

ELAINE CRISTINA CAMPOS



**ADSORÇÃO DE FENOL VIA CARVÃO ATIVADO TENDO COMO ESTUDO
DE CASO O EFLUENTE DA REFINARIA GABRIEL PASSOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
DEZEMBRO 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“Adsorção de Fenol via Carvão Ativado tendo como Estudo de Caso o Efluente da
Refinaria Gabriel Passos”**

Autora: Elaine Cristina Campos
Orientadora: Prof^a. Adriane Salum

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como
Parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte
DEZEMBRO 2012

C198a Campos, Elaine Cristina.
Adsorção de fenol via carvão ativado tendo como estudo de caso o efluente da Refinaria Gabriel Passos [manuscrito] / Elaine Cristina Campos. - 2012. xiv, 159 f., enc.

Orientadora: Adriane Salum.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 156-159.

Bibliografia: f. 146-155.

1. Engenharia química - Teses. 2. Adsorção - Teses. 3. Carbono ativado - Teses. I. Salum, Adriane. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

*“Custa tanto ser uma pessoa plena, que
muito poucos são aqueles
que têm a luz ou a coragem
de pagar o preço...
É preciso abandonar por completo
a busca da segurança e correr o
risco de viver com os dois braços.
É preciso abraçar o mundo como
um amante.
É preciso aceitar a dor como
condição da existência.
É preciso cortejar a dúvida e a
escuridão como preços do conhecimento.
É preciso ter uma vontade obstinada
no conflito, mas também uma
capacidade de aceitação total de cada
consequência do viver e do morrer.”*

*Morris LWest em
“As Sandálias do Pescador”.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, saúde e inteligência para conclusão deste trabalho.

A Adriane Salum, pela oportunidade, orientação, amizade e paciência. Por ter contribuído para que este trabalho fosse concluído com objetividade e comprometimento. Por permitir que, ao longo deste trabalho, fossem criados laços de amizade e respeito acima dos objetivos acadêmicos.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da UFMG, por compartilhar o conhecimento e, também, pela amizade. Um agradecimento especial à professora Tânia Lúcia Santos Miranda e aos colegas Naiara Aparecida dos Santos Pereira, Julio César Balarini, Estêvão Magno Rodrigues Araújo e Geraldo Luiz da Silva.

À Refinaria Gabriel Passos e à empresa Carbonmar Comércio e Serviços de Carvão Ativado Ltda., pela disponibilidade e fornecimento de subsídios técnicos à execução deste trabalho.

A todos da SUPRAM CM que me apoiaram e compartilharam esta conquista. A Isabel Meneses, Scheilla Samartini, Diego Fugiwara e Anderson Lara, que autorizaram minhas ausências em diversos momentos para realização deste trabalho. Às amigas Michele Simões e Rita Bianchini, pelo apoio.

Aos meus pais, Mozart Silvério Campos e Floripes Ferreira Campos, pelo amor incondicional, apoio, ensinamentos e por serem meus grandes exemplos.

Aos meus irmãos, Valter Argemiro Campos, Rozângela Maria Campos, Aparecida Auxiliadora Campos Abreu Lima, Magna das Graças Campos e Magno Silvério Campos, pelo compartilhamento, apoio e contribuição nesta conquista.

Aos meus sobrinhos, Maria José Campos de Oliveira, Júnio Campos Abreu Lima, Antônio Zacarias de Oliveira Filho, Ana Carolina Campos Abreu Lima e Mozart Silvério Campos de Lima, pelo amor e alegria que trazem aos meus dias.

Ao meu namorado, Carlos Emmanuel Montandon, por fazer parte da minha vida trazendo amor, carinho, companheirismo, amizade e sonhos. Pela paciência nos momentos de ausência e cansaço.

Às amigas e companheiras Marcela Teixeira e Olívia Gomes, pela amizade, compreensão, incentivo e paciência, durante este período.

Às colegas de curso, Gabriela Oliveira de Magalhães, Amália Pedrosa, Gisele Rabelo e Sílvia Medeiros, pelos momentos de alegria, descontração e farras durante o curso.

