuo, são apresentados neste capítulo. Está descrita a dinâmica do processo de adsorção por meio das curvas de ruptura (*breakthrough*) e seus principais parâmetros. A modelagem matemática é apresentada com vistas ao escalonamento do processo.

6.1. Introdução e contextualização bibliográfica

6.1.1. Colunas de adsorção de leito fixo – processo contínuo

O processo de adsorção pode ser realizado tanto em sistemas em batelada quanto em sistemas contínuos e o embasamento teórico acerca dos processos em batelada foi apresentado nos capítulos 3 e 4 desta tese. Entretanto, os sistemas em batelada são limitados ao tratamento de pequenos volumes enquanto os sistemas contínuos são preferíveis e frequentemente mais econômicos e eficazes em processos em larga escala (AKSU e GÖNEN, 2006). Neste caso, o adsorvente é inserido no interior de uma coluna de adsorção em leito fixo ou de leito fluidizado, e a solução com o adsorvato é bombeada ascendentemente ou descendentemente através do leito.

O processo de adsorção é regido por três etapas: a transferência de massa externa, a difusão interna e a adsorção propriamente dita. As condições operacionais adotadas no processo, tais como vazão, altura do leito e concentração inicial do contaminante são de grande relevância por serem diretamente intervenientes nas etapas de sorção e afetarem diretamente na remoção que se deseja atingir. GUEDES *et al.* (2007) destacam que a concentração residual do contaminante na solução após tratamento por adsorção depende de vários fatores, principalmente da afinidade entre o adsorvente e adsorvato e das condições operacionais do processo. A vazão, por exemplo, é um fator importante para controlar o fator de retardamento, tempo de residência e condução hidráulica em um sistema de tratamento e seu aumento eleva as taxas de transferência de massa externa e a

difusão interna, conduzindo a uma saturação mais rápida comparativamente a taxas de fluxo inferiores (LIU *et al.*, 2014). Altas camadas de leito são importantes para a eficiência do tratamento, uma vez que a taxa de adsorção em líquidos é muito mais lenta se comparada à adsorção gasosa e, na adsorção em leito fixo, as concentrações da fase fluida e da fase sólida variam com o tempo tanto quanto variam com a posição no leito. Pequenas alturas de leito estão associadas a baixas perdas de carga; por outro lado, implicam em frequentes regenerações o que significa altos custos (McCABE, *et al.*, 2004).

Desta forma, as concentrações de adsorvato na fase fluida e na fase sólida no interior da coluna variam com o tempo, dependendo das condições operacionais adotadas, sendo que, no início, a concentração de adsorvato efluente é baixa, uma vez que o adsorvente é capaz de reter os compostos e, com o passar do tempo, esta concentração vai aumentando à medida que mais adsorvato fica retido na coluna, até que a concentração do efluente se iguale à concentração do afluente. O fluxo é então interrompido e o leito é substituído ou regenerado (McCABE *et al.*, 2004). Portanto, como afirmam NASCIMENTO *et al.* (2014), “o comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração efluente/afluente *versus* tempo ou volume tratado, ou seja, a curva de ruptura, também denominada *breakthrough*”, que será abordada a seguir.

6.1.2. Curva de ruptura (“*breakthrough*”)

O desempenho de colunas de adsorção de leito fixo é caracterizado pela curva de ruptura, isto é, o perfil de concentração de efluente em função do tempo (para uma taxa de fluxo constante) ou o volume de efluente tratado. A curva de *breakthrough* fornece informações relativas ao equilíbrio de adsorção do adsorvato no adsorvente contido na coluna e aos fenômenos cinéticos que ocorrem na zona de transferência de massa. Esses dados são importantes para o dimensionamento de uma unidade piloto ou até de uma unidade industrial. Parâmetros como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, capacidade de adsorção e o tempo de residência podem ser avaliados afim de se determinarem as melhores condições operacionais de modo a garantir a máxima eficiência do processo de separação (GEANKOPOLIS, 1993).

A caracterização quantitativa do desempenho das colunas de adsorção de leito fixo envolve a modelagem e previsão da curva de ruptura. No entanto, estudos extensos de modelagem em escala piloto podem ser evitados se a curva de ruptura para a coluna de adsorção puder ser prevista de forma viável utilizando medições laboratoriais (OGUZ *et al.*, 2010). Em outras palavras, a curva de ruptura determina a capacidade operacional de uma coluna de leito fixo e permite o projeto de colunas por meio da análise da zona de transferência de massa (ZTM).

O objetivo operacional de um leito fixo é reduzir a concentração inicial (C_0) de um componente do fluido (no caso, o contaminante no efluente) de modo que a concentração final no topo da coluna (C_t) não exceda o valor predeterminado para a concentração do ponto de ruptura (ponto de *breakthrough*, C_b) (KO, 2002). O ponto de ruptura geralmente indica o ponto da curva em que C_t/C_0 é cerca de 5% (NASCIMENTO, 2014). Por outro lado, no momento em que a concentração de adsorvato na saída da coluna atinge 90 ou 95% da concentração de alimentação, diz-se que o ponto de exaustão (C_x) foi alcançado (SOUSA-NETO, 2012).

Entretanto, segundo SRIVASTAVA (2008), o ponto de ruptura é uma definição ampla e pode ser escolhido especificadamente para cada aplicação, podendo assumir valores de 5%, 10% ou 50% da concentração final em relação à concentração inicial. MAJI *et al.* (2007), por exemplo, avaliaram saturação em 2 e 90%, para remoção de arsênio em coluna de leito fixo usando solo laterítico como adsorvente. Em outros casos, o ponto de ruptura pode ser estabelecido segundo a resolução do CONAMA 430/2011, que determina concentrações máximas permitidas para o descarte de um determinado poluente presente no efluente (NASCIMENTO, 2014).

O tempo para se atingir o ponto de ruptura normalmente diminui com a diminuição da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula do adsorvente, com o aumento da vazão através do leito e com o aumento da concentração inicial de contaminante (PERUZZO, 2003).

A região em que a concentração de adsorvato decresce do ponto de exaustão ao ponto de ruptura é a chamada zona de transferência de massa, ZTM, ou seja, a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre dentro da coluna. A ZTM se desenvolve entre a

seção da coluna já saturada pelo adsorvato até a seção ainda não saturada e se desloca através da coluna na direção do fluxo ao decorrer do processo em fluxo contínuo, até que ocorra a total saturação do leito. Conseqüentemente, a concentração de adsorvato aumenta rapidamente (no caso ideal) e a coluna não é mais operacional (SOUSA-NETO, 2012).

No início, a solução concentrada do efluente entra em contato com o adsorvente livre de adsorvato. Portanto, o adsorvente retém o adsorvato dissolvido no meio e a análise de uma amostra eluída da coluna nessa condição poderá resultar em zero de concentração, dependendo da cinática e do tempo de contato. Numa condição ideal, a adsorção ocorre na parte superior do leito se o fluxo for descendente e segue gradativamente até se atingir a saturação. A evolução do efluente irá provocar o aumento da zona de saturação, como indicado na Figura 6.1. Vale ressaltar que, para o dimensionamento de processos de adsorção, o mais importante é o comportamento da curva de ruptura até o início da saturação, ou seja, até o tempo de ruptura (PEIXOTO, 2015). A Figura 6.1 representa esquematicamente o avanço da zona de transferência de massa ao longo da coluna.

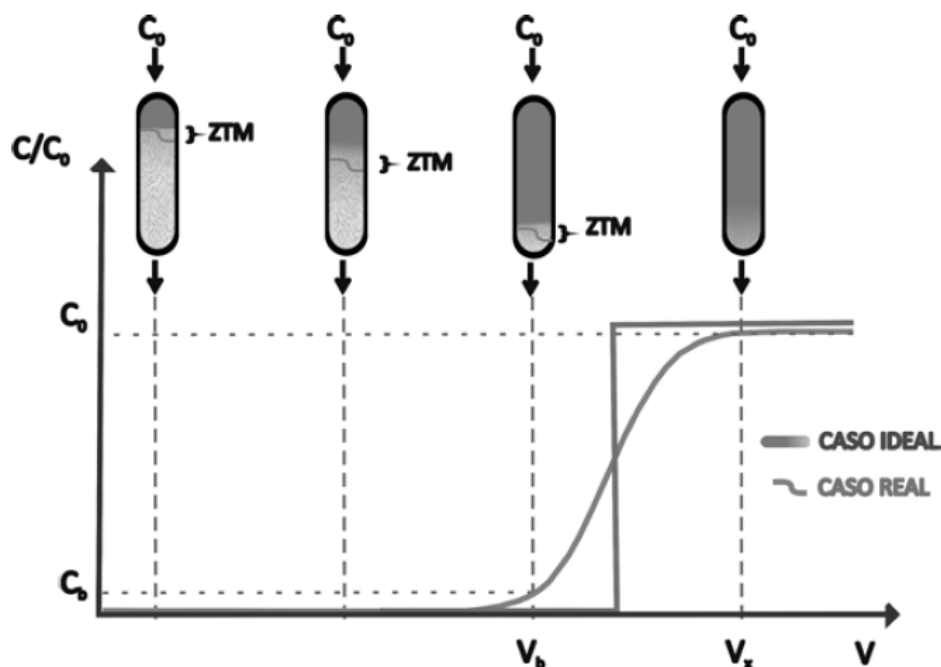


Figura 6.1 - Curva de ruptura típica e curva de ruptura ideal em uma coluna de adsorção de leito fixo (Fonte: NASCIMENTO, 2014).

Pode-se dizer que o formato da curva de ruptura reflete o formato da ZTM. Quanto menor a resistência à transferência de massa, mais fechada é a curva de ruptura e mais ideal é o sistema. Quando praticamente todo o leito encontra-se saturado, a concentração do adsorvato no efluente começa a aumentar até que as concentrações na entrada e saída da coluna se igualem (SOUSA *et al.*, 2010). Uma curva de ruptura ideal assume a total adsorção do componente de interesse entre os estágios iniciais de operação e o ponto de ruptura (C_b). E, quanto mais próximo da idealidade, maior é o tempo de serviço da coluna de adsorção (SOUSA-NETO, 2012).

6.1.3. Parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura

A partir de dados experimentais obtidos no estudo das colunas de adsorção, é possível determinar alguns parâmetros operacionais que descrevem a curva de ruptura, e consequentemente a zona de transferência de massa (ZTM) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

✓ Tempo de movimento da zona de transferência de massa (ZTM) ao longo da coluna (t_z)

O tempo necessário para que a ZTM se movimente ao longo da coluna é calculado a partir da equação 6.1 (GUPTA, 2005 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$t_z = \frac{V_E - V_B}{Q} \quad (6.1)$$

Em que: t_z : tempo necessário para mover a ZTM na coluna; V_E : volume de exaustão; V_B : volume de ruptura; Q : vazão volumétrica.

✓ Tempo de estabelecimento da ZTM (t_E)

A região entre C_E (exaustão) e C_b (*breakpoint*) é chamada de zona primária de adsorção e o tempo necessário para estabilizar essa zona pode ser obtido pela equação 6.2 (SOUSA *et al.*, 2010; GUPTA, 2005 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$t_E = \frac{V_E}{Q} \quad (6.2)$$

Onde t_E é o tempo de estabilização (min), Q é a vazão volumétrica (ml. min^{-1}) e V_E é o volume de exaustão.

✓ **Tempo de formação inicial da ZTM (t_f)**

O tempo necessário para a formação inicial da ZTM na coluna pode ser calculado pela equação 6.3 (GUPTA, 2005 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014),

$$t_f = (1 - F)t_z \quad (6.3)$$

em que F é a capacidade fracional que o adsorvente tem de continuar a remover o soluto após o ponto de ruptura, na zona de adsorção. Calcula-se F pela equação 6.4 (ADAK *et al.*, 2006).

$$F = \frac{\int_{V_B}^{V_E} (C_o - C) dV}{C_o(V_E - V_B)} \quad (6.4)$$

Sendo: V_E : volume de exaustão; V_B : volume de ruptura; C_o : concentração inicial de adsorvato na solução; C : concentração do adsorvato na solução em dado volume.

✓ **Altura da zona de sorção e razão da altura do leito do adsorvente (U_z)**

O comprimento da coluna no qual a adsorção ocorre é denominado h_z , zona de sorção. Isto é, a zona em que o soluto é transferido do líquido para a fase sólida- em outras palavras, onde a transferência de massa do soluto ocorre (REYNOLDS e RICHARDS, 1996).

A altura da zona de sorção varia com a vazão porque a dispersão e a difusão no leito estão relacionadas com a vazão. Para uma curva de ruptura simétrica tem sido mostrado que a altura da zona de sorção, h_z , está relacionada à altura total da coluna e com os volumes de ruptura e exaustão, como exibido na equação 6.5 (METCALF & EDDY, 2014):

$$X_z = X * \frac{V_E - V_B}{V_E - 0,5 * (V_E - V_B)} \quad (6.5)$$

Onde: X_z : altura da ZTM; X : altura total do leito; V_E : volume de exaustão; V_B : volume de ruptura; Q : vazão volumétrica.

A razão da altura do leito do adsorvente ao longo do tempo pode ser obtida pela equação 6.6 (ADAK *et al.*, 2006).

$$U_z = \frac{X_z}{t_z} = \frac{X}{t_E - t_B} \quad (6.6)$$

Em que: X_z : altura da ZTM; X : altura total do leito; t_B : tempo para formação inicial da ZTM.

Resolvendo a equação acima para X_z , obtém-se a equação direta para a altura da zona de transferência de massa, em função do tempo, representada pela equação 6.7.

$$X_z = \frac{X(t_z)}{t_E - t_B} \quad (6.7)$$

✓ Porcentagem de saturação do leito (% saturação)

A porcentagem de saturação da coluna pode ser obtida pela equação 6.8 (ADAK *et al.*, 2006).

$$\% \text{saturação} = \frac{X + (F - 1)X_z}{X} \cdot 100 \quad (6.8)$$

Sendo: X : altura total do leito; F : a capacidade fracional do adsorvente.

✓ Densidade do leito (ρ_B)

A densidade do leito pode ser determinada a partir da equação 6.9 (WORCH,2012).

$$\rho_B = \frac{m_A}{V_R} = \frac{m_A}{V_A + V_L} \quad (6.9)$$

Sendo: V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator); V_A : volume das partículas de adsorvente; V_L : volume do líquido presente na fração vazia do leito; m_A : massa do adsorvente no leito.

✓ Densidade da partícula de adsorvente (ρ_P)

A densidade da partícula de adsorvente (ρ_P) pode ser calculada a partir da equação 6.10 (WORCH,2012).

$$\rho_P = \frac{m_A}{V_A} \quad (6.10)$$

Onde: V_A : volume das partículas de adsorvente; m_A : massa do adsorvente no leito.

✓ **Porosidade do leito (ε_B)**

A porosidade do leito é a fração vazia no volume do reator (coluna de adsorção) e pode ser calculada pela equação 6.11 ou pela equação 6.12 (WORCH,2012).

$$\varepsilon_B = \frac{V_L}{V_R} = \frac{V_R - V_A}{V_R} = 1 - \frac{V_A}{V_R} \quad (6.11)$$

Onde: V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator); V_A : volume das partículas de adsorvente; V_L : volume do líquido presente na fração vazia do leito;

$$\varepsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P} \quad (6.12)$$

Sendo: ρ_B : densidade do leito; ρ_P : densidade da partícula de adsorvente.

✓ **Volume do reator/coluna (V_R)**

O volume do reator ou volume da coluna de adsorção pode ser calculado pela equação 6.13 (WORCH,2012)

$$V_R = A_R \cdot X \quad (6.13)$$

Onde: V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator); A_R : área da secção transversal; X : altura de adsorvente no leito.

✓ **Massa de adsorvente (m_A)**

A massa do adsorvente no interior do reator pode ser calculada pela equação 6.14 (WORCH,2012).

$$m_A = V_R \cdot \rho_B \quad (6.14)$$

Onde: V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator); ρ_B : densidade do leito.

✓ **Velocidade do fluido (U)**

Pode-se determinar a velocidade do fluido considerando-se que o leito está vazio, ou seja, a área transversal do leito está totalmente vazia para a passagem do fluxo do líquido. Logo, a velocidade do filtro (velocidade superficial) pode ser calculada pela equação 6.15 (WORCH,2012).

$$U = \frac{Q}{A_R} \quad (6.15)$$

Q: vazão volumétrica; U: velocidade superficial; A_R : área da secção transversal.

Todavia, o interior do leito está preenchido por partículas de adsorvente. Portanto, a velocidade efetiva do fluido (u_F) dentro do leito deve ser maior que a velocidade superficial do fluido (v_F). A velocidade efetiva pode ser calculada pela equação 6.16 (WORCH,2012).

$$U_F = \frac{Q}{A_R \varepsilon_B} = \frac{U}{\varepsilon_B} \quad (6.16)$$

Q: fluxo volumétrico; U: velocidade superficial; A_R : área da secção transversal; ε_B : porosidade do leito.

✓ **Tempo de residência**

Segundo a definição de velocidade superficial do fluido no interior do leito (assumindo que o leito está vazio), o tempo de residência no leito vazio (do inglês, *empty bed contact time* - EBCT) pode ser calculado pela equação 6.17.

$$EBCT = \frac{X}{U} = \frac{X \cdot A_R}{Q} = \frac{V_R}{Q} \quad (6.17)$$

X: altura de adsorvente no leito; Q: fluxo volumétrico; U: velocidade superficial; V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator); A_R : área da secção transversal.

Por outro lado, considerando a presença do adsorvente dentro do leito, o tempo de residência efetivo pode ser calculado pela equação 6.18 e o valor encontrado é menor do que o valor de EBCT para a mesma vazão de entrada.

$$t_r = \frac{X}{U_F} = \frac{XA_R \varepsilon_B}{Q} = \frac{V_R \varepsilon_B}{Q} = EBCT \cdot \varepsilon_B \quad (6.18)$$

X : altura de adsorvente no leito; Q : fluxo volumétrico; U : velocidade superficial; V_R : volume da coluna de adsorção (volume do reator); A_R : área da secção transversal; ε_B : porosidade do leito.

6.1.4. Modelos matemáticos aplicados à curva de ruptura

Alguns modelos matemáticos podem ser ajustados aos dados obtidos experimentalmente em colunas de adsorção de leito fixo em escala de bancada afim de se modelar a curva de ruptura do sistema.

✓ Modelo de Thomas

O modelo de Thomas, apresentado na sua forma não linearizada pela equação 6.19, é amplamente utilizado na modelagem de colunas de adsorção e na determinação da capacidade máxima de adsorção de um dado sistema adsorvente-adsorvato. Este modelo assume a isoterma de Langmuir, dispersão axial desprezível e reação cinética reversível de segunda ordem (NASCIMENTO, 2014; ALBADARIN, 2012).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp \left[\left(\frac{K_T q_e M}{Q} \right) - K_T C_o t \right]} \quad (6.19)$$

Onde K_T é a constante de modelo de Thomas ($L \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$); q_e é a capacidade máxima de adsorção ($mg \cdot g^{-1}$); C é a concentração de equilíbrio do adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$) no tempo t (min); C_o é a concentração inicial ($mg \cdot L^{-1}$); t é o tempo (min); M é a massa de adsorvente (g); Q é o fluxo volumétrico ($L \cdot min^{-1}$).