Aos professores Roberto Fernando de Souza Freitas, Ricardo Geraldo de Sousa e Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, pela colaboração, disponibilidade e liberação do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (Departamento de Engenharia Química – UFMG) para realização das análises químicas. À Prof.^a Edésia Martins Barros de Sousa, pelas análises realizadas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Bioaplicações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta etapa.

RESUMO

Foi estudado o processo de adsorção de fenol, a partir de amostra de solução sintética e do efluente da Refinaria Gabriel Passos, empresa situada no município de Betim/MG, com o objetivo de avaliar a utilização de carvão ativado comercializado pela empresa Carbonmar Comércio e Serviços de Carvão Ativado Ltda produzido a partir da casca de coco de dendê. O estudo partiu da caracterização prévia de propriedades do Carvão Ativado (CA), de avaliações de fatores que influenciam o processo de adsorção e da aplicação para adsorção em coluna. A caracterização prévia do CA partiu da determinação de área superficial método BET, pela análise de infravermelho via Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e pela determinação do caráter ácido-base da superfície do CA. Já para a análise dos fatores que influenciam o processo de adsorção foram consideradas: (a) alterações do meio do tipo variação da massa de CA, (b) variação de pH entre 2,0-13,0, (c) variação da concentração de fenol de 0 a 1,063 mol/L, (d) variação do tempo de contato entre 0 e 24h, o que permitiu chegar a conclusão de um modelo de Pseudo 2ª Ordem para cinética, e, por fim, (e) variação da temperatura do meio de 26 a 50°C, a qual permitiu a conclusão de uma isoterma do tipo Freundlich e dos parâmetros termodinâmicos ($\Delta G^\circ < 0$), ($\Delta H^\circ < 0$) e ($\Delta S^\circ < 0$), indicando que o processo de adsorção é espontâneo, exotérmico e de baixo grau de liberdade. O estudo de dessorção foi feito utilizando-se H₂O quente a 80°C (4,63%), NaOH 0,1 M (33,77%), Álcool Etílico PA 95% (36,93%) e diluído a 70% (38,49%) e Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM (44,63%). O estudo em coluna foi realizado considerando uma coluna preparada por meio de bureta de 100 mL, diâmetro de 2,5 cm e altura de CA de 20 cm (cerca de 23g de CA), vazões de 12 e 17 mL para as concentrações de fenol de 0,787; 0,910 e 2,031 mol/L, sendo a dessorção destas utilizando-se o Álcool Etílico Comercial 92,8°INPM. Por fim, os ensaios com o efluente foram feitos a partir da análise da massa de CA necessária (40g de CA permitiu uma adsorção de 90%), da influência do tempo de contato na cinética (que também indicou o modelo Pseudo 2ª Ordem como melhor), dessorvente a ser utilizado, (melhor resultado para o NaOH 0,1 mol/L (38,93%), seguido do Álcool Etílico Comercial 92,8°INPM (29,96%). O estudo em coluna para o efluente foi realizado considerando-se uma altura de leito de 45 cm, vazões de 12 e 17 mL/min e dessorção a partir de Álcool Etílico Comercial 92,8°INPM a 7,0 mL/min, para se ter a representatividade dos fatos que ocorreram com solução sintética. Palavras-chave: Adsorção, fenol, carvão ativado, efluente e coluna.

ABSTRACT

The process of adsorption of phenol from the synthetic solution sample and the effluent from the Gabriel Passos Refinery, a company located in the city of Betim/MG, was studied to evaluate the use of activated carbon marketed by the company Carbonmar Comércio e Serviços de Carvão Ativado Ltda produced from the coconut palm bark. The study was based on the previous characterization of Activated Carbon (AC) properties, evaluations of factors that influence the adsorption process and the application for column adsorption. The pre-characterization of the CA was based on the determination of BET surface area, by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and by determining the acid-base character of the CA surface. For the analysis of the factors that influence the adsorption process, the following variables were considered: (a) changes in the medium of the type of AC mass variation, (b) pH variation between 2.0-13.0, (c) phenol concentration variation from 0 to 1,063 mol/L, (d) variation of the contact time between 0 and 24h, which allowed the conclusion of a Pseudo 2nd Order model for kinetics, and finally (e) variation of the temperature of the medium from 26 to 50°C, which allowed the conclusion of a Freundlich type isotherm and thermodynamic parameters ($\Delta G^\circ < 0$), ($\Delta H^\circ < 0$) and ($\Delta S^\circ < 0$), indicating that the adsorption process is spontaneous, exothermic and low degree of freedom. The desorption study was performed using hot H₂O at 80 ° C (4.63%), NaOH 0.1 M (33.77%), Ethyl Alcohol PA 95% (36.93%) and diluted 70%, (38.49%) and Commercial Ethyl Alcohol 92.8°INPM (44.63%). The column study was performed considering a column prepared by means of a 100 mL buret, 2.5 cm diameter and 20 cm AC height (about 23 g AC), 12 and 17 mL flow rates for the concentrations of phenol of 0.787; 0.910 and 2.031 mol/L, the desorption of these being used Commercial Ethyl Alcohol 92.8°INPM. Finally, the tests with the effluent were done by analyzing the required mass of CA (40g of CA allowed a 90% adsorption), the influence of contact time on kinetics (which also indicated the Pseudo 2nd Order model as best), Desorbent to be used, (best result for NaOH 0.1 mol/L (38.93%), followed by commercial Ethanol Alcohol 92.8°INPM (29.96%). The column study for the effluent was performed considering a bed height of 45 cm, flow rates of 12 and 17 mL/min and desorption from commercial Ethyl Alcohol 92.8°INPM at 7.0 mL/min, to obtain the representativeness of the facts that occurred with synthetic solution. Keywords: Adsorption, phenol, activated carbon, effluent and column.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	4
3	POLUIÇÃO, MEIO AMBIENTE E FENOL	5
3.1	Poluição Ambiental	5
3.2	Fenol e Legislação Ambiental Brasileira	7
3.3	Fenol – Propriedades e Aplicações.....	8
3.4	Fenol e Saúde Humana	9
4	ADSORÇÃO	11
4.1	Princípios de Separação	11
4.2	Natureza do Adsorvente.....	14
4.3	Parâmetros que Influenciam a Capacidade de Adsorção	15
4.4	Equilíbrio de Adsorção	17
4.5	Cinética de Adsorção.....	25
4.6	Termodinâmica	29
4.7	Carvão Ativado	31
4.8	Sistemas de Adsorção em Escala Industrial para Tratamento de Efluente.....	35
5	ADSORÇÃO DE FENOL	38
5.1	Adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado	38
6	REFINO DE PETRÓLEO	46
6.1	Refino de Petróleo e o Meio Ambiente.....	50
6.1.1	Emissões Atmosféricas	51
6.1.2	Efluentes líquidos.....	52
6.1.3	Resíduos Sólidos.....	57

6.2 Refinaria Gabriel Passos - Um Estudo de Caso.....	58
6.2.1 Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI.....	61
6.2.1.1 Sistema de Tratamento Primário.....	61
6.2.1.1.1 Separador de Água e Óleo	61
6.2.1.1.2 Tanque Pulmão	61
6.2.1.1.3 Flotador	62
6.2.1.2 Sistema de Tratamento Secundário	62
6.2.1.2.1 Biodigestor.....	62
6.2.1.2.2 Bacias de Aeração.....	62
6.2.1.2.3 Biodiscos	62
6.2.1.3 Sistema de Tratamento Terciário	63
7 METODOLOGIA.....	64
7.1 Materiais Utilizados.....	65
7.2 Metodologia Analítica	66
7.3 Metodologia Experimental – Ensaio de Bancada de Solução Sintética de Fenol	67
7.3.1 Caracterização do CA	67
7.3.1.1 Determinação da Área Superficial Específica do CA.....	67
7.3.1.2 Determinação dos Grupos Funcionais da Superfície do CA	68
7.3.1.3 Determinação do Caráter Ácido-Base do CA	68
7.3.2 Influência da Massa Utilizada de CA para Diferentes Concentrações	
Iniciais de Fenol na Fase Líquida.....	70
7.3.3 Influência do pH na adsorção de fenol	71
7.3.4 Ponto de Carga Zero	71
7.3.5 Influência da Concentração de Fenol na Fase Líquida.....	71
7.3.6 Tempo de Contato - Cinética.....	72
7.3.7 Influência da Temperatura.....	72
7.3.8 Dessorção.....	73
7.4 Ensaio em Coluna	74
Efluente.....	75
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
8.1 Caracterização do CA	78
8.1.1 Determinação da Área Superficial Específica do CA.....	78
8.1.2 Determinação dos Grupos Funcionais da Superfície do CA	88
8.1.3 Determinação do Caráter Ácido-Base do CA	92