A equação 6.20 representa a versão linearizada da equação 6.19 e as constantes podem ser determinadas por regressão linear no gráfico $\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right)$ versus tempo (GARCÍA-SÁNCHEZ, 2013).

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_t} - 1 \right) = \left(\frac{K_T q_o m}{Q} \right) - K_T C_o t \quad (6.20)$$

Como dito anteriormente, o modelo de Thomas assume em suas considerações que o modelo da isoterma de Langmuir representa o sistema, porém, outros modelos assumem outros tipos de isoterma para modelar a curva de ruptura.

✓ **Modelo de Clark**

O modelo de Clark foi desenvolvido com base na equação da isoterma de Freundlich combinada com os conceitos de transferência de massa (SRIVASTAVA *et al.*, 2008). O modelo é representado pela equação 6.21.

$$\frac{C_t}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{1/(n-1)} \quad (6.21)$$

Sendo que:

C_t : Concentração de equilíbrio do adsorvato (mg/L) no tempo t (min); C_o : concentração inicial do adsorvato na solução (efluente C-EDR) (mg/L); n : constante da isoterma de Freundlich.

Ao plotar o gráfico de C_t/C_o em relação a t e, a partir da regressão não linear da curva, os valores de A e r podem ser determinados (ZOU, 2013).

✓ **Modelo de Yan**

O modelo de Yan, descrito pela equação 6.22, é outra opção para modelar matematicamente os dados da coluna de adsorção obtidos experimentalmente. Normalmente, curvas que apresentam tempo de ruptura muito curto ou muito longo possuem erros de ajustes menores quando ajustados ao modelo de Yan comparativamente ao ajuste ao modelo de Thomas (BERTONI *et al.*, 2015). A capacidade de adsorção pode ser determinada pela equação 6.23, a partir do valor de b , encontrado por ajuste não linear da equação 6.22.

$$\frac{C}{C_o} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b}\right)^a} \quad (6.22)$$

$$q_e = \frac{bC_o}{M} \quad (6.23)$$

Onde a e b são parâmetros do modelo de Yan; Q é a vazão de alimentação ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$); t é o tempo (min); M é a massa de adsorvente no leito (g); q_e é a capacidade do leito ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); C_0 é a concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); C é concentração de equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

✓ Modelo de Wolborska

O modelo de Wolborska (equação 6.24) é utilizado para descrever a curva de ruptura na faixa de baixas concentrações, se aplicando à parte inicial da curva de ruptura, e se baseia nas equações de transferência de massa para mecanismos de difusão (LEZEHARI *et al.*, 2012; HAMDAOUI, 2009; HAMDAOUI, 2006). Por meio da equação 6.25 do modelo, é possível determinar o coeficiente cinético da transferência de massa externa, β .

$$\frac{C}{C_0} = e^{\frac{\beta a C_0}{N_0} t - \frac{\beta a X}{U}}$$

$$\beta a = \frac{U^2}{2D} \left(\sqrt{1 + \frac{4\beta_0 D}{U^2}} - 1 \right) \quad (6.25)$$

Onde: βa é o coeficiente cinético de transferência de massa externa (h^{-1}); D é o coeficiente de difusão axial ($\text{cm}^2\cdot\text{h}^{-1}$) e β_0 é o coeficiente de transferência de massa externa com coeficiente de dispersão axial D desprezível; N_0 é a capacidade de troca ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), U é a velocidade superficial do fluido ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$) e X é a altura do leito (cm).

Para leitos de baixa altura ou para vazões volumétricas altas, foi observado que a difusão axial é desprezível e $\beta a = \beta_0$. A forma linearizada do modelo é descrita pela equação 6.26.

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{\beta a C_0}{N_0} t - \frac{\beta a X}{U} \quad (6.26)$$

Portanto, plotando-se $\ln \frac{C}{C_0}$ versus t , pode-se obter os parâmetros que descrevem este modelo.

✓ Modelo de tempo de serviço versus altura do leito (Bed Depth Service Time - BDST)

Os dados obtidos de testes laboratoriais e de testes em plantas piloto podem ser utilizados para o dimensionamento de uma coluna de adsorção em escala industrial. O modelo

BDST, representado pela equação 6.27, proposto por BOHART e ADAMS (1920) e subsequentemente modificado por HUTCHINS (1973) representa uma relação linear entre o tempo de serviço de uma coluna de adsorção em contínuo e a altura do leito. A simplificação implementada por HUTCHINS (1973) foi assumir que a exponencial $e^{\frac{k \cdot N_o \cdot Z}{v}}$ da equação 6.27 é muito maior do que a unidade, sendo possível obter uma relação entre a altura do leito de adsorção (Z) e o tempo de serviço (até que ocorra a ruptura da coluna), conforme equação 6.28 (XU *et al.*, 2013).

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{K_a \cdot N_o \cdot X}{U}} - 1\right) - K_a \cdot C_o \cdot t \quad (6.27)$$

$$t = \frac{N_o}{C_o U} X - \frac{1}{C_o K_a} \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad (6.28)$$

Onde C_o é a concentração inicial do soluto na fase líquida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); C_b é a concentração no ponto de ruptura ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); K_a é a constante da taxa de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); N_o é a capacidade de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); X é a altura do leito da coluna (cm); U é a velocidade de fluxo linear ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$) e t é o tempo de serviço da coluna (h).

As condições de processo e parâmetros operacionais, tais como a concentração inicial de adsorvato, vazão de alimentação e capacidade de adsorção foram consideradas (VIJAYARAGHAVAN e PRABU, 2006).

Neste modelo, três testes em contínuo são necessários para a obtenção dos dados (KUNDU e GUPTA, 2005). A fim de se plotar o tempo de serviço *versus* a altura do leito, uma reta é obtida e a capacidade de adsorção, bem como a constante da taxa de adsorção, podem ser obtidos por meio dos coeficientes angular (a) e linear (b) da reta, respectivamente, como mostrado nas equações 6.29 e 6.30.

$$a = \frac{N_o}{C_o U} \quad (6.29)$$

$$b = \frac{1}{C_o K_a} \ln\left(\frac{C_o}{C_b} - 1\right) \quad (6.30)$$

Considerando $t=0$ e isolando-se X na equação 6.28 obtém-se a relação expressa na equação 6.31 (ALBADARIN *et al.*,2012).

$$X_o = \frac{V}{N_o K a} \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \quad (6.31)$$

Onde X_o é a altura crítica do leito , ou seja, altura mínima do leito necessária para que a concentração de adsorvato na saída da coluna seja C_b (concentração predeterminada para o ponto de ruptura).

Uma vez que a equação do BDST foi determinada para uma dada vazão e concentração iniciais, pode-se modificá-la a fim de predizer diferentes valores de vazão e concentrações iniciais (COONEY, 1999 *apud* VIJAYARAGHAVAN & PRABU, 2006). Isto é possível porque quando ocorre variação da vazão volumétrica, a constante K_a do modelo determinado inicialmente não é afetada. Entretanto, o intercepto b assume um novo valor e este pode ser calculado pela equação 6.32.

$$\text{Coeficiente angular}_2 = \text{Coeficiente angular}_1 \cdot \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \quad (6.32)$$

No caso de variações na concentração inicial, ambos os coeficientes, angular e linear, sofrem alterações e os novos valores podem ser calculados pelas equações 6.33 e 6.34.

$$\text{Coeficiente angular}_2 = \text{Coeficiente angular}_1 \cdot \left(\frac{C_{o,1}}{C_{o,2}} \right) \quad (6.33)$$

$$\text{Coeficiente linear}_2 = \text{Coeficiente linear}_1 \cdot \left(\frac{C_{o,1}}{C_{o,2}} \right) \left(\frac{\ln \left[\left(\frac{C_{o,2}}{C_b} \right) - 1 \right]}{\ln \left[\left(\frac{C_{o,1}}{C_b} \right) - 1 \right]} \right) \quad (6.34)$$

Este é o grande ganho deste modelo, uma vez que esta contribuição é o que permite o escalonamento de sistemas em escala de bancada.

6.1.5. Escala piloto ou de bancada(laboratório)

Para uma coluna de leito fixo é desejável que se tenha uma razão comprimento/diâmetro alta, porque a porcentagem de utilização da capacidade máxima de adsorvente aumenta

com essa proporção. Quanto maior for a coluna piloto ou de laboratório, menor será o efeito de aumento de escala (*scale up*). Além disso, as condições da coluna piloto devem ser semelhantes às condições que serão utilizadas na escala industrial, deve operar de forma adiabática e deve ter leito suficiente para que se atinja o perfil padrão constante, o qual corresponde a uma altura da zona de transferência de massa constante (BRINQUES, 2005).

6.1.6. Cálculos para projeto de colunas

Não é possível projetar uma coluna de adsorção de forma precisa sem o teste da curva de ruptura da coluna para o líquido de interesse e o sólido adsorvente. Em ambas as aproximações, a curva de ruptura do teste em coluna, escala piloto ou laboratorial, deve ter grande razão comprimento/diâmetro para minimizar efeitos nas paredes laterais (REYNOLDS e RICHARDS, 1996). Por exemplo, CELENZA (2000) reporta como usual uma razão altura de leito/diâmetro superior a 4 para 1.

Um balanço de massa em estado estacionário para uma coluna de adsorção pode ser definido como descrito na equação 6.35 (METCALF & EDDY, 2014):

$$\text{Acúmulo} = \text{Fluxo de entrada} - \text{Fluxo de saída} - \text{Quantidade adsorvida}$$

$$0 = QC_0t - QC_e t - mq_e \quad (6.35)$$

Onde: Q= vazão volumétrica; C₀= Concentração inicial de adsorvato; t= tempo; C_e=concentração de soluto no equilíbrio, massa/volume; m=Massa de carvão ativado; Q_e= Massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente.

Da equação 6.35, a taxa de uso do adsorvente é definida como descrito pela equação 6.36 (METCALF & EDDY, 2014)

$$\frac{m_{GAC}}{Qt} = \frac{C_0 - C_e}{Q_e} \quad (1.36)$$

Assumindo que a massa de adsorvato no poro é pequena se comparada à quantidade adsorvida, então o termo C_e na equação 6.36 pode ser negligenciado sem sérios erros e a taxa de uso de adsorvente é descrita pela equação 6.37 (METCALF & EDDY, 2014).

$$\frac{m_{GAC}}{Qt} = \frac{C_o}{Q_e} \quad (6.32)$$

A partir de um balanço da coluna, pode-se calcular a massa de adsorvato máxima para a saturação do leito (m), conforme equação 6.38.

$$\frac{dm}{dt} = Q * (C_o - C) \quad (6.38)$$

Onde Q é a vazão volumétrica da coluna e m é a massa do adsorvido na coluna. Integrando, tem-se as equações 6.39 e 6.40 onde t_t é descrito pela equação 6.41 (BRINQUES, 2005)

$$\int_0^{\infty} dm = Q * C_o * \int_0^{\infty} 1 - \frac{C}{C_o} dt \quad (6.39)$$

$$m^{sat} - m_o = Q * C_o * \int_0^{\infty} 1 - \frac{C}{C_o} dt \quad (6.40)$$

$$t_t = \int_0^{\infty} 1 - \frac{C}{C_o} dt \quad (6.41)$$

Para efeitos práticos, o limite superior da integral é assumido como t, que corresponde ao tempo para o qual o valor da razão C/C_o é superior a 0,975 e t_t é o tempo correspondente à utilização da capacidade estequiométrica total do leito. Para o cálculo da zona de transferência de massa deve-se levar em conta o tempo gasto para alcançar a ruptura, nesse caso, o tempo útil da coluna se refere ao tempo que se gasta para a concentração de saída atingir o ponto de ruptura, equação 6.42.

$$t_u = \int_0^{t_{pr}} 1 - \frac{C}{C_o} dt \quad (6.42)$$

Onde t_{pr} é o tempo relativo ao ponto de ruptura, t_u é normalmente próximo do valor do tempo de ruptura.

A razão t_u/t_t é a fração da altura do leito utilizada até o ponto de ruptura. A altura de leito não utilizada é denominada X_{UNB} e é expressa pela equação 6.43. Ela representa a altura

da zona de transferência de massa, depende da velocidade do fluido e independe da altura total da coluna, se tiver sido atingido o padrão constante, o qual corresponde a ter atingido uma altura de transferência de massa constante. Assim, pode-se estimar o valor de X_{UNB} em escala laboratorial ou piloto com o adsorvente desejado a um fluxo selecionado e, com este valor, calcular a altura de um leito industrial para atingir a capacidade útil requerida (BRINQUES, 2005).

$$X_{UNB} = 1 - \frac{t_u}{t_t} * X \quad (6.43)$$

Desta forma, verifica-se que os ensaios em batelada e em escala piloto são ferramentas essenciais para a investigação do processo de adsorção e para a obtenção de parâmetros importantes no projeto de colunas em escala real.

6.2. Experimentos

6.2.1. Sistema: adsorvente e adsorvato

O adsorvente carvão de ossos bovinos e o efluente concentrado salino (C-EDR) contendo os orgânicos refratários (adsorvatos) utilizados nos estudos em contínuo foram os mesmos descritos no Capítulo 4 desta tese, a saber:

✓ Carvão de ossos

O carvão de ossos bovinos, utilizado como adsorvente no presente trabalho, foi fornecido pela Bonechar Carvão Ativado Ltda., localizada em Maringá-PR, Brasil. O material foi produzido à temperatura de 700 a 750°C, num forno, durante 8 horas de calcinação (NIGRI, 2016). O quarteamento da amostra para obtenção de alíquotas representativas para utilização nos ensaios foi realizada de acordo com a norma técnica brasileira para redução de amostra de campo para ensaios de laboratório (ABNT NBR NM 27: 2001, ABNT, 2001). A análise granulométrica foi realizada por peneiramento, utilizando-se peneiras vibratórias da série ABNT de 6, 12, 32, 48, 60 e 100 mesh (6,300, 1,400, 0,500, 0,300, 0,250 e 0,152mm, respectivamente), durante 15 min a 5 rpm (Bertel Indústria Metalúrgica - Ltda). A fração com as partículas de 12-32 mesh (0,5 a 1,4mm) de carvão de ossos bovinos foi selecionada para os ensaios de adsorção e o material foi lavado 4 vezes com água destilada, na proporção de 500g de carvão de osso para 2L de água, para

remoção de finos que pudessem estar aderidas à superfície. Finalmente, o carvão de ossos foi encaminhado à secagem em estufa (Sterilifer SX1.1 DTME, Série 0057), a 120°C durante 2 horas, conforme indicado por RIBEIRO (2011).

✓ **Efluente concentrado salino da eletrodialise reversa (C-EDR)**

O efluente real utilizado foi amostrado em campo de uma refinaria de petróleo, na corrente de concentrado salino de eletrodialise reversa, última etapa no tratamento avançado de águas residuais e alimentação da cristalização, em bombonas de 10 a 20L, cuja composição foi descrita detalhadamente na seção 4.3 do Capítulo 4 desta tese.

6.2.2- Ensaios de adsorção com carvão de ossos bovinos, em contínuo, em escala de bancada

Os testes de adsorção foram conduzidos em contínuo, em coluna de leito fixo, feita de policarbonato com altura de 12,9 cm e diâmetro interno de 2,2 cm (razão altura do leito/diâmetro: $X/\emptyset \sim 6$). Com o intuito de evitar perdas do adsorvente e também de garantir uma boa fixação do leito, o carvão de ossos bovinos foi empacotado entre duas camadas de esferas de vidro.

Para se avaliar o efeito da altura do leito, foram realizados 5 testes em contínuo com vazão e concentração inicial fixas (metas: $Q=3,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $Co=63\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), variando-se a altura do leito ($h=2,6; 3,5; 5,0; 7,7; 12,9\text{cm}$). Para checar o efeito da vazão, a altura do leito e a concentração foram mantidas constantes ($h=7,7\text{cm}$ e $Co=63\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 3 condições de vazão foram comparadas ($Q=1,50; 3,00$ e $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Finalmente, avaliou-se o efeito da concentração inicial dos orgânicos no C-EDR com dois lotes diferentes ($Co=63\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $93\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, em termos de DQO), mantendo-se constantes a vazão em $6,00\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a altura do leito em 7,7cm. As condições operacionais adotadas nos experimentos em contínuo estão apresentadas na Tabela 6.1. O pH e a temperatura foram monitorados em cada teste, sendo medidos pelo menos em triplicata.

Tabela 6.1 – Condições operacionais definidas para os testes em contínuo para verificação da interferência, sobre a curva de ruptura, da altura do leito (h), da vazão (Q) e da concentração inicial de orgânicos, em termos de DQO (Co).

h (cm)	Q (meta) (ml/min)	Co (DQO) (meta) mg/L	pH (médio)	T(°C) (média)
2,6	3,00	63	7,8±0,3	24±1
3,5	3,00	63		
5,0	3,00	63		
7,7	3,00	63		
12,9*	3,00	63		
7,7	1,50	63		
7,7	6,00	63		
7,7	6,00	93		

* Coluna completamente preenchida com o adsorvente

Inicialmente, a fim de se garantir a homogeneidade do efluente C-EDR, o mesmo foi mantido sob agitação por uma agitador magnético (Thelga TMA10 CFI). O efluente foi bombeado em fluxo ascendente por uma bomba peristáltica (MS Tecnopon Instrumentação DMC-100) através do leito de carvão de ossos bovinos, conforme esquema apresentado na figura 6.2.

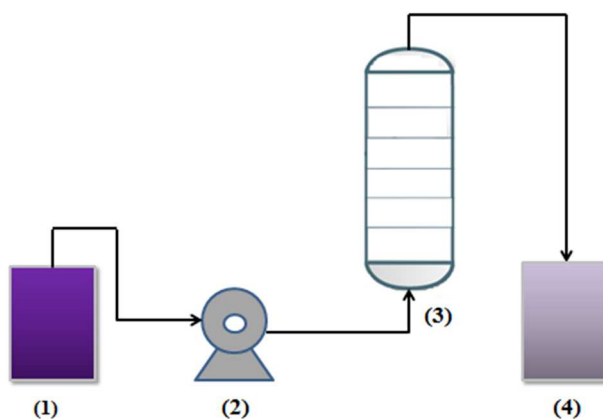


Figura 6.2 - Representação esquemática da montagem experimental para os testes em contínuo para a coluna de leito fixo em escala de bancada: (1) efluente C-EDR sob agitação magnética; (2) bombeamento do efluente por bomba peristáltica; (3) coluna de polycarbonato; (4) efluente tratado para encaminhamento à filtração e análise.

Para monitorar a concentração de orgânicos no efluente saindo da coluna durante os ensaios, as amostras foram coletadas de tempos em tempos para a quantificação de orgânicos em cada amostra, por Demanda Química de Oxigênio (DQO), como está descrito no item 6.2.3, a seguir.