8.2	Influência da Massa Utilizada de CA para Diferentes Concentrações Iniciais de Fenol na Fase Líquida	93
8.3	Influência do pH na adsorção de fenol	96
8.4	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	98
8.5	Influência da Concentração de Fenol na Fase Líquida.....	99
8.6	Tempo de Contato – Cinética	100
8.7	Isotermas	108
8.8	Influência da Temperatura.....	114
8.9	Dessorção.....	117
8.10	Coluna.....	119
8.11	Ensaio com o Efluente da Refinaria Gabriel Passos	125
8.11.1	Influência da Massa de CA	128
8.11.2	Dessorção de fenol impregnado no CA a partir de efluente	131
8.11.3	Cinética de Adsorção do Efluente	133
8.1.1	Colunas com Efluente.....	136
9	CONCLUSÕES.....	142
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	145
11	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146
	APÊNDICE A - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO UV-VISÍVEL	156

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 4.1: Etapas do processo de adsorção.	13
FIGURA 4.2: Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.	15
FIGURA 4.3: Isotermas de adsorção de BET.	18
FIGURA 4.4: Representação da forma da isoterma de adsorção.	22
FIGURA 4.5: Modelo da microestrutura gráfica do carvão ativado.	33
FIGURA 4.6: Colunas de fluxo contínuo.	36
FIGURA 4.7: Curva típica de saturação de Zona de Transferência de Massa em leitos fixos.	37
FIGURA 6.1: Produção anual de barris de petróleo no Brasil de 2000 a 2012.	46
FIGURA 7.1: Principais grupos funcionais da superfície do CA.	69
FIGURA 7.2: Esquema para o ensaio em coluna a partir de solução sintética. ... Erro! Indicador não definido.	
FIGURA 7.3: Esquema para o ensaio em coluna para o efluente... Erro! Indicador não definido.	
FIGURA 8.1: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂.	82
FIGURA 8.2: Gráfico dos dados pelo modelo BET.	83
FIGURA 8.3: Gráfico dos dados do modelo de D-R, considerando todo o intervalo de $0,05 < P_0/P < 0,3$.	86
FIGURA 8.4: Gráfico dos dados do modelo de D-R, considerando o intervalo de <math>0,1 < P_0/P < 0,3</math>.	87
FIGURA 8.5: Espectro de FTIR do CA utilizado.	89
FIGURA 8.6: Relação do percentual de adsorção de fenol com a massa de CA utilizada nos ensaios para soluções iniciais de fenol com diferentes concentrações. (V = 50 mL; pH = 6,25; r = 150 rpm; T = 26° ± 2°C; t= 24 horas)	94
FIGURA 8.7: Espectro FTIR do CA impregnado com solução 1,063 mol/L de fenol.	96

FIGURA 8.8: Influência da variação de pH na adsorção de fenol pelo CA para as concentrações de 0,531 mol/L e 1,063 mol/L. (V = 50 mL; m_{CA} = 0,5000 g; r = 150 rpm; t = 24h; T= 26° C ± 2).....	96
FIGURA 8.9: Determinação do potencial de carga zero para solução 0,266 mol/L de fenol. (V = 50 mL; m_{CA} = 0,5000g, r = 150 rpm; t = 24h e T = ambiente)	98
FIGURA 8.10: Determinação do potencial de carga zero para solução 1,063 mol/L de fenol. (V = 50 mL; m_{CA} = 0,5000g, r = 150 rpm; t = 24h e T = ambiente)	98
FIGURA 8.11: Influência da concentração no processo de adsorção. (C= 50 mL; m_{CA} = 0,5000g; t = 7h; r = 150rpm; T = ambiente)	100
FIGURA 8.12: Resultados dos ensaios de cinética de adsorção. (V = 200 mL; m_{CA} = 0,5000g; r = 150 rpm; t = 24 h; T = ambiente).....	101
FIGURA 8.13: Modelo Pseudo 1ª Ordem para cinética de adsorção de fenol.....	105
FIGURA 8.14: Modelo Pseudo 1ª Ordem para os 300 minutos iniciais da cinética de adsorção de fenol.	105
FIGURA 8.15: Modelo Pseudo 2ª Ordem para a cinética de adsorção de fenol.....	106
FIGURA 8.16: Modelo de Elovich para a cinética de adsorção de fenol.	107
FIGURA 8.17: Modelo de Difusão Intrapartícula para a adsorção de fenol no poro do CA.	108
FIGURA 8.18: Representação dos resultados de <i>C_e</i> (mol/L) em função de <i>q_e</i> (mol/g) obtidos nas temperaturas 26, 30, 40 e 50°C, respectivamente.	109
FIGURA 8.19: Isotermas para o modelo de Lagmuir, para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.....	111
FIGURA 8.20: Isotermas para os modelos de Freundlich, para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.....	112
FIGURA 8.21: Isotermas para o modelo de Temkin para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.	113
FIGURA 8.22: Isotermas para o modelo de Dubinin-Radushkevich para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.	113
FIGURA 8.23: Influência da variação de temperatura no percentual de adsorção.(V = 100 mL; r = 150 rpm; m_{CA} = 0,5000g; t = 7h)	115
FIGURA 8.24 Dessorção de fenol usando H₂O quente, NaOH 1,0 mol/L, Álcool Etilico PA 95%, Álcool Etilico PA diluído 70% e Álcool Etilico Comercial 92,8° INPM.	118

FIGURA 8.25: Cinética de adsorção em coluna considerando a concentração de fenol de 0,787 mol/L e vazão de 12 mL/min.	121
FIGURA 8.26: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,787 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.	121
FIGURA 8.27: Cinética de adsorção em coluna considerando a concentração de fenol de 0,910 mol/L e vazão de 17 mL/min.	122
FIGURA 8.28: Ponto de Amostragem do Efluente.	126
FIGURA 8.29: Variação da massa de CA para adsorção de fenol presente no efluente.....	129
FIGURA 8.30: Espectros de infravermelho - FTIR para a amostra de CA puro... 	130
FIGURA 8.31: Espectros de infravermelho - FTIR para a amostra de CA impregnado com solução sintética de fenol 1,063 mol/L.....	130
FIGURA 8.32: Espectros de infravermelho - FTIR para a amostra de CA impregnado com efluente 0,574 mol/L de fenol.	131
FIGURA 8.33: Resultados do ensaio de dessorção para a amostra de efluente.	132
FIGURA 8.34: Cinética de adsorção de fenol com o efluente em teste de bancada.	133
FIGURA 8.35: Gráficos dos modelos de cinética para o efluente: (a) Pseudo 1ª Ordem, (b) Pseudo 2ª Ordem, (c) Elovich e (d) Difusão Intrapartícula.....	135
FIGURA 8.36: Modelo Pseudo 1ª Ordem para os 300 min. iniciais.	136
FIGURA 8.37: Cinética de adsorção em coluna considerando efluente de refino com concentração de fenol de 0,589 mol/L e vazão de 12 mL/min.....	138
FIGURA 8.38: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,589 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.	138
FIGURA 8.39: Cinética de adsorção em coluna considerando efluente de refino com concentração de fenol de 0,565 mol/L e vazão de 17 mL/min.....	139
FIGURA 8.40: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,565 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.	140
FIGURA 0.1: O Espectro Eletromagnético.....	157