6.2.3- Quantificação dos orgânicos

Os orgânicos refratários residuais dissolvidos no C-EDR foram quantificados utilizando o parâmetro demanda química de oxigênio (DQO) segundo o método colorimétrico do refluxo fechado para faixa de baixa concentração, conforme descrito pelo *Standard Methods* (APHA 2012). A absorvância foi analisada em espectrofotômetro (AJX 1600) no comprimento de onda de 420nm. A concentração de orgânicos do efluente, em termos de DQO, foi determinada a partir de curva analítica construída para padrões de biftalato de potássio nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70mg/L.

Anteriormente às análises de DQO , as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul (8µm) e, em seguida, em membranas descartáveis (Millipore Millex GV. PVDF hidrofílico) de 0,22 µm, de modo que os resíduos de carvão de ossos e outras partículas sólidas em suspensão pudessem ser eliminados e apenas os orgânicos dissolvidos fossem quantificados. A eficiência de remoção de DQO foi calculada como mostrado na equação 6.44.

$$E_R \text{ DQO (\%)} = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100 \quad (6.44)$$

Onde: E_R DQO: remoção percentual de DQO dissolvida (%); C_o : DQO de entrada (mg.L^{-1}); C : DQO de saída (mg.L^{-1}).

6.2.4. Descrição do comportamento da curva de ruptura

Alguns parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e, conseqüentemente, a zona de transferência de massa, são apresentados na Tabela 6.2 e foram obtidos a partir dos resultados dos testes em contínuo, por equacionamento descrito pela literatura, conforme apresentado na seção 6.1 deste Capítulo.

Tabela 6.2 - Equacionamento utilizado para calcular os parâmetros que descrevem o comportamento da curva de ruptura

Parâmetro (unidade)	Equação
Tempo necessário para o estabelecimento da ZTM (h)	$t_E = \frac{V_E}{Q_w}$ (6.2)
A correlação entre a altura do leito e o tempo (cm.h ⁻¹)	$X_z = \frac{X_z}{t_z} = \frac{X}{t_E - t_f}$ (6.6)
Altura da zona de adsorção (cm)	$X_z = \frac{X(t_z)}{t_E - t_f}$ (6.7)
Percentual de saturação da coluna (%S)	$\%S = \frac{X + (F - 1)X_z}{X} 100$ (6.8)

t_E é o tempo necessário para o estabelecimento da ZTM (h); V_E é o volume de exaustão (L); V_S é o volume de tratado entre o ponto de ruptura e o ponto de exaustão (L); Q_w é a vazão volumétrica (L.h⁻¹); t_z é o tempo necessário para movimentar a ZTM através da coluna (h); X_z é a altura da zona de adsorção (cm); h é a altura do leito (cm); t_f é o tempo necessário para a formação inicial da ZTM (h); F é a capacidade fracional do adsorvente, C_o é a concentração inicial do efluente (mg L⁻¹); C é a concentração do tratado em determinado tempo (mg L⁻¹); V_B é o volume de ruptura (L); S_z é a quantidade de soluto que foi removida do ponto de ruptura ao ponto de exaustão, S_{max} é a quantidade de soluto removida pela zona de adsorção até que a exaustão seja completa (NASCIMENTO *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2013; ALBADARIN *et al.*, 2012; WORCH, 2012; VIJAYARAGHAVAN & PRABU, 2006; KUNDU e GUPTA, 2005; ADAK *et al.*, 2006; METCALF & EDDY, 2014).

6.2.5. Modelagem Matemática

Os modelos matemáticos de Thomas, Yan e Wolborska foram ajustados aos dados experimentais obtidos nos ensaios em contínuo por meio do equacionamento descrito na literatura (seção 6.1.4 deste Capítulo), afim de se determinar o melhor ajuste e, desta forma, se assumir as condições previstas pelo modelo.

O modelo tempo de serviço por altura do leito (BDST) também foi ajustado, inclusive com objetivo de escalonamento do sistema, o que será abordado na seção seguinte, 6.2.6. Após a determinação da equação BDST a uma dada vazão e concentração inicial, foi possível modificá-la para prever as equações BDST para diferentes valores de vazão e concentração inicial, conforme descrito na seção 6.1.4. O modelo BDST foi ajustado para diferentes razões de C/C_o , a saber: 0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65 e para as alturas de leito

de 5,0, 7,7 e 12,9cm na vazão fixa de $2,97 \pm 0,03 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ e as equações para cada condição de C/C_0 foram obtidas pelo ajuste linear dos pontos. Desta forma, com os coeficientes angular e linear, os valores de K_{BDST} e N_0 foram determinados (equações 6.29 e 6.30). A altura crítica do leito, X_0 (aquela mínima necessária para que a concentração de adsorvato na saída da coluna fosse C_b) foi determinada pela equação 6.31.

Com intuito de se validar o modelo BDST, os tempos necessários para se atingirem as razões C/C_0 de 0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65 para uma altura de leito de 7,7 cm e vazão de $1,5 \pm 0,04 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ foram calculados e os valores obtidos a partir do modelo foram comparados aos valores obtidos experimentalmente. O desvio foi estimado segundo a equação 6.45.

$$\text{Desvio}\% = \frac{(T_{\text{exp}} - T_{\text{teórico}})}{T_{\text{exp}}} \quad (6.45)$$

Em que desvio (%) é a diferença percentual entre o dado previsto pelo modelo e o obtido experimentalmente nos ensaios, $T_{\text{teórico}}$ é o tempo previsto pelo modelo (h) e o T_{exp} é o tempo real obtido nos ensaios de laboratório (h).

6.2.6. Escalonamento do sistema

Com os resultados obtidos do modelo BDST, o sistema foi escalonado supondo as condições operacionais para uma coluna industrial, conforme apresentado na Tabela 6.3.

A concentração inicial de orgânicos do efluente C-EDR (C_0) foi determinada em laboratório e as demais condições elencadas (dados da coluna e de vazão), foram fornecidos pela refinaria, para as condições reais de processo, considerando o reaproveitamento de filtros de carvão já existentes na planta, porém inoperantes.

Tabela 6.3 – Condições operacionais e construtivas reais para escalonamento do sistema carvão de ossos bovinos – orgânicos refratários do C-EDR, avaliadas nos testes em contínuo em escala de bancada.

C_0 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	h (cm ou m)	Q ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ou $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	\emptyset (cm ou m)	A (cm^2 ou m^2)
61,11	150 ou 1,5	13.000.000 ou 13,0	280 ou 2,80	64.544 ou 6,15

C_0 =concentração inicial de DQO; h =altura do leito; Q =vazão volumétrica; \varnothing =diâmetro da coluna; A =área da coluna.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1. Descrição da operação do sistema em contínuo - curvas de ruptura e parâmetros operacionais

A remoção dos orgânicos residuais do C-EDR por adsorção em carvão de ossos bovinos foi monitorada durante os experimentos em contínuo. Na Tabela 6.4 estão descritas as condições desejadas e as de fato obtidas nos testes em contínuo, bem como a Figura a que se referem.

Na Figura 6.3 são apresentadas as curvas de ruptura do sistema para avaliação da interferência da altura do leito, para $C_0=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$ e $Q=3,01\pm 0,06\text{ mL.min}^{-1}$.

Tabela 6.4 – Condições operacionais dos testes em contínuo para verificação da interferência da altura do leito (X), da vazão (Q) e da concentração inicial de orgânicos, em termos de DQO (Co): valores desejados e valores medidos. Nomeação das figuras geradas em cada condição.

X (cm)	Vazão, Q (meta) mL.min⁻¹	Vazão, Q (real) (mL.min⁻¹)	Co (meta) mg.L⁻¹	Co (real) mg.L⁻¹	pH	T(°C)	Figura
Interferência da altura do leito							
2,6	3,00	3,09±0,04	63	67±9	7,8±0,2	22,7±0,8	6.3(a)
3,5	3,00	3,07±0,07	63	65±3	7,7±0,1	24±1	6.3(b)
5,0	3,00	3,00±0,15	63	60±5	7,7±0,2	22±1	6.3(c)
7,7	3,00	2,94±0,05	63	66±1	7,7±0,2	23,9±0,7	6.3(d)
12,9*	3,00	2,98±0,09	63	60±1	7,9±0,4	26±2	6.3(e)
Interferência da vazão							
7,7	1,50	1,50±0,04	63	62±5	8,3±0,3	25±2	6.4(a)
7,7	3,00	2,94±0,05	63	66±1	7,7±0,2	23,9±0,7	6.4(b)
7,7	6,00	5,81±0,16	63	62±8	7,4±0,4	25±2	6.4(c)
Interferência da concentração inicial							
7,7	6,00	5,81±0,16	63	62±8	7,4±0,4	25±2	6.5(a)
7,7	6,00	6,15±0,19	93	93±1	8,2±0,3	25±2	6.5(b)

* Coluna completamente preenchida com o adsorvente

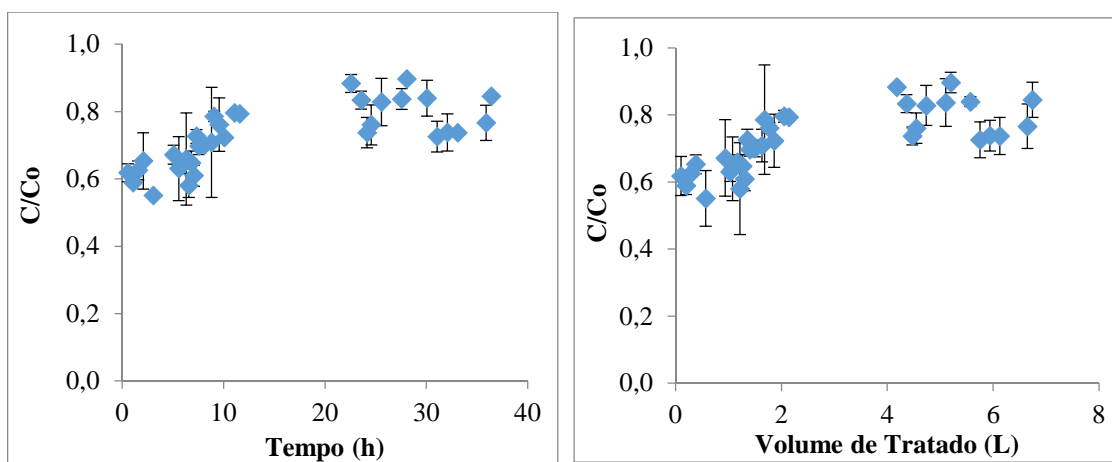
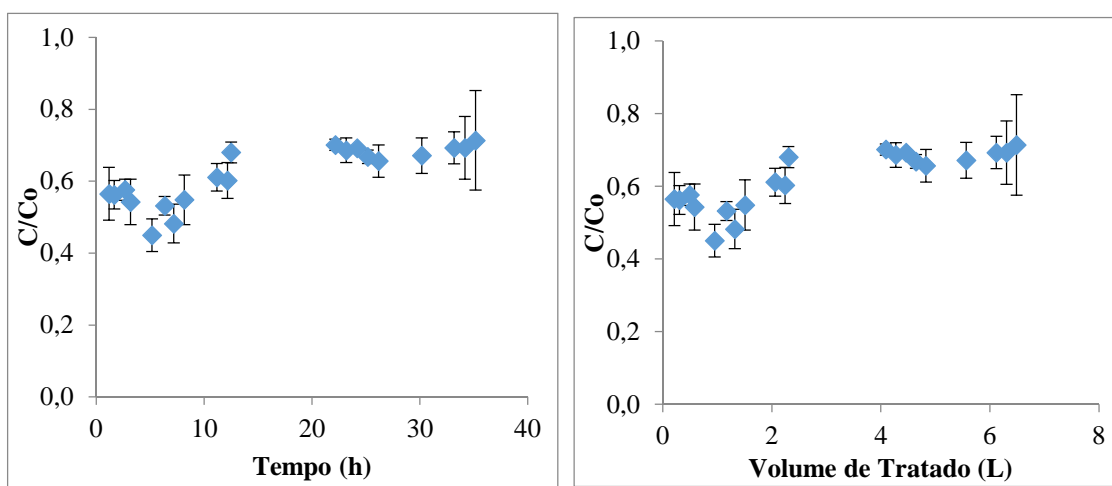
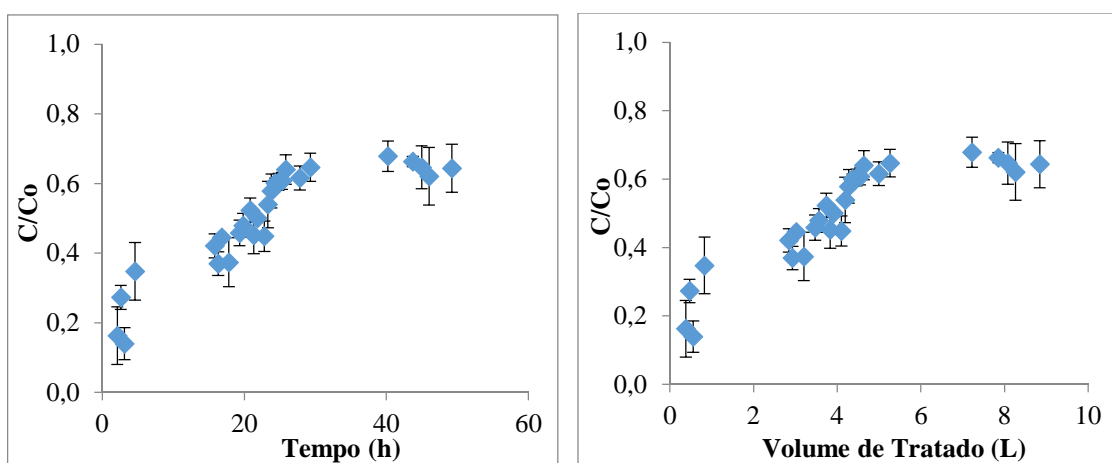
(a) $X=2,6\text{cm}$ (b) $X=3,5\text{cm}$ (c) $X=5,0\text{cm}$ 

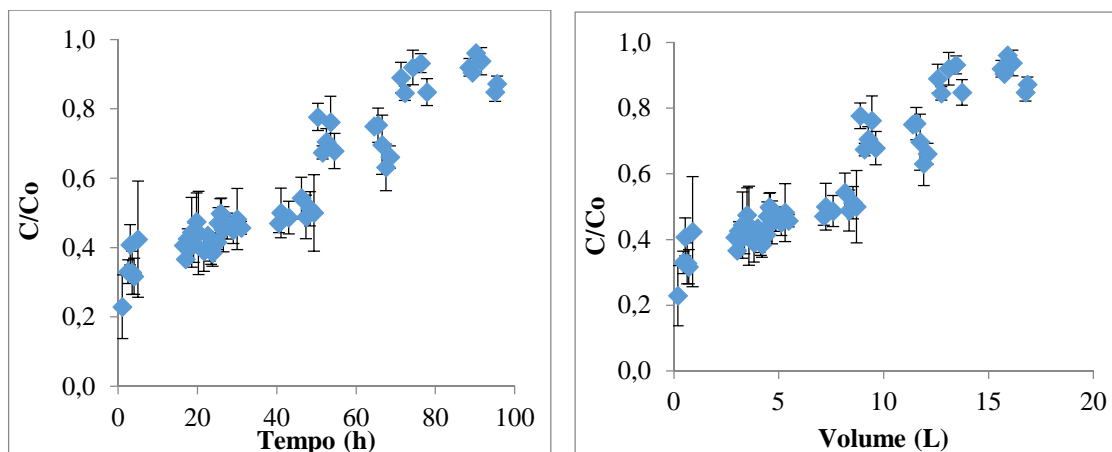
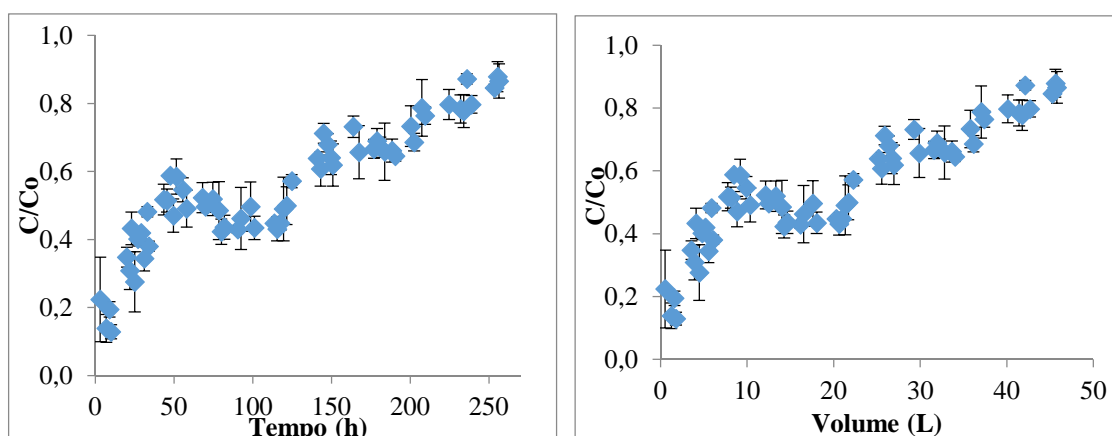
Figura 6.3 - Continuação(d) $X=7,7\text{cm}$ (e) $X=12,9\text{cm}$ 

Figura 6.3 – Curvas de ruptura em função do tempo e do volume de tratado para diferentes alturas de leito na coluna de adsorção em escala de bancada. $C_0=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$; $Q=3,01\pm 0,06\text{mL.min}^{-1}$; (a) $Z=2,6\text{cm}$;(b) $Z=3,5\text{cm}$;(c) $Z=5,0\text{cm}$;(d) $Z=7,7\text{cm}$;(e) $Z=12,9\text{cm}$.

Interessante notar o padrão diferenciado no formato da curva de ruptura para o sistema. Isto ficou nítido especialmente após a observação da Figura 6.3(e), condição em que a coluna trabalhou completamente preenchida pelo carvão de osso (altura do leito foi igual à altura da coluna). A curva se inicia num C/C_0 em aproximadamente 0,2, diferentemente do normalmente observado na literatura, em que C/C_0 parte do 0. De fato, segundo SOUSA-NETO (2012), uma curva de ruptura ideal assume a total adsorção do componente de interesse entre os estágios iniciais de operação e o ponto de ruptura (C_b), o que não foi o caso. Para uma curva de ruptura simétrica foi mostrado que a altura da

zona de sorção, h_z , está relacionada à altura total da coluna e com os volumes de ruptura e exaustão (METCALF & EDDY, 2014). Segundo METCALF & EDDY (2014), quando a curva de *breakthrough* não parte do 0, existem compostos passíveis de adsorção e outros não passíveis de adsorção. Em outras palavras, existem orgânicos que o carvão de osso é capaz de adsorver, mas alguns que não ficam retidos no adsorvente. De fato, esta observação foi comprovada pelas análises de cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM) e de DQO, apresentadas nos resultados do Capítulo 4 desta tese. Foi possível observar nos estudos de equilíbrio daquele capítulo que vários orgânicos presentes no efluente bruto também estavam presentes no efluente tratado por adsorção com carvão de ossos em batelada, ainda que em menor quantidade. E, de fato, ainda nos estudos de equilíbrio, apresentados no Capítulo 4, foi possível observar que a remoção de orgânicos não se dá completamente e sua remoção máxima ficou em torno de 60% (C/C_0 em torno de 0,4) nas condições anteriormente avaliadas.

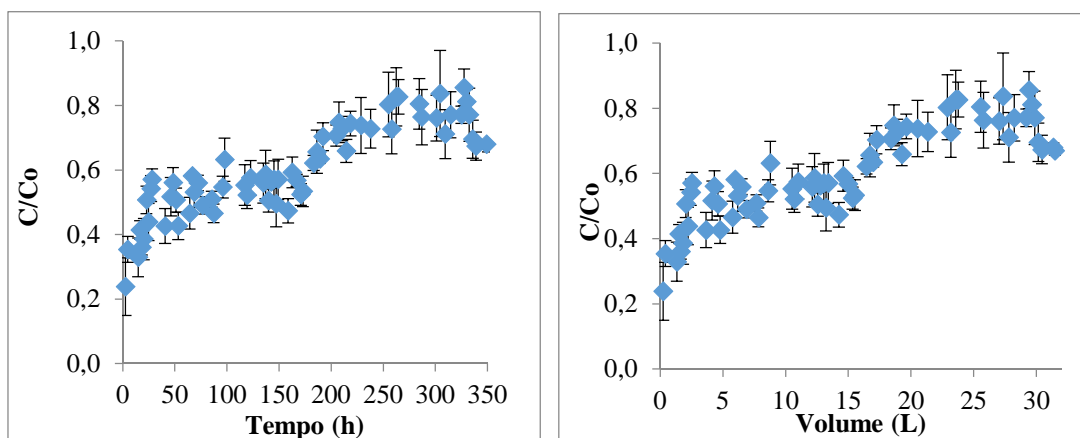
Outra observação curiosa ainda no que diz respeito ao formato da curva é que ela não segue o padrão exato sigmoidal reportado pela literatura, o que fica evidenciado na Figura 6.3(e). De fato, os resultados de remoção de DQO ao longo de todo o experimento para a coluna completamente cheia, o que durou cerca de 11 dias, pareceram uma composição de várias curvas de *breakthrough* sigmoidais. De fato, C/C_0 iniciou em aproximadamente 0,15 a 0,20 e se estabilizou pela primeira vez em torno de 0,45. Após este tempo, a concentração de orgânicos no efluente tratado se manteve aproximadamente constante, sugerindo uma possível exaustão. Entretanto, após 115 horas (quase 5 dias) de experimento, C/C_0 voltou a subir até se estabilizar novamente, o que aconteceu por volta de C/C_0 de 0,65, 0,70. A concentração de DQO no efluente tratado se manteve estável novamente, até que em 190 horas (ou ~8 dias) de experimento voltou a subir, atingindo seu último patamar em 0,85, aproximadamente. Esta observação reforça a hipótese de adsorção em multicamadas, em que cada camada de adsorvato constitui novos sítios de adsorção. Portanto, há formação da primeira camada, na superfície do adsorvente, até sua saturação completa no interior do leito (“primeira” ruptura). A partir deste momento, a zona de sorção vai sendo ocupada pelo adsorvente até que ocorre sua “primeira” exaustão. Ao se exaurir, a concentração do tratado não mais é afetada. Mas, na medida em que mais e mais efluente é bombeado e mais orgânicos vão contatando o leito, há uma geração de novos sítios ativos pela sobreposição dos compostos de cadeia longa do C-EDR. Desta

forma, é como se o processo recomeçasse gerando nova adsorção, nova saturação (e portanto, novo momento de ruptura) e nova exaustão. Isto se repetiu por 3 vezes na condição de maior altura possível do leito. Nas demais alturas de leito, inferiores, as curvas de ruptura obtidas parecem ser “partes” da curva completa, para altura de leito de 12,9cm. Para altura de 7,7cm, foi possível notar duas regiões distintas e toda a faixa de C/C_0 (de 0,2 a 0,9) foi observada, também em etapas de ruptura e exaustão, mas com tempos mais curtos e volumes menores de tratado; daí a escolha deste valor para comparação das vazões e da concentração inicial. Quando a altura do leito foi de 5,0cm, a curva se iniciou em 0,2 e se estabilizou em aproximadamente 0,65, sendo possível notar apenas 2 regiões. Já para as menores alturas de leito ($Z=3,5$ e $Z=2,6$) não foi possível observar a ruptura e nem as regiões anteriores a C/C_0 de 0,5, 0,6, indo até 0,7 e 0,85, respectivamente. Portanto, como mencionado em McCABE, 2004, altas camadas de leito são importantes para a eficiência do tratamento, uma vez que a taxa de adsorção em líquidos é muito mais lenta se comparada à adsorção gasosa.

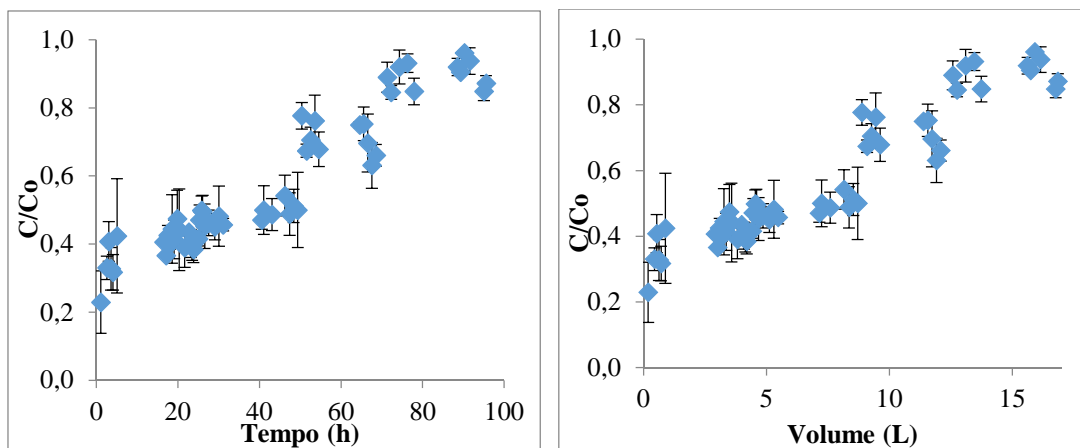
Na Figura 6.4 são apresentadas as curvas de ruptura do sistema para avaliação da interferência da vazão, para $C_0=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$ e $h=7,7\text{cm}$.

Um perfil de curva muito análogo às obtidas para variação do leito pôde ser observado para as variações de vazão. Em baixas vazões, por exemplo, as curvas parecem ser compostas de mais de uma região de ruptura e exaustão, sugerindo mais uma vez a recuperação da capacidade adsorptiva com o tempo (ou com maior volume de tratado), portanto, na medida em que mais adsorvato vai sendo incorporado e, portanto, possibilita o surgimento das multicamadas. No caso da avaliação das vazões, a menor vazão ($1,5\text{mL.min}^{-1}$) foi aquela em que se atingiram níveis maiores de remoção, já que a curva parte de C/C_0 de aproximadamente 0,2, chegando a 0,85 na “última” exaustão.

(a) $Q=1,50\pm 0,04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$



(b) $Q=2,94\pm 0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$



(c) $Q=5,81\pm 0,16 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$

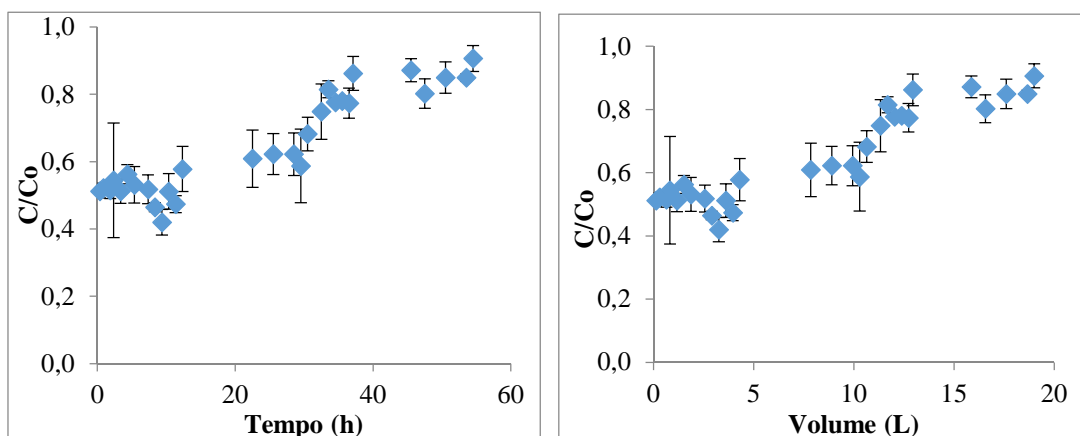
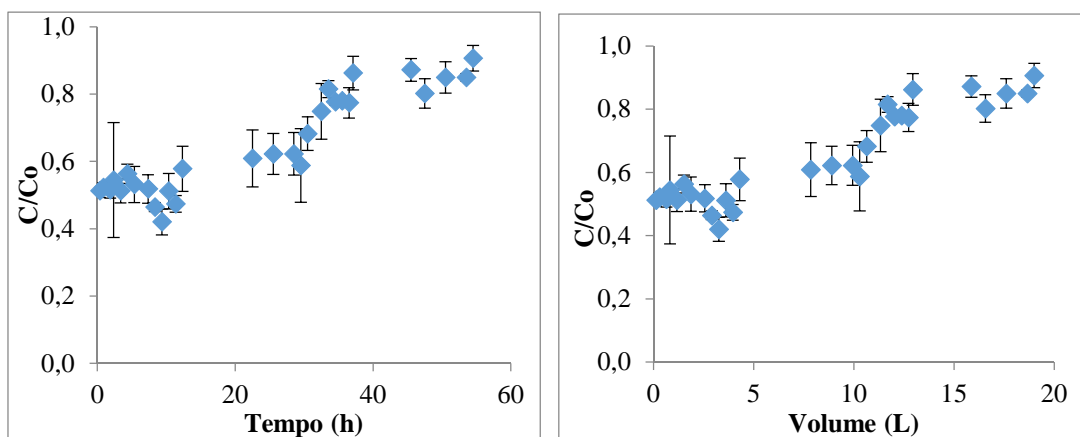


Figura 6.4 – Curvas de ruptura em função do tempo e do volume de tratado para diferentes vazões na coluna de adsorção em escala de bancada. $C_0=63\pm 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $Z=7,7 \text{ cm}$
 (a) $Q=1,50\pm 0,04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (b) $Q=2,94\pm 0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; (c) $Q=5,81\pm 0,16 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Na Figura 6.5 são apresentadas as curvas de ruptura do sistema para avaliação da interferência da concentração inicial de DQO, para $Q=5,98$ e $h=7,7$ cm.

(a) $C_0=62\pm 8\text{mg.L}^{-1}$



(b) $C_0=93\pm 1\text{mg.L}^{-1}$

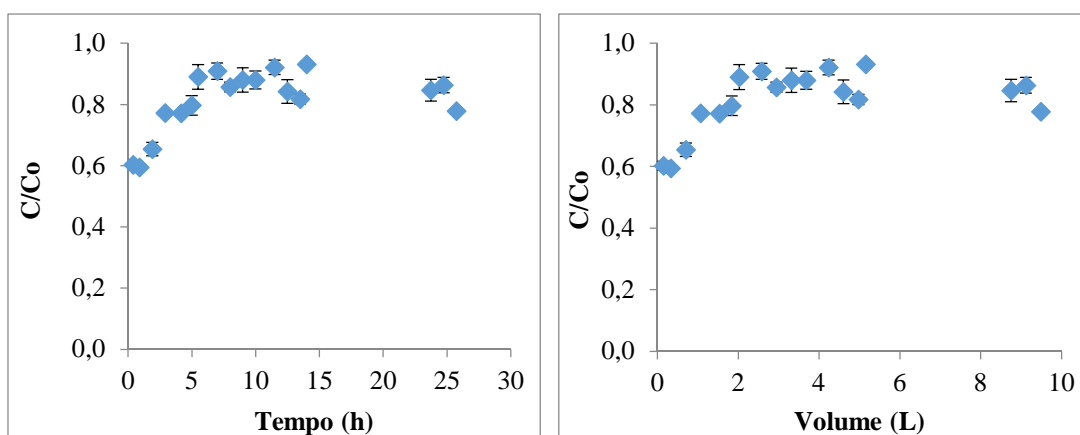


Figura 6.5 – Curvas de ruptura em função do tempo e do volume de tratado para diferentes concentrações iniciais de orgânicos no C-EDR alimentando a coluna de adsorção em escala de bancada $Q=5,98\text{mL.min}^{-1}$; $Z=7,7$ cm (a) $C_0=62\pm 8\text{mg.L}^{-1}$; (b) $C_0=93\pm 1\text{mg.L}^{-1}$

O mesmo perfil de curva de ruptura foi observado quando investigada a influência da concentração inicial no processo. Maiores concentrações iniciais levam a um menor tempo de serviço da coluna, já que mais adsorvato está disponível e satura mais rapidamente os sítios ativos disponíveis.

Analisando-se o comportamento das curvas de ruptura obtidas com base na literatura (METCALF&EDDY *et al.*, 2014), pode-se sugerir que, devido à relação C/Co iniciar em torno de 0,2, ao invés de próximo de 0,0 e a relação C/Co finalizar abaixo 1,0, que o efluente em estudo contém compostos orgânicos que podem ser adsorvidos e outros compostos que não são adsorvidos pelo carvão de ossos empregado, inclusive com remoção do soluto.

Os parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e, conseqüentemente, a zona de transferência de massa foram obtidos dos testes em contínuo. Os pontos de rupturas foram determinados considerando-se 5% a mais da relação C/Co inicial em cada região da curva e os tempos de ruptura e os pontos de exaustão foram determinados considerando-se 95% da relação C/Co final para cada região das curvas. Os parâmetros operacionais que descrevem a curva de ruptura obtidos para cada condição, calculados a partir das equações dispostas na Tabela 6.4, estão apresentados na Tabela 6.5.

Para aquelas condições em que mais de uma região de ruptura/exaustão foi notada, a curva foi seccionada em cada região e os parâmetros obtidos foram calculados para cada uma das regiões, sinalizadas na tabela 6.5 entre parênteses.

O tempo para movimentar a zona de transferência da massa, t_z foi proporcional ao volume de tratado entre o ponto de ruptura e o ponto de exaustão e este valor aumentou com o aumento da altura do leito, com a diminuição da vazão e com a diminuição da concentração inicial.

No que diz respeito à altura do leito, analisando-se a Figura 6.3, observou-se que as curvas de ruptura se tornaram mais inclinadas quando a altura do leito diminuiu, o que indica a redução da resistência à transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, observou-se que o tempo de ruptura e conseqüentemente o volume de tratado aumentou com o aumento da altura do leito. Isto ocorreu devido ao aumento da quantidade do adsorvente, o que resultou em uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorver os adsorvatos (HAN *et al.*, 2006) e também ao aumento do tempo de residência da solução no interior da coluna (BERTONI *et al.*, 2015), favorecendo o contato adsorvente-adsorvato.

Tabela 6.5 – Parâmetros operacionais que descrevem a curva de ruptura para o sistema carvão de ossos-orgânicos do C-EDR

Altura do leito	X(cm) (Regiões)	2,6	3,5	5,0* (1)	5,0* (2)	7,7* (1)	7,7* (2)	7,7* (1)	7,7* (2)	7,7	7,7	12,9* (1)	12,9* (2)	12,9* (3)
Vazão volumétrica	Q (ml.min ⁻¹)	3,09± 0,04	3,07± 0,07	3,00± 0,15	3,00± 0,15	1,50± 0,04	1,50± 0,04	2,94± 0,05	2,94± 0,05	5,81± 0,16	6,15± 0,19	2,98± 0,09	2,98± 0,09	2,98± 0,09
Concentração inicial	C ₀ (mg.L ⁻¹)	67±9	65±3	60±5	60±5	62±5	62±5	66±1	66±1	62±8	93±1	60±1	60±1	60±1
Tempo de Ruptura	t _b (h)	2,5	9,0	2,0	15,5	10	170	1	26	12	3	8	120	200
Tempo de Exaustão	t _e (h)	9,0	12,0	4,0	25,0	20	200	3	72	33	5	30	150	250
Tempo para movimentar a ZTM	t _z (h)	6,5	3,0	2,0	9,5	10	30	2	46	21	2	22	30	50
Altura do leito/ tempo	U _z ($\frac{cm}{h}$)	0,54	0,34	1,49	0,25	0,45	0,04	3,17	0,17	0,39	2,25	0,56	0,10	0,06
Altura da zona de adsorção	X _z (cm)	3,52	1,03	2,99	2,36	4,45	1,28	6,33	7,93	8,25	4,50	12,39	2,94	3,10
Saturação da coluna	%S	12,5	82,7	80,6	75,7	84,3	89,5	76,6	38,9	31,6	53,9	69,0	85,9	80,0

* condições em que a curva foi dividida em 2 ou 3 regiões de ruptura/exaustão, resultados por região da curva

Em relação à vazão, ao se avaliar a Figura 6.4, notou-se que o tempo de ruptura foi alcançado mais rapidamente quando a vazão aumentou. Isto ocorreu porque ao se aumentar a vazão, a resistência à transferência de massa diminuiu. Portanto, foi notório que o tempo de serviço aumentou com a redução da vazão, resultando em um maior volume de tratado até o ponto de ruptura. Tal aumento se deve ao aumento do tempo de residência da solução dentro da coluna quando vazões menores são empregadas (BERTONI *et al.*, 2015), o que também favorece o contato adsorvente-adsorvato. Segundo SOUSA-NETO (2012), a altura da zona de sorção varia com a vazão porque a dispersão e a difusão no leito estão relacionadas com a vazão. LIU *et al.*, (2014) afirmam que a vazão é um fator importante para controlar o fator de retardamento, tempo de residência e condutividade hidráulica em um sistema de tratamento e seu aumento eleva as taxas de transferência de massa externa e a difusão interna, conduzindo a uma saturação mais rápida comparativamente a taxas de fluxo inferiores, o que foi observado neste estudo.

A porcentagem de saturação da coluna até o ponto de ruptura aumentou com a diminuição da altura da zona de adsorção, com o aumento da vazão e aumento da concentração inicial. GUPTA *et al.*, (1997) também encontraram esta mesma tendência ao estudar a remoção de íons metálicos pesados em colunas de adsorção em contínuo utilizando como adsorvente um carvão ativado proveniente de resíduos de fertilizantes.

6.3.2. Modelagem Matemática

Os dados experimentais obtidos nos ensaios em contínuo foram ajustados aos modelos matemáticos de Thomas, Yan e Wolborska. O modelo de Clark não pôde ser ajustado aos dados experimentais, uma vez que o valor do parâmetro de Freundlich obtido de experimentos em batelada ($n=0,30$) foi menor que 1, resultando em um logaritmo neperiano de número negativo para a forma linearizada da equação de Clark. Os ajustes se encontram apresentados nas Figuras 6.6 (diferentes alturas de leito, para $C_0=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$ e $Q=3,01\pm 0,06\text{mL.min}^{-1}$), Figura 6.7 (para diferentes vazões, com para $C_0=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$ e $Z=7,7\text{cm}$) e Figura 6.8 (para diferentes concentrações iniciais de DQO, com $Q=5,98\text{mL.min}^{-1}$ e $Z=7,7\text{cm}$).

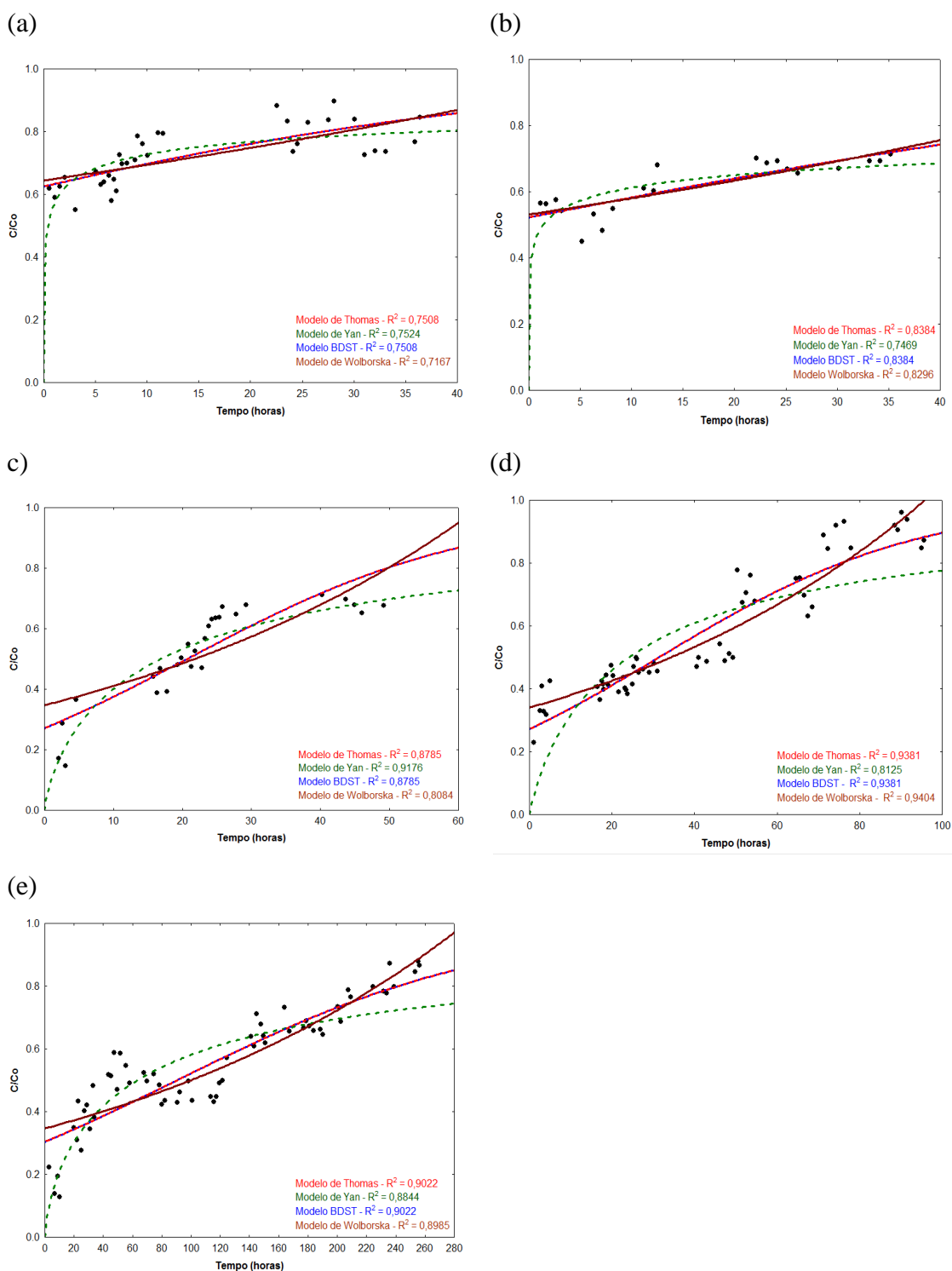


Figura 6.6 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST às curvas de ruptura para diferentes alturas de leito. $Co=63\pm 4\text{mg.L}^{-1}$; $Q=3,01\pm 0,06\text{mL.min}^{-1}$; (a) $X=2,6\text{cm}$; (b) $X=3,5\text{cm}$; (c) $X=5,0\text{cm}$; (d) $X=7,7\text{cm}$; (e) $X=12,9\text{cm}$.

Para variação da vazão também foram verificados ajustes ruins, sendo que os que mais se aproximaram dos pontos experimentais foram os modelos de Wolborska, Thomas e BDST ($R^2 \sim 0,94$ para a vazão intermediária de $\sim 3,00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); entretanto, muito próximos ao modelo de Wolborska.

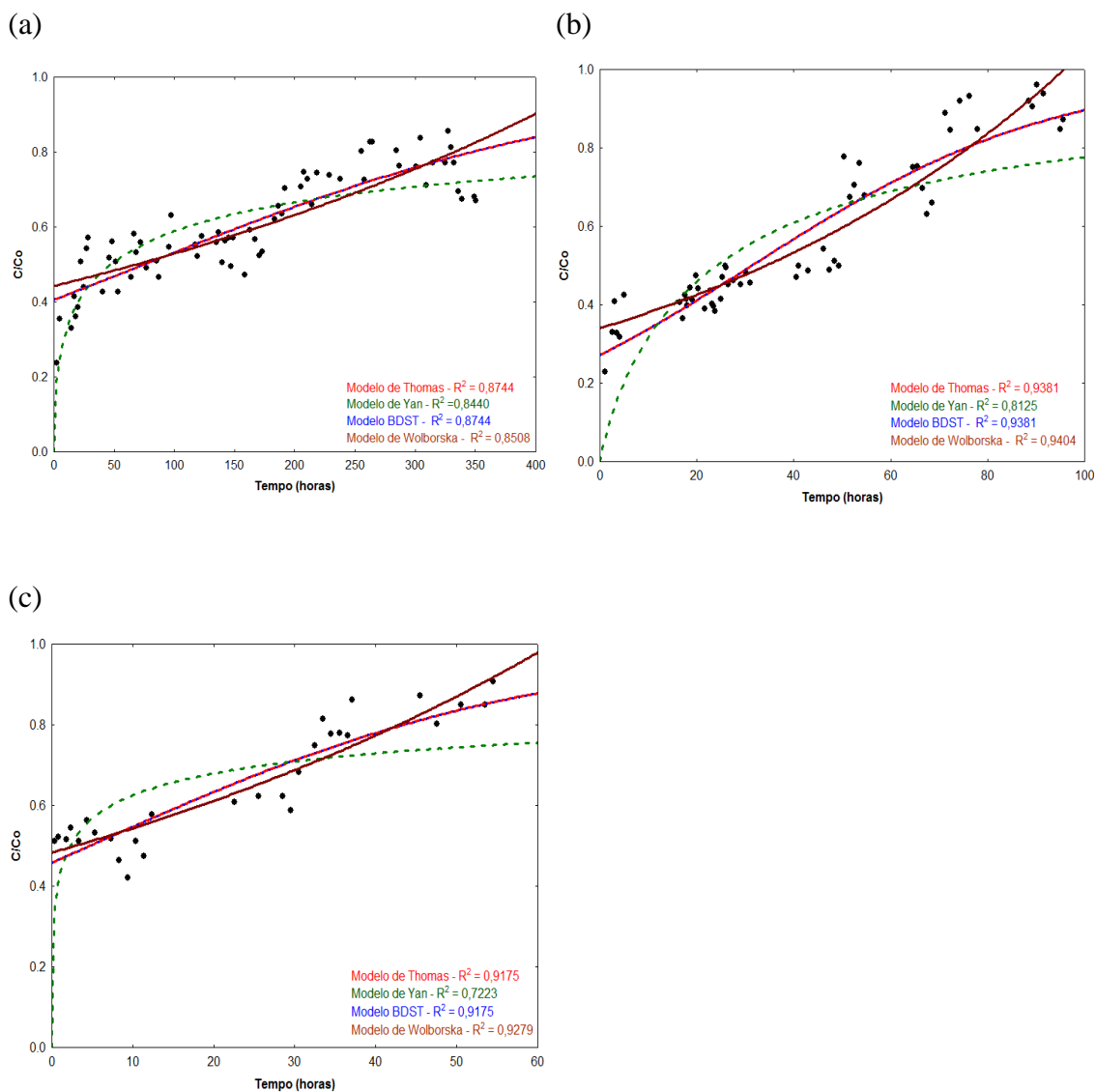


Figura 6.7 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST às curvas de ruptura para diferentes vazões. $C_0 = 63 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $X = 7,7 \text{ cm}$ (a) $Q = 1,50 \pm 0,04 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; (b) $Q = 2,94 \pm 0,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; (c) $Q = 5,81 \pm 0,16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Já na modelagem do sistema em diferentes condições de concentração inicial, para a concentração inicial de 93mg.L⁻¹, todos os ajustes foram ruins e, diferentemente das demais situações, o modelo de Yan foi o que melhor se ajustou, porém precariamente ($R^2=0,83$).

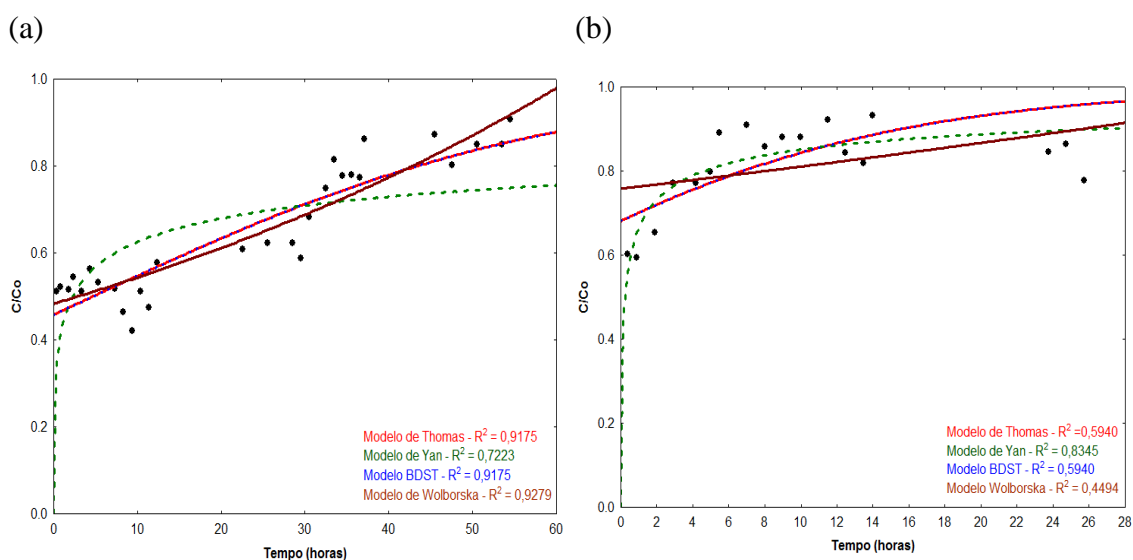


Figura 6.8 – Ajuste dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST às curvas de ruptura para diferentes vazões concentrações iniciais; $Q=2,94 \pm 0,05 \text{ mL.min}^{-1}$; $X=7,7 \text{ cm}$ (a) $C_0=62 \pm 8 \text{ mg.L}^{-1}$; (b) $C_0=93 \pm 1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Observou-se uma dificuldade de ajuste dos modelos apresentados pela literatura, uma vez que os perfis das curvas obtidas experimentalmente foram atípicos. Portanto, nas diferentes alturas de leito, os ajustes dos modelos aos dados não foram bons (R^2 em torno de 0,84 a 0,94) sendo que os modelos de Thomas e BDST foram os que melhor descreveram o sistema nas condições avaliadas. O melhor ajuste aconteceu para os resultados na coluna com 7,7cm de altura de leito ($R^2=0,9381$) e na maior altura de leito empregada, 12,9cm, o modelo de Wolborska apresentou R^2 muito próximo aos modelos de Thomas e BDST ($\sim 0,90$).

Os parâmetros dos modelos de Thomas, Yan, Wolborska e BDST foram descritos nas Tabelas 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9, respectivamente.

Tabela 6.6- Parâmetros do modelo de Thomas em diferentes condições operacionais

Altura do leito, X (cm)	Vazão, Q (ml.min ⁻¹)	Co (DQO,mg.L ⁻¹)	Parâmetros de Thomas (modelo linearizado)			Parâmetros de Thomas (modelo não-linearizado)		
			k (L.(mg.h) ⁻¹)	qo(mg.g ⁻¹)	R ²	k(L.(mg.h) ⁻¹)	qo(mg.g ⁻¹)	R ²
2,6	3,09±0,04	67±9	0,00045	-30,21	0,5080	0,00050	-25,73	0,7508
3,5	3,07±0,07	65±3	0,00036	-4,58	0,7093	0,00037	-4,12	0,8384
5,0	3,00±0,15	60±5	0,00080	12,82	0,7304	0,00083	12,22	0,8785
7,7	2,94±0,05	66±1	0,00054	12,52	0,8499	0,00048	13,01	0,9381
12,9	2,98±0,09	60±1	0,00016	23,53	0,8106	0,00015	22,92	0,9022
7,7	5,81±0,16	62±8	0,00063	4,84	0,8493	0,00058	4,41	0,9175
7,7	6,15±0,19	93±1	0,00036	-55,54	0,1677	0,00100	-12,23	0,5940
7,7	1,50±0,04	62±5	0,00008	16,29	0,7409	0,00008	16,54	0,8744

Tabela 6.7- Parâmetros do modelo de Yan em diferentes condições operacionais

Altura do leito, X (cm)	Vazão, Q (ml.min ⁻¹)	Co (DQO,mg.L ⁻¹)	Parâmetros de Yan (modelo linearizado)			Parâmetros de Yan (modelo não-linearizado)		
			a	qo(mg.g ⁻¹)	R ²	a	qo(mg.g ⁻¹)	R ²
2,6	3,09±0,04	67±9	0,3447	0,85	0,5435	0,3082	0,67	0,7524
3,5	3,07±0,07	65±3	0,2425	1,61	0,5811	0,2338	1,54	0,7469
5,0	3,00±0,15	60±5	0,7746	2,93	0,8395	0,7717	9,98	0,9176
7,7	2,94±0,05	66±1	0,8030	7,47	0,5615	0,8753	10,00	0,8125
12,9	2,98±0,09	60±1	0,7410	15,22	0,7625	0,7194	16,07	0,8844
7,7	5,81±0,16	62±8	0,4083	2,27	0,5287	0,3454	2,13	0,7223
7,7	6,15±0,19	93±1	0,4476	0,21	0,4914	0,4611	0,34	0,8345
7,7	1,50±0,04	62±5	1,1404	9,97	0,6901	0,4788	4,25	0,8440

Tabela 6.8- Parâmetros do modelo de Wolborska em diferentes condições operacionais

Altura do leite, X (cm)	Vazão, Q (ml.min ⁻¹)	Co (DQO,mg.L ⁻¹)	Parâmetros de Wolborska (modelo linearizado)			Parâmetros de Wolborska (modelo não-linearizado)		
			Beta (h ⁻¹)	No (mg.L ⁻¹)	R ²	Beta (h ⁻¹)	No (mg.L ⁻¹)	R ²
2,6	3,09±0,04	67±9	8,45	71035	0,5305	8,23	74068	0,7167
3,5	3,07±0,07	65±3	8,90	63328	0,6592	8,77	65067	0,8296
5,0	3,00±0,15	60±5	12,27	28079	0,6458	10,01	34227	0,8084
7,7	2,94±0,05	66±1	6,73	37232	0,8852	6,50	38050	0,9404
12,9	2,98±0,09	60±1	4,25	59272	0,6687	3,86	62962	0,8985
7,7	5,81±0,16	62±8	8,74	45964	0,8404	8,67	45676	0,9279
7,7	6,15±0,19	93±1	3,78	42378	0,2328	3,49	48418	0,4494
7,7	1,50±0,04	62±5	2,65	82595	0,7011	2,51	87813	0,8508

Tabela 6.9- Parâmetros do modelo de BDST em diferentes condições operacionais

Altura do leite, X(cm)	Vazão, Q (ml.min ⁻¹)	Co (DQO,mg.L ⁻¹)	Parâmetros de BDST (modelo linearizado)			Parâmetros de BDST (modelo não-linearizado)		
			K (L.mg ⁻¹ h ⁻¹)	No (mg.L ⁻¹)	R ²	K (L.mg ⁻¹ h ⁻¹)	No (mg.L ⁻¹)	R ²
2,6	3,09±0,04	67±9	0,00045	-23350	0,5080	0,00048	-19885	0,7508
3,5	3,07±0,07	65±3	0,00036	-3787	0,7093	0,00037	-3406	0,8384
5,0	3,00±0,15	60±5	0,00080	11777	0,7304	0,00083	11224	0,8785
7,7	2,94±0,05	66±1	0,00054	11980	0,8499	0,00048	12444	0,9381
12,9	2,98±0,09	60±1	0,00016	20280	0,8106	0,00015	19761	0,9022
7,7	5,81±0,16	62±8	0,00063	3812	0,8493	0,00058	3474	0,9175
7,7	6,15±0,19	93±1	0,00036	-43633	0,1677	0,00099	-9608	0,5941
7,7	1,50±0,04	62±5	0,00008	14160	0,7409	0,00008	14379	0,8744

Foi observado que a capacidade máxima de adsorção (q_0) aumentou com o aumento da altura do leito e com a diminuição da vazão para ambos os modelos que melhor se ajustaram aos dados (Thomas, BDST e Wolborska). Este comportamento foi similar ao encontrado por SINGH *et al.*, (2009) em seus estudos de adsorção em contínuo para a remoção de furfural de soluções aquosas empregando carvão ativado como adsorvente. Com efeito, na medida em que a altura do leito aumenta e a vazão diminui, o tempo de residência da solução na coluna se torna maior, permitindo a difusão do adsorvato mais profundamente no adsorvente, fazendo com que tanto o tempo de saturação quanto a capacidade de sorção aumentem (BERTONI *et al.*,2015).

A capacidade adsorptiva (q_0 , modelo de Thomas) chegou a aproximadamente $22,92 \text{ mg.g}^{-1}$ para a maior altura de leito avaliada (12,9cm) e $16,54 \text{ mg.g}^{-1}$ para a menor vazão ($1,5 \text{ mL.min}^{-1}$). Isto se deve à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, conforme já explanado anteriormente. O mesmo pôde ser observado para o parâmetro N_0 , do modelo BDST, que representa a concentração, em mg.L^{-1} , do adsorvato no carvão. Do ajuste por BDST, pôde-se extrair a informação da taxa de adsorção (K_{BDST}). O aumento da altura do leito e a diminuição da vazão levaram à redução da taxa de adsorção, indicando que o processo se tornou mais lento. De fato, a redução da taxa contribui para o aumento da capacidade de adsorção por melhorar o contato adsorvente-adsorvato.

Já em relação ao efeito da concentração inicial, observou-se que na medida em que C_0 aumentou, a taxa de adsorção também aumentou, prejudicando a capacidade adsorptiva, fazendo com que o adsorvente perdesse rapidamente a disponibilidade de sítios ativos (q_0 negativo).

Quando se analisaram os parâmetros de Wolborska, as mesmas conclusões puderam ser extraídas para os efeitos da altura do leito e da vazão, quando o ajuste se mostrou satisfatório. Observou-se que o parâmetro β , que representa o coeficiente cinético de transferência de massa externa, diminuiu com o aumento da altura do leito e com a diminuição da vazão. Ora, se diminui, então a transferência de massa se dá de forma mais lenta, corroborando as discussões anteriores. De fato, HAMDAOUI (2009) afirma que o aumento da vazão aumenta β , uma vez que há uma diminuição da camada limite em torno do adsorvente com o aumento da turbulência. Portanto, pelo mesmo motivo, o aumento

da vazão levou a um aumento da capacidade adsorptiva máxima (N_0). Já o efeito da concentração inicial sobre a capacidade adsorptiva máxima não pôde ser avaliado, uma vez que o ajuste a este modelo foi precário ($R^2=0,4494$).

6.3.3. Escalonamento do sistema

A Figura 6.9 representa o modelo BDST para diferentes razões de C/C_0 (0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65) para as alturas de leito de 5,0, 7,7 e 12,9 cm na vazão fixa de $2,97\pm 0,03\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

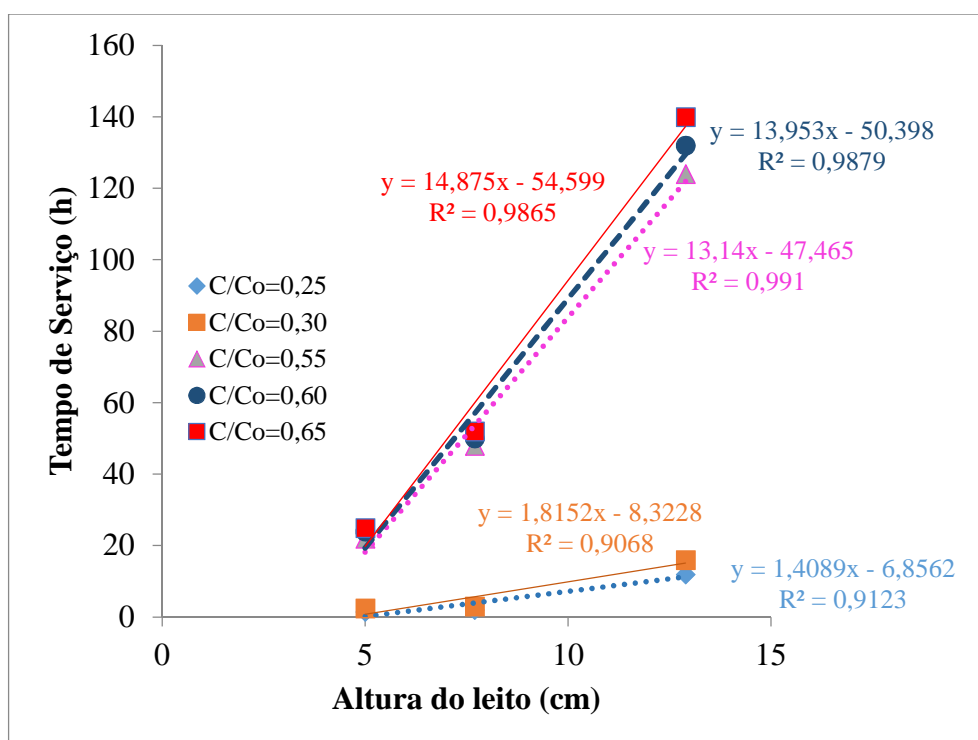


Figura 6.9 – Modelo BDST para as alturas de leito de 5,0, 7,7 e 12,9cm e vazão fixa de $2,97\pm 0,03\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ para as razões C/C_0 de 0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65.

A partir dos coeficientes angular e linear obtidos para cada razão C/C_0 , os valores de K_{BDST} e N_0 foram calculados utilizando as equações 6.29 e 6.30. A altura mínima do leito (X_0) necessária para que a concentração de adsorvato na saída da coluna fosse C_b , ou seja, a altura crítica, foi determinada pela equação 6.31. Os valores de K_{BDST} , N_0 e X_0 para cada razão C/C_0 se encontram na Tabela 6.10. Observou-se que a razão C/C_0 de 0,55 foi aquela que apresentou melhor ajuste. As alturas críticas calculadas, obtidas a partir do modelo, confirmam os valores obtidos experimentalmente (Figuras 6.3, 6.4 e 6.5). Por

exemplo, para a razão $C/C_0=0,25$, a altura crítica (X_0) foi de 4,87cm. Em outras palavras, em alturas de leito inferiores a 4,87cm, segundo o modelo, não seria possível identificar o *breakthrough* em 0,25, o que de fato aconteceu. Nas alturas de leito de 2,6 e 3,5cm só foi possível identificar a curva de ruptura a partir de $C/C_0=0,6$ e 0,55, respectivamente. Já à altura de leito de 5,0cm, identificou-se $C/C_0=0,25$. Já para a razão $C/C_0=0,55$, que apresentou melhor ajuste (maior valor de R^2), a altura crítica prevista foi de 3,61cm e de fato, à altura de leito de 3,5cm testada experimentalmente, foi possível identificar C/C_0 de 0,55 (o que não foi o caso em altura inferior, como a de 2,6cm).

Tabela 6.10- Parâmetros para o modelo BDST:

C/C_0	K_{BDST} ($L.mg^{-1}.h^{-1}$)	N_0 ($mg.L^{-1}$)	X_0 (cm)	R^2
0,25	$2,62.10^{-3}$	4038,18	4,87	0,9123
0,30	$1,67.10^{-3}$	5202,71	4,59	0,9068
0,55	$-6,92.10^{-5}$	37661,74	3,61	0,9910
0,60	$-13,2.10^{-5}$	39991,95	3,61	0,9879
0,65	$-18,6.10^{-5}$	42634,58	3,67	0,9865

Com intuito de se validar o escalonamento do sistema pelo modelo BDST, os tempos necessários para atingir as razões C/C_0 de 0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65 para uma altura de leito de 7,7 cm e com vazão diferente, de $1,5\pm 0,04ml.min^{-1}$, foram calculados e os valores foram comparados aos obtidos experimentalmente. As equações originais (para a vazão $Q_1= 2,97\pm 0,03ml.min^{-1}$), bem como aquelas para a nova vazão, $Q_2=1,5\pm 0,04ml.min^{-1}$, obtidas pelo ajuste linear dos pontos para cada razão C/C_0 de saturação, estão apresentadas na Tabela 6.11.

Tabela 6.11– Equações para previsão do tempo de serviço da coluna em diferentes condições de vazão, para diferentes condições de C/Co.

Equações		
Q=vazão (ml.min ⁻¹); t=tempo de serviço (h); X=altura do leito (cm)		
C/Co	Q ₁ = 2,97±0,03ml.min ⁻¹	Q ₂ = 1,5±0,04ml.min ⁻¹
0,25	t=1,4089h - 6,8562	t=2,7896h - 6,8562
0,30	t=1,8152h - 8,3228	t=3,5941h - 8,3228
0,55	t=13,140h - 47,465	t=26,017h - 47,465
0,60	t=13,953h - 50,398	t=27,627h - 50,398
0,65	t=14,875h - 54,599	t=29,453h - 54,599

E os resultados de validação do modelo estão dispostos na Tabela 6.12.

Tabela 6.12- Tempos de serviço da coluna para C/Co=0,25; 0,30; 0,55; 0,60 e 0,65: teóricos (previstos pelo modelo BDST); e experimentais (obtidos experimentalmente pela curva de ruptura, h=7,7cm e Q=1,5±0,04ml.min⁻¹).

	Experimental	Téorico	Desvio (%)
Tempo para atingir C/Co =0,25 (h)	7,00	14,62	-108,86*
Tempo para atingir C/Co =0,30 (h)	14,00	19,35	-38,21*
Tempo para atingir C/Co =0,55 (h)	172,00	152,87	11,12
Tempo para atingir C/Co =0,60 (h)	180,00	162,33	9,82
Tempo para atingir C/Co =0,65 (h)	188,00	172,18	8,41

* Desvios muito grandes, superiores a 30%

Para as razões C/Co=0,25 e 0,30, os desvios foram grandes (mais de 100%, para o primeiro caso e mais de 35% no segundo caso). Por outro lado, observou-se um desvio próximo a 10% para previsão da ruptura por cálculo teórico do tempo para razões C/Co de 0,55, 0,60 e 0,65, o que pode ser considerado muito bom, já que o efluente real é uma mistura complexa de compostos, orgânicos e inorgânicos, sobre o qual vários fatores intervenientes podem atuar (BECHELENI *et al.*, 2015). Desta forma, recomendam-se as três últimas razões como possibilidades para escalonamento.

Para o escalonamento do sistema para a escala industrial, foi considerada uma coluna de aproximadamente 6,15m² de área e 2,80m de diâmetro, completamente preenchida, com altura de leito de 1,50m, para tratar os orgânicos refratários do C-EDR em concentração inicial de DQO=61,11mg.L⁻¹, entrando no sistema a uma vazão volumétrica de 13m³.h⁻¹, dados reais fornecidos pela refinaria, para as condições reais de processo, considerando o reaproveitamento de filtros de carvão já existentes na planta, porém inoperantes. O tempo necessário para diferentes cenários de ruptura estão apresentados na Tabela 6.13. Entretanto, conforme discutido anteriormente, como o desvio foi grande para o modelo aplicado às primeiras duas razões (C/Co=0,25 e C/Co=0,30), consideram-se confiáveis apenas as previsões para C/Co=0,55, 0,60 e 0,65.

Tabela 6.13 – Escalonamento do sistema para condições reais – tempos de serviço previstos para diferentes razões C/Co de saída para as seguintes condições operacionais: coluna de adsorção: A=6,15m²; Ø=2,80m; X=1,50m; efluente C-EDR: Co(DQO)=61,11mg.L⁻¹; Q=13m³.h⁻¹

	Horas	Dias
Tempo para atingir C/C _o =0,25*	40,07	1,67
Tempo para atingir C/C _o =0,30*	52,13	2,17
Tempo para atingir C/C _o =0,55	390,18	16,26
Tempo para atingir C/C _o =0,60	414,32	17,26
Tempo para atingir C/C _o =0,65	440,83	18,37

*Previsões com desvios elevados

Portanto, o escalonamento previu um tempo de serviço para uma única coluna de adsorção operando nas condições supracitadas de cerca de 16 dias para se atingir 45% de eficiência de remoção de orgânicos refratários (C/Co=0,55), em termos de DQO.

Ressalta-se, contudo, que o escalonamento com base nos resultados obtidos em escala de bancada para a escala real existente na refinaria foi feito para diferentes condições de taxa de aplicação superficial (0,47m.h⁻¹ em batelada contra 2,11m.h⁻¹ para as condições reais aproveitando-se a estrutura existente na refinaria). Para taxas superiores de aplicação, a velocidade intersticial é superior, reduzindo o tempo de contato nestas condições e portanto, afetando na estimativa da eficiência do processo. Da mesma forma, foi diferente

a razão altura do leito/diâmetro nas duas escalas ($X/\emptyset=6$ na coluna em escala de bancada *versus* $X/\emptyset=0,5$ na escala real). O valor da razão em escala real pode trazer efeitos de parede e de dispersão axial importantes e não desprezíveis no interior da coluna, como suposto nos modelos ajustados aos resultados dos experimentos em batelada. Desta forma, acredita-se que estudos futuros em batelada com as mesmas condições de taxa de aplicação superficial e razão altura/diâmetro da coluna do processo industrial seriam relevantes para elucidar sobre possíveis diferenças no escalonamento.

6.4 Conclusão

A capacidade máxima de adsorção (q_0) dos orgânicos refratários na coluna de leito fixo de carvão de ossos bovinos aumentou com o aumento da altura do leito, com a diminuição da vazão e com a redução da concentração inicial, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, chegando a $22,92\text{mg.g}^{-1}$ para a maior altura de leito avaliada (12,9cm) e $16,54\text{mg.g}^{-1}$ para a menor vazão ($1,5\text{mL.min}^{-1}$).

O aumento da altura do leito e a diminuição da vazão levaram à redução da taxa de adsorção, indicando que o processo se tornou mais lento pelo fato de a transferência de massa se dar de forma mais lenta (diminuição de β).

Os modelos que melhor descreveram a dinâmica de adsorção para as diversas condições testadas foram Thomas, BDST e Wolborska, mas nenhum deles teve ajuste elevado pelo comportamento atípico das curvas de ruptura obtidas. Nas condições de maior contato adsorvente-adsorvato, foi possível identificar mais de uma região de ruptura/exaustão, como se várias curvas estivessem presentes no mesmo sistema, reforçando a hipótese de adsorção em multicamadas com recuperação da capacidade adsorvativa na medida em elas vão se formando.

O efluente C-EDR contém compostos orgânicos que podem ser adsorvidos e outros compostos que não são adsorvidos pelo carvão de ossos empregado, com possível presença de reação ou degradação.

Foi possível prever satisfatoriamente a ruptura (desvio próximo a 10%) por cálculo teórico do tempo para razões C/C_0 de 0,55, 0,60 e 0,65, pelo modelo BDST, o que foi

considerado muito bom, pela complexidade do efluente. Entretanto, para razões C/C_0 inferiores (0,26 e 0,35) o desvio aumentou substancialmente (>35%), não sendo adequadas para emprego no escalonamento.

O escalonamento previu um tempo de serviço de 16 dias para uma única coluna de adsorção de 6,15m² de área; 2,80m de diâmetro, altura de leito de 1,50m para remover, com 45% de eficiência ($C/C_0=0,55$), os orgânicos refratários presentes no efluente C-EDR com vazão 13m³.h⁻¹ e concentração inicial de orgânicos, em termos de DQO, de aproximadamente 60,00mg.L⁻¹.

6.5 Referências

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas (2001). *ABNT NBR NM 27:2001 - Agregados - Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório*. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=306>. Acesso em out/2015.

ADAK, A.; BANDYOPADHYAY, M.; PAL, A. (2006). Fixed Bed Column Study for the Removal of Crystal Violet (C. I. Basic Violet 3) Dye from Aquatic Environment by Surfactant-Modified Alumina. *Dyes and Pigments*, 69, p. 245-251.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. (2006). Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology*, 49, p. 205-216.

ALBADARIN, A B., MANGWANDI, C., AL-MUHTASEB, A. H., WALKER, G. M., ALLEN, S. J., AHMADA, M.N.M. (2012). Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*. 179:193–202.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22ed. Washington, United States of America.

BEHELINI, E.M.A., BORBA, R.P., SECKLER, M.M., ROCHA, S.D.F (2015).: Water recovery from saline streams produced by electrodialysis. *Environmental Technology Journal*. 36, No. 3, 386–394

BERTONI, FA; MEDEOT, AC; GONZÁLEZ, JC; SALA, LF; BELLÚ, SE (2015). Application of Green Seaweed Biomass for Mo^{VI} Sorption from Contaminated Waters: Kinetic, Thermodynamic and Continuous Sorption Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, p. 122-132.

BOHART, G.S.; ADAMS, E.Q. (1920). Some Aspects of the Behavior of Charcoal with Respect to Chlorine. *Journal of the American Chemical Society*, 42 (3), p 523-544.

BRINQUES, G. B. Adsorção de Tolueno de Solução Aquosa em Leito de Carvão Ativado em Planta Piloto. Dissertação (Mestrado em Engenharia)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CELENZA, G.J. (2000). *Industrial Waste Treatment Engineering: Specialized Treatment Systems, Volume III*. Ed Technomic. p.201.Pennsylvania, USA.

GARCÍA-SÁNCHEZ, J. J.; SOLACHE-RÍOS, M.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; MORELOS, C. S. Removal of fluoride ions from drinking water and fluoride solutions by aluminum modified

iron oxides in a column system. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.407, p. 410-415, 2013.

GEANKOPLIS, C. J. (1993). *Transport Processes and Unit Operations*. PTR Prentice Hall, 1993 - Chemical processes - 921p.

GUEDES, T.S., MANSUR, M.B., ROCHA, S.D.F. (2007). *A perspective of bone char use in the treatment of industrial liquid effluents containing heavy metals*. In XXII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Ouro Preto – MG.

GUPTA, V. K., SRIVASTAVA, S. K., MOHAN, D. (1997). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2207

HAMDAOUI, O (2009). Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling. *Journal of Hazardous Materials* 161: 737–746.

HAMDAOUI O (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J Hazard Mater.* 2006 Jul 31;135(1-3):264-73.

HAN, R, ZOU, W, LI, H, LI, Y, SHI, J (2006). Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 934-942.

HUTCHINS, R.A.(1973). New Method Simplifies Design of Activated Carbon Systems. *Chemical Engineering Journal*, 80 (19), p. 133-138.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, p. 52-60.

LEZEHARI M1, BAUDU M, BOURAS O, BASLY JP.(2012). Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. *J Colloid Interface Sci.* 2012 Aug 1;379(1):101-6

LIU, J; HUANG, X; LIU, J; WANG, W; ZHANG, W; DONG, F. (2014) Adsorption of arsenic (V) on bone char: batch, column and modeling studies. *Environ Earth Sci* 72:2082-2090.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw Hill International., 6^{ed.}, 2004.1168p.

METCALF & EDDY, Revisado por: Tchobanoglous, G, Stensel, HD, Burton, F. (2014) *Wastewater engineering: treatment and resource recovery*. 5ed. New York, NY: McGraw-Hill Education.

NASCIMENTO, R. F., LIMA A. C. A., VIDAL C. B., MELO D.Q., RAULINO G. S. C. (2014). *Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NIGRI, EM (2016) *Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso*. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas. Belo Horizonte, MG:

OGUZ, E.; ERSOY, M. (2010). Removal of Cu^{2+} from Aqueous Solution by Adsorption in a Fixed Bed Column and Neural Network Modelling. *Chemical Engineering Journal*, 164, p. 56-62.

PERUZZO, L.C. *Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em coluna de leito fixo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

REYNOLDS, T.D.; RICHARDS, P.A. (1996). *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. 2 ed. Stamford: Cengage Learning, 1996. 798 p.

RIBEIRO, M. V. (2011). *Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, UFMG

SINGH, S, SRIVASTAVA, VC, MALL, ID (2009) Fixed- Bed Study for Adsorptive Removal of Furfural by Activated Carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 332, p. 50-56.

SOUSA, F. W., OLIVEIRA, A.G., RIBEIRO, J.P., NASCIMENTO, R.D.F. (2010) Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1634-1640, 2010.

SOUSA-NETO, V. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de cobre(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo*. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SRIVASTAVA , V. C., PRASAD , B., MISHRA , I. M., MALL , I. D., SWAMY M. M. (2008). Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*,47(5), pp 1603–1613

VIJAYARAGHAVAN, K. ; PRABU, D. Potencial of *Sargassum wightii* biomass for copper (II) removal from aqueous solutions: application of different mathematical models to batch and continuous biosorption data. *Journal of Hazardous Materials*, v.137, n.1, p.558-564, 2006.

WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.332p.

XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous system. *Journal of Zhejiang University*, Nanjing, 155-176.

ZOU, W.; ZHAO, L.; ZHU, L. Adsorption of uranium (VI) by grapefruit peel in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Budapest, v.295, p. 717 -727, 2012.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES

O carvão de ossos bovinos, de tamanho de partícula de 12,0 - 32,0 mesh (0,5 - 1,4 mm), de estrutura mesoporosa, foi capaz de remover, parcialmente, a carga orgânica refratária presente na corrente de concentrado salino da eletrodialise reversa (C-EDR) da etapa de polimento de efluente para reuso da água em refinaria de petróleo.

O efluente C-EDR avaliado foi composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos, predominantemente alcanos e alquenos de cadeia longa (C10 a C50), além de aromáticos, ácidos carboxílicos, aminas e amidas, sendo que os compostos predominantes foram 9-octadecenamida, (Z)-; docosano, 1,22-dibromo-; d-ribose, 2-deoxy-bis(tioheptil)-; ácido eicosanóico, 2,3-bis[(trimetilsilil)oxi]propil ester; hexadecano; ácido octadecanóico, 3-oxo-, metil ester; fenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-; undecano, 4-etil-. Os mais de 70 compostos orgânicos refratários identificados no C-EDR contribuíram com uma carga de DQO em torno de 60 a 65mg.L⁻¹ no efluente bruto, que foi reduzida por adsorção no carvão de osso em testes em batelada em até, no máximo, 64% para razão sólido-líquido de 64g.kg⁻¹. Para razões sólido-líquido da ordem de 10g.kg⁻¹, os estudos de equilíbrio indicaram remoção de 45%.

A análise dos compostos do efluente tratado em testes de batelada indicaram que o sistema carvão de ossos bovinos-orgânicos refratários do C-EDR parece limitado em relação ao processo de adsorção, havendo orgânicos que são adsorvidos e também alguns que não o são, uma vez que foram identificados vários compostos que estavam presentes no tratado da mesma forma que no bruto, não sendo, portanto, possível sua completa remoção. Os testes em contínuo confirmaram este fato, uma vez que, na descrição da dinâmica do processo, nenhuma curva de ruptura partiu de C/Co=0 e nenhuma chegou a C/Co=1. Cinco compostos que não estavam presentes no bruto, mas foram observados no tratado foram ácido docosanóico, éster de docosil; cloreto de dodecanofla, ácido heptadecanóico, 5-etil-2-metil octano e (hexadeciloxi)metil-oxirano.

A forma da isoterma obtida por análise de multipontos de Brunauer-Emmet-Teller sinalizou uma isoterma do tipo V, que indica interações relativamente fracas dos adsorventes micro ou mesoporosos com o adsorvato em baixas faixas de pressão parcial.

O equilíbrio para o sistema carvão de ossos bovinos – orgânicos refratários do efluente C-EDR, foi atingido rapidamente (em cerca de 4 horas) em condições de temperatura ambiente e pH neutro a levemente alcalino e o modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo fisissorção em multicamadas heterogêneas na superfície do carvão, o que se considera bem provável num sistema real, em que mais de setenta compostos orgânicos de cadeia longa estão presentes. A rápida adsorção inicial observada nos estudos cinéticos (cerca de 54% de remoção apenas nas primeiras 2 horas) sugerem a ocupação de sítios ativos do carvão por moléculas grandes e menos apolares dos hidrocarbonetos refratários (interações eletrostáticas, por exemplo) e, na medida em que estes sítios ativos vão se ocupando, a difusão do soluto para o interior dos poros do adsorvente passa a ficar mais prejudicada e lenta, devido a impedimento estérico. Portanto, uma nova camada de adsorção, formada a partir do soluto adsorvido, se iniciaria e assim por diante. Em outras palavras, como multicamadas são formadas, cada molécula seria um novo sítio de adsorção para as demais.

A adsorção dos orgânicos no carvão de osso foi um processo espontâneo e exotérmico, com $\Delta H = -54.30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sugerindo um processo de fisissorção em que não apenas interações de Van der Waals estivessem presentes, mas também interações mais fortes, como, por exemplo, ligações de hidrogênio entre amidas, aminas e ácidos carboxílicos com os grupos fosfato e carbonato do carvão de ossos.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, tendo previsto, à temperatura ambiente, um valor de capacidade adsorviva de $3,205 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, muito próximo ao valor real ($q_e = 3,225 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Comparativamente ao carvão ativado convencional testado em batelada, na mesma granulometria e nas mesmas condições de teste ($T = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 7,6 \pm 0,5$, agitação orbital de $200 \pm 1 \text{ rpm}$, tempo de equilíbrio = 4h), o carvão de ossos bovinos apresentou melhor desempenho, em termos de remoção percentual de orgânicos, atribuído principalmente à sua estrutura mesoporosa, capaz de abrigar os hidrocarbonetos de cadeia longa mais facilmente que o carvão convencional, microporoso.

Foi possível regenerar o carvão de ossos saturado com o efluente C-EDR em processos em batelada tanto térmica quanto quimicamente. As melhores metodologias, dentre as

condições investigadas testadas e após o primeiro ciclo de regeneração, foram regeneração térmica em mufla em baixa temperatura (300°C) e baixo tempo no interior do forno (60 minutos), com recuperação máxima de cerca de 66% da remoção percentual de orgânicos, comparativamente ao carvão de osso virgem, e regeneração química com solução de soda (NaOH) de baixa concentração (0,15mol.L⁻¹), em baixo tempo de contato (30 minutos), responsável por recuperação de 94% da remoção percentual de DQO em relação ao carvão de ossos virgem.

Temperaturas e tempos elevados no forno levaram à diminuição (ou inexistência) da capacidade de remoção de DQO, devido à degradação térmica do carvão regenerado. Mudanças em sua estrutura foram evidenciadas pela coloração da amostra, pela desidroxilação da hidroxiapatita indicada pelas análises de termogravimetria e identificação de grupos funcionais por infravermelho-Transformada de Fourier, além da redução pronunciada tanto do diâmetro médio, quanto do volume total de poros, quanto da área superficial específica do adsorvente observadas na análise de multipontos de BET.

A possibilidade de regeneração do carvão de ossos bovinos saturado com o efluente C-EDR, tanto térmica quanto quimicamente, inclusive com reposição de mais de 90% de sua capacidade de remoção percentual de DQO comparativamente ao carvão virgem, reiterou a hipótese de a fisissorção ser o mecanismo de adsorção aplicável ao sistema carvão de ossos bovino – efluente C-EDR

Na avaliação da dinâmica de adsorção, com testes em contínuo em escala de bancada, a capacidade máxima de adsorção dos orgânicos refratários na coluna de leito fixo de carvão de ossos bovinos aumentou com o aumento da altura do leito, com a diminuição da vazão e com a redução da concentração inicial, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e maior oportunidade de contato adsorvente-adsorvato, chegando a 22,92mg.g⁻¹ para a maior altura de leito avaliada (12,9cm) e 16,54mg.g⁻¹ para a menor vazão (1,5mL.min⁻¹). O aumento da altura do leito e a diminuição da vazão levaram à redução da taxa de adsorção, indicando que o processo se tornou mais lento pelo fato de a transferência de massa se dar de forma mais lenta (diminuição de β).

Os modelos que melhor descreveram a dinâmica de adsorção para as diversas condições testadas foram Thomas, BDST e Wolborska, mas nenhum deles teve ajuste extremamente

elevado pelo comportamento atípico das curvas de ruptura obtidas. Nas condições de maior contato adsorvente-adsorvato (maior altura de leito e menor vazão), foi possível identificar mais de uma região de ruptura/exaustão, como se várias curvas estivessem presentes no mesmo sistema, reforçando a hipótese de adsorção em multicamadas com recuperação da capacidade adsorptiva na medida em elas vão se formando. Corroborando o observado nos ensaios em batelada, o efluente C-EDR contém compostos orgânicos que podem ser adsorvidos e outros compostos que não são adsorvidos pelo carvão de ossos empregado, com possível presença de reação ou degradação.

Em relação à validação do modelo BDST, foi possível prever satisfatoriamente a ruptura (desvio próximo a 10%) por cálculo teórico do tempo para razões C/C_0 de 0,55, 0,60 e 0,65, o que foi considerado muito bom, pela complexidade do sistema. Entretanto, para razões C/C_0 inferiores (0,26 e 0,35) o desvio aumentou substancialmente (>35%), não sendo adequadas para emprego no escalonamento.

O escalonamento previu um tempo de serviço de 16 dias para uma única coluna de adsorção de 6,15m² de área; 2,80m de diâmetro, altura de leito de 1,50m para remover, com 45% de eficiência ($C/C_0=0,55$), os orgânicos refratários presentes no efluente C-EDR com vazão 13m³.h⁻¹ e concentração inicial de orgânicos, em termos de DQO, de aproximadamente 60,00mg.L⁻¹.

Como sugestão para trabalhos futuros, elencam-se:

- ✓ Avaliação da regeneração do carvão por vapor de água e outras técnicas, tais como bioregeneração ou processos oxidativos avançados.
- ✓ Avaliação do número de ciclos de regeneração.
- ✓ Avaliação de pré-tratamento ácido e básico do carvão de ossos, ou ainda da modificação de sua superfície por meio de hidrofobização.
- ✓ Estudo da dinâmica de adsorção em colunas em escala de bancada com razão altura/diâmetro superiores para verificação do comportamento da curva de ruptura, e em condições de taxa de aplicação superficial análogas às de processo para verificação do escalonamento.
- ✓ Avaliação da dinâmica de adsorção em escala piloto (*breakthrough*) e validação das condições previstas no escalonamento.

- ✓ Avaliação da presença de íons formadores de incrustações, tais como estrôncio e bário.
- ✓ Avaliação do efeito da elevada salinidade na adsorção dos orgânicos.
- ✓ Avaliação das possibilidades de destinação do resíduo de carvão de ossos, como, por exemplo, aplicação como fertilizante, para se fechar uma rota ambientalmente adequada de otimização de processos e reaproveitamento de resíduos.

CAPÍTULO 8 – CONTRIBUIÇÕES CIENTÍFICAS ORIGINAIS AO CONHECIMENTO

Este trabalho apresentou uma pesquisa aplicada, gerando conhecimento para o ramo petroquímico, em evidência na atualidade no cenário brasileiro do pré-sal. Do ponto de vista de desenvolvimento sustentável, abordou o polimento de efluente com vistas ao aumento de reuso de água no processo da refinaria, objetivando redução de demanda de captação de água nova.

O trabalho avaliou a técnica de adsorção para associação às técnicas de eletrodialise reversa e cristalização evaporativa, já em testes em escala piloto em refinaria de petróleo real, com vistas ao melhoramento de desempenho do processo (já que a remoção dos contaminantes orgânicos do efluente pode trazer um aumento na eficiência da cristalização), a minimização global de resíduos (já que foi avaliado um adsorvente produzido a partir de um resíduo volumoso e importante do setor alimentício, de abatimento de bovinos, curtumes e frigoríficos, o carvão de ossos bovinos) e à otimização de custos, já que este adsorvente possui custo inferior ao carvão ativado usado convencionalmente (Figura 8.1).

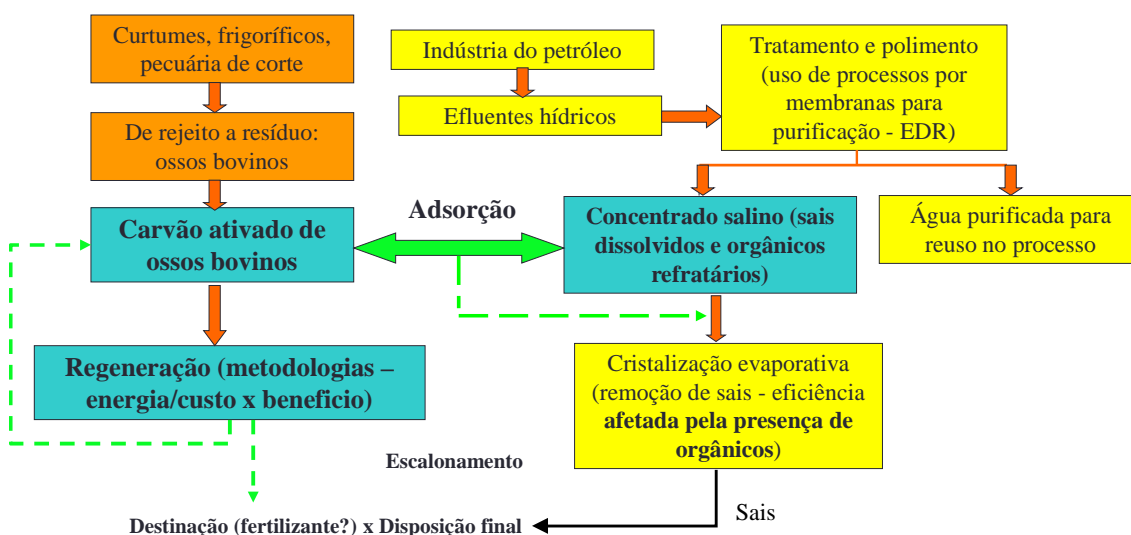


Figura 8.1 – Representação esquemática das contribuições e inovações do trabalho.

O estudo apresentou informações úteis e ainda inexistentes na literatura acerca do equilíbrio, da termodinâmica, da cinética e da dinâmica do processo de adsorção dos

orgânicos refratários presentes na corrente de concentrado salino da eletrodialise em carvão de ossos bovinos, em escala de bancada, descrevendo detalhadamente um sistema real, complexo, em que mais de 70 compostos orgânicos residuais estão presentes.

Foram desenvolvidas metodologias para a regeneração térmica e química do carvão de ossos bovinos contaminados. Além disto, um ganho relevante foi o escalonamento para a realidade industrial da refinaria, com previsão do tempo de serviço usando uma coluna já existente, inoperante, na indústria, porém com o emprego do carvão de ossos bovinos.

O conhecimento gerado ainda serve de base para futuras avaliações quanto a possibilidades de destinação do resíduo de carvão de ossos, como, por exemplo, aplicação como fertilizante, para se fechar uma rota ambientalmente adequada de otimização de processos e reaproveitamento de resíduos.

8.1. Publicações e produtos

Quanto aos principais produtos em termos de formação de recursos humanos e publicações, citam-se abaixo as contribuições do trabalho:

✓ Publicações

MESQUITA, P.L., SOUZA, C.R., SANTOS, N.T.G., ROCHA, S.D.F. (2016). Removal of refractory organics from electro dialysis saline concentrate by bone char in fixed bed column. *Environmental Technology*. Submetido.

MESQUITA, P.L., CRUZ, M.A.P., SOUZA, C.R., SANTOS, N.T.G., NUCCI, E.R., ROCHA, S.D.F. (2016). Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electro dialysis in petroleum industry using bone char. *Adsorption*. Submetido.

MESQUITA, P.L., CRUZ, M.A.P., SOUZA, C.R., VASCONCELOS, P.G.F, SANTOS, N.T.G., ROCHA, S.D.F. Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electro dialysis in petroleum industry using bone char. In: *12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption, FOA*. 29 Maio - 3 Junho 2016. Friedrichshafen/Lake Constance, Alemanha. Anais.

VASCONCELOS, P.G.F., CRUZ, M.A.P., ROCHA, S.D.F. e MESQUITA, P.L. Avaliação da adsorção por carvão de ossos bovinos e carvão ativado convencional para a remoção de orgânicos residuais presentes em concentrado salino da etapa de eletrodialise reversa para reuso da água em refinarias de petróleo. In: *XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, EBA*. Anais. Aracaju, SE. 25 a 27 de abril de 2016.

SOUZA, C.R. e MESQUITA, P.L. Interferência de condições operacionais sobre a regeneração do carvão de osso bovino empregado como adsorvente para a remoção de compostos orgânicos residuais na etapa de polimento de efluente da indústria do petróleo. In: *XIV Congresso de Produção Científica e Acadêmica*. Universidade Federal de São João del-Rei. Anais. Ouro Branco, MG. 03 a 07 de outubro de 2016.

SANTOS, N.T.G. e MESQUITA, P.L. Avaliação da remoção de compostos orgânicos residuais por adsorção em carvão de ossos bovinos na etapa de polimento de efluente da indústria do petróleo - testes em contínuo em colunas de adsorção em escala de bancada. In: *XIV Congresso de Produção Científica e Acadêmica*. Universidade Federal de São João del-Rei. Anais. Ouro Branco, MG. 03 a 07 de outubro de 2016.

RENA, A.C, ROCHA, S.D.F. e MESQUITA, P.L. Estudo da regeneração do carvão de ossos bovinos usado na adsorção de compostos orgânicos para o polimento de efluentes da indústria de petróleo. In: *XII Congresso de Produção Científica e Acadêmica*. Universidade Federal de São João del-Rei. Anais. Ouro Branco, MG. 06 a 10 de outubro de 2014.

✓ **Projetos de pesquisa em agências de fomento:**

CNPq: 482165/2013-8 Avaliação do carvão de osso bovino e do carvão ativado convencional na adsorção de compostos orgânicos para o polimento de efluentes da indústria de petróleo.

FAPEMIG: APQ0268814: Regeneração de carvão de ossos bovinos usado no polimento de efluentes da indústria do petróleo.

✓ **Orientações de Iniciação Científica**

Orientações de alunos bolsistas (CNPq):

- Patrícia Gribel Ferreira Vasconcelos – Eng. Química/UFSJ (2014)

- Maria Alexandra Pires Cruz - Eng. Química/UFSJ (2015)

- Cássia Ribeiro de Souza - Eng. Química/UFSJ (2016)

Orientações de alunos voluntários (PIIC/UFSJ – Programa Institucional de Iniciação Científica da Universidade Federal de São João del-Rei):

- Nilza Tatiane das Graças Santos - Eng. Química/UFSJ (2015-2016)

- Ana Clara Rena - Eng. Química/UFSJ (2013-2014)

- Daniele Massote Gibram - Eng. Química/UFSJ (2013-2014)

ANEXO I

Isotermas de adsorção

I.1. Isoterma de Langmuir

O Modelo de Langmuir, proposto no ano de 1918, o primeiro a ser desenvolvido teoricamente, pode ser considerado como base da maioria dos tratamentos teóricos da adsorção. O modelo de Langmuir foi desenvolvido para adsorção de gases supondo um sistema de adsorção altamente idealizado, assumindo-se que as forças que atuam na adsorção são similares àquelas que envolvem combinação química. Considera-se também (COULSON *et al.*, 2002; SILVA, 2010; SOUZA, 2012):

- a) Moléculas em fase gasosa são adsorvidas em sítios discretos cada um podendo acomodar apenas uma molécula.
- b) Cada sítio de adsorção possui a mesma energia, independente das espécies e quantidade adsorvida.
- c) Uma vez adsorvida, a molécula não migra para outro sítio da superfície do sólido.
- d) A quantidade máxima adsorvida corresponde à formação da monocamada.
- e) Não existem interações entre as moléculas adsorvidas.
- f) A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido.

Fundamentalmente, deve-se ressaltar que a quarta hipótese é a maior fonte de erros para a descrição de sistemas de adsorção física, pois, como abordado anteriormente, a adsorção física não está restrita à monocamada. Para a quimissorção a segunda hipótese é a mais idealizada uma vez que considera a superfície energeticamente uniforme, desconsiderando as interações entre as moléculas que compõem o filme adsorvido (SILVA, 2010).

Levando em conta as hipóteses do modelo, tem-se que a taxa de moléculas adsorvidas pode ser expressa conforme a equação I.1.

$$\text{Taxa de adsorção} = k_a \cdot c_e \cdot (1 - \theta) \quad (\text{I.1})$$

E a taxa de moléculas dessorvidas como descrito pela equação 4.2.

$$\text{Taxa de dessorção} = k_d \cdot \theta ; \text{ para } \theta \equiv \frac{q}{q_s} \quad (\text{I.2})$$

Onde: c_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}); k_a e k_d : constantes de adsorção e dessorção, respectivamente (L.mg^{-1}); θ : fração de preenchimento; q e q_s : massa de adsorvato no adsorvente e massa de adsorvato na monocamada, respectivamente (mg.g^{-1}).

Por definição, a constante de interação adsorvato/adsorvente pode ser escrita conforme a equação I.3:

$$K_L \equiv \frac{k_a}{k_d} \quad (\text{I.3})$$

Para a descrição do sistema em equilíbrio, o número de moléculas adsorvidas é igual ao número de moléculas dessorvidas, equação I.4:

$$k_a \cdot c_e \cdot (1 - \theta) = k_d \cdot \theta \quad (\text{I.4})$$

Rearranjando a equação 4.4 e usando a definição da equação 4.3, chega-se à equação I.5.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_L \cdot c_e \quad (\text{I.5})$$

Usando a definição de fração de preenchimento, $\theta \equiv \frac{q}{q_s}$, rearranjando e simplificando, obtém-se a equação I.6,

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (\text{I.6})$$

escrita normalmente na forma da equação I.7:

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (\text{I.7})$$

sendo Q_e e Q_{max} , respectivamente, a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida e a quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada ($mg.g^{-1}$), K_L é a constante de equilíbrio ($L.mg.g^{-1}$) e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto. Já Q_{max} é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível (HASHEMI, 2013, SANHUEZA, 1999) e C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida ($mg.L^{-1}$) (SOUZA, 2012; HASHEMI, 2013). A Equação I.7 pode ser linearizada na forma da equação I.8 (RUTHVEN, 1984. GUELF, 2007. NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}.K_L.C_e} \quad (I.8)$$

Uma hipótese da isoterma de Langmuir é a independência e equivalência dos sítios de adsorção. Os desvios de resultados experimentais que se observam em relação a esta isoterma podem ser atribuídos, geralmente, à inexatidão desta hipótese (RIBEIRO, 2011).

I.2. Isoterma de Freundlich

Outro modelo de isoterma frequentemente aplicado é o modelo de Freundlich. O modelo de isoterma empírica, proposta por Boedeker em 1885, que é a base da isoterma de Freundlich, descreve a adsorção de componentes polares em adsorventes polares ou de compostos fortemente polares em sorventes cuja polaridade é baixa ou média (GUIOCHON *et al.*, 1994). O modelo de Freundlich leva em consideração as interações entre o substrato e o substrato adsorvido, tendo em vista a heterogeneidade da superfície do material adsorvente (ATKINS; PAULA, 2008). É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. Essa isoterma é uma forma limitada da isoterma de Langmuir e somente pode ser aplicada em faixas de pressão moderadas e numa faixa de concentração limitada. A equação de Freundlich também é muito utilizada e se ajusta relativamente bem aos dados experimentais de diversos adsorventes tais como zeólitas (BARROS *et al.*, 2004) e carvões ativados (SOUZA, 2012; MURILLO *et al.*, 2004; CLAUDINO *et al.*, 2004).

A principal restrição deste modelo é que ele não prevê a saturação dos sítios, portanto, deve ser utilizado somente na faixa de concentração em que foram ajustados seus parâmetros (SCHIMMEL, 2008). A isoterma de Freundlich é descrita pela Equação I.9:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.9})$$

onde Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de adsorvato adsorvida no adsorvente, C_e é a concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), n é o fator de heterogeneidade, indicando a intensidade da adsorção no adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) e K_f é a constante de Freundlich que indica a capacidade de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) (HASHEMI, 2013). O modelo linearizado é descrito pela Equação I.10:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (\text{I.10})$$

A adsorção será favorável quando n estiver na faixa de 2 a 10. Quando o expoente n for unitário, ter-se-á uma isoterma linear que corresponde a um caso especial da isoterma de Freundlich (SOUZA, 2012)

I.3. Teoria das multicamadas de Brunauer, Emmett e Teller – Modelo BET

Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção embasada no mesmo mecanismo da teoria de Langmuir, mas assumindo que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas (GREGG e SING, 1982; BARROS e ARROYO, 2001), onde cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir (SANHUEZA, 1999). Esse modelo considera que cada molécula de uma camada é um possível “sítio” para outra de uma camada adjacente e que as moléculas da segunda camada e das subsequentes têm um comportamento de líquido saturado enquanto as moléculas da primeira camada possuem um comportamento diferente. Isso ocorre pelo fato de que, a partir da segunda camada, as moléculas estão em contato com outras moléculas, e não com a superfície do adsorvente, como ocorre na primeira camada (GUELFY, 2007). A isoterma de BET é dada pela Equação I.11:

$$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_{max} \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot \left[1 + (K-1) \cdot \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (\text{I.11})$$

em que “ Q_e ” é a quantidade adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}), “ C_e ” é a concentração de soluto no equilíbrio (mg.L^{-1}), Q_{max} e K_L tem o mesmo significado das constantes no modelo de Langmuir e C_s (mg.L^{-1}) é a concentração de soluto na saturação de todas as camadas.

O modelo linearizado segue a Equação I.12:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e) \cdot Q_e} = \frac{1}{k \cdot Q_{\text{max}}} + \frac{(k-1)}{k \cdot Q_{\text{max}}} \times \frac{C_e}{C_s} \quad (\text{I.12})$$

I.4. Outros modelos de isotermas

Conforme mencionado anteriormente, existem diversos modelos de isotermas de adsorção. Na Tabela I.1 estão elencados mais três modelos relevantes, utilizados com certa frequência por pesquisadores em adsorção.

Tabela I.1 - Expressões matemáticas dos modelos de Temkin, de Henry e de Redlich-Peterson para isotermas de adsorção.

Modelo	Expressão	Referência
Temkin	$q_e = \frac{1}{n_T} \ln K_T + \frac{1}{n_T} \ln C_e$	(SILVA FILHO <i>et.al</i> , 2009)
Henry	$q_e = K_{HE} C_e$	(SILVA FILHO <i>et.al</i> , 2009)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A \times C_e}{1 + BC_e^g}$	(YUH-SHAN HO, 2005)

ANEXO II

II.1. Preparo do carvão para a adsorção – lavagem ácida ou lavagem com água

Para algumas aplicações utilizando o carvão de ossos bovinos, como, por exemplo, na remoção de fluoreto de águas contaminadas, é interessante fazer uma pré-lavagem ácida no carvão de ossos bovinos, de forma a intervir na calcita presente em sua estrutura (RIBEIRO, 2011). Entretanto, este procedimento pode encarecer o processo e demandar tempo.

Neste sentido, foi investigada a interferência da lavagem (com HCl e também com água deionizada) na remoção de orgânicos (avaliados por carbono orgânico dissolvido – COD) pelo carvão de ossos para o efluente estudado (concentrado da eletrodialise reversa – C-EDR). Os resultados obtidos são apresentados na Figura II.1.

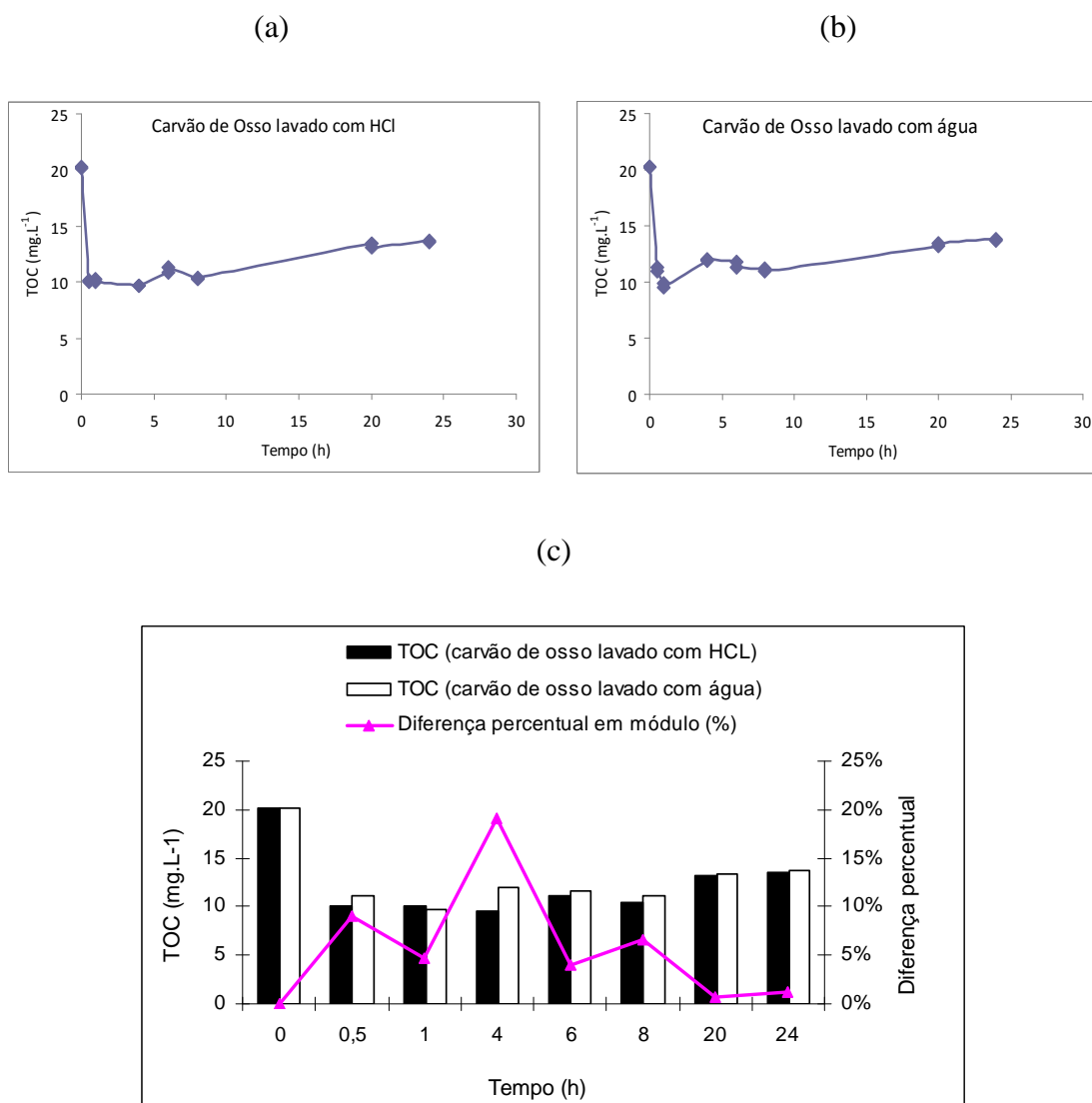
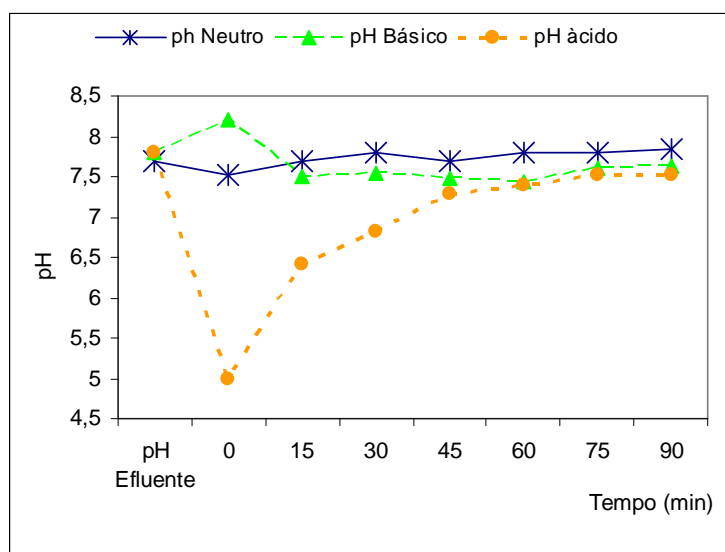


Figura II.1 – Interferência do método de pré-lavagem do carvão de ossos bovinos para a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD) por adsorção para efluente C-EDR (a) carvão de osso pré-lavado com HCl; (b) carvão de osso pré-lavado com água deionizada; (c) diferença percentual de concentração de TOC, comparando-se as duas pré-lavagens.

II.2. Avaliação do pH inicial do sistema carvão de ossos bovinos - efluente concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR)

Após 90 minutos de monitoramento do pH do sistema operando com efluente C-EDR em contato com o carvão de ossos bovinos previamente lavado com água, foram obtidos os resultados apresentados na Figura II.2.

(a)



(b)

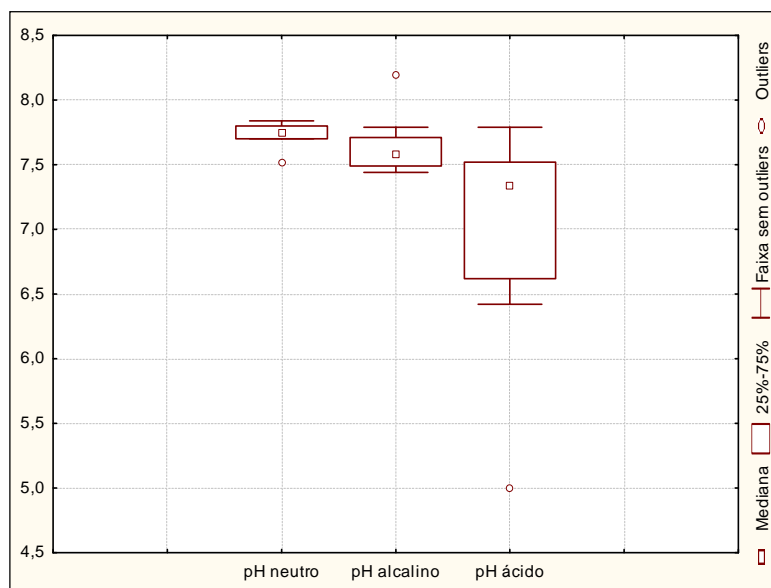


Figura II.2 – pH em três amostras de efluente C-EDR (pH neutro: $7,7 \pm 0,1$; pH alcalino por adição de NaOH: $8,2 \pm 0,3$, e adição inicial de HCl, pH: $5,0 \pm 0,9$), em contato com o carvão de ossos bovinos, ao longo de 90 minutos com medições a cada 15 minutos; (a) variação de pH com o tempo e; (b) boxplot dos dados de pH nas três amostras acompanhadas, com apresentação das medianas.

Foi possível observar claramente a capacidade tampão do meio, uma vez que rapidamente os valores de pH tendem à neutralidade (o que é confirmado pelo gráfico apresentado na Figura 6.4(b), que aponta como “outliers” das caixas referentes ao pH alcalino e ao pH ácido apenas os valores iniciais de pH, quando da adição de ácido ou base. Esta característica tampão apresentada pelo sistema vai de encontro ao que a literatura descreve e pode ser atribuída ao carbonato e ao fosfato presentes carvão de ossos bovinos. Desta maneira, em meios aquosos, o equilíbrio carbonato se desloca de forma que, no estudo de especiação, haja a predominância da forma bicarbonato, garantindo o tamponamento do sistema (CIMINELLI, 2006). Portanto, na faixa de pH estudada (5,0 a 8,2) pode-se afirmar que, para o sistema em estudo (efluente C-EDR e carvão de ossos bovinos), é desnecessária a correção periódica de pH, o que se faz interessante, mais uma vez, do ponto de vista operacional (evita-se o gasto de reagentes e economiza-se tempo). Para os testes em bancada, esta característica também é relevante para garantir o dinamismo operacional e a não intervenção no tempo de adsorção, já que parar o agitador orbital de tempos em tempos, recolher as amostras para ajuste e medição de pH e recolocá-las em agitação iria demandar um “*delay*”, que possivelmente iria inviabilizar o estudo em bateladas com elevado número de amostras.

ANEXO III

Laudo técnico do carvão ativado convencional utilizado para as análises com fins de comparação com o carvão de ossos.

 SULFAL QUÍMICA LTDA.		
RUA SÃO RAFAEL, 19 – BAIRRO FLORESTA – BELO HTE./MG. - CEP 31015-250 CNPJ: 16.631.103/0001-90 – I.E.: 062.117587.0012 TEL.: (31) 3481-3737 – FAX: (31) 3467-7619 – www.sulfalquimica.com.br		
CERTIFICADO DE ANÁLISE		
PRODUTO:	CARVÃO ATIVADO	
LOTE:	046	
FABRICAÇÃO:	06/12/2013	
VALIDADE:	36 MESES	
ANÁLISES	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADOS
CINZAS TOTAIS (% MA 06 – ASTM D 2866)	Máx. 10,0	7,16
DENSIDADE APARENTE (G/CM ³ MA 12 – ASTM 2854)	0,45 – 0,55	0,54
GRANULOMETRIA (MA 32 – ASTM D 2862)	12 x 25	12 X 25
NUMERO DE IODO (MA – 20 MGL2/gCA, MA 20 – AWWA B 600)	MIN. 850	874
UMIDADE AO EMBALAR (% , MA 36 – ASTM D 2867)	MÁX. 10,0	1,54
<p>O PRODUTO ACIMA DESCRITO É ESTÁVEL DENTRO DO SEU PRAZO DE VALIDADE, DESDE QUE ARMAZENADO ADEQUADAMENTE. LAUDO TRANSCRITO DO ORIGINAL DO FABRICANTE.</p>		
QUÍMICO RESPONSÁVEL HELENA CÉLIA DE PAIVA ANDRADE CRQ.MG-2ª REGIÃO Nº 02402494		