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1: Diferenças entre adsorção física e química.	12
TABELA 4.2: Relação do fator de separação R_L com a isoterma de adsorção para o sistema.	21
TABELA 4.3: Porosidade típica de carvão ativado.	33
TABELA 8.1: Resultados da análise de BET	81
TABELA 8.2: Parâmetros obtidos do método BET.	84
TABELA 8.3: Parâmetros obtidos do modelo de D-R, considerando o intervalo de $0,1 < P_0/P < 0,3$.	87
TABELA 8.4: Parâmetros para o modelo de D-R.....	88
TABELA 8.5: Atribuição de bandas do espectro FTIR do carvão ativado utilizado.	89
TABELA 8.6: Resultados dos ensaios para análise do caráter ácido-base da superfície do carvão ativado utilizado.	92
TABELA 8.7: Parâmetros cinéticos de adsorção de fenol por CA a 26°C.	103
TABELA 8.8: Parâmetros cinéticos do modelo Pseudo 1ª Ordem considerando os 300 min iniciais.	104
TABELA 8.9: Parâmetros de isotermas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkev.....	110
TABELA 8.10: Parâmetros termodinâmicos do experimento.	116
TABELA 8.11: Dados das condições dos ensaios em coluna.	120
TABELA 8.12: Caracterização do Efluente.....	128
TABELA 8.13: Resultados dos parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção do efluente.....	134
TABELA 8.14: Modelo Pseudo 1ª Ordem considerando os 300 minutos iniciais de cinética.	136
TABELA 8.15: Dados de realização do experimento em coluna para o efluente....	137

1 INTRODUÇÃO

A poluição hídrica é, sem dúvida, uma das maiores preocupações ambientais do último século, principalmente devido ao grande número de empresas que fazem, nos corpos d'água, o lançamento de efluentes líquidos gerados em seus respectivos processos de produção. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nesses corpos, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na legislação e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2005).

Implantar um sistema de tratamento de efluentes líquidos no setor industrial é uma das maiores premissas que um empreendimento – gerador desse tipo de impacto ambiental em seu sistema de produção – precisa considerar, para que os danos ao meio aquático, quando do seu lançamento em corpo d'água, sejam minimizados.

O segmento industrial de refino de petróleo é uma unidade industrial que merece destaque na necessidade de controle de efluentes industriais gerados, visto que, durante a produção, são geradas águas de processo e condensados, contaminados com metais pesados, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e dioxinas.

De forma geral, para tratamento de efluentes líquidos industriais são conhecidos vários métodos para tratar os efluentes, tanto físicos quanto químicos, os quais vêm sendo apresentados e aplicados em todo o mundo. Os mais empregados, quando se têm carga orgânica e metais em altas concentrações, como é o caso de indústrias de refino são: precipitação, coagulação, floculação, oxirredução, tratamento biológico, troca iônica, separação por membranas, adsorção, osmose reversa e tratamento por ozônio. Tais métodos são utilizados de acordo com a necessidade específica do efluente, sendo que, muitas vezes, alguns deles são implantados em conjunto, a fim de garantir uma maior eficiência de tratamento. Cabe lembrar que a implantação desses métodos depende também das condições financeiras da empresa, já que são sistemas, na sua grande maioria, caros e que requerem profissionais treinados, além de manutenção e de controle de sistema que garantam uma operação satisfatória.

Dentre esses métodos, a adsorção é uma técnica relativamente simples e economicamente viável em comparação a outros, por exemplo, se comparada à separação por membranas. A adsorção é muito utilizada como uma das etapas finais do tratamento, justamente para remoção de íons metálicos em níveis baixos de corantes orgânicos, de compostos orgânicos em baixas concentrações e de odor. Basicamente, é um processo de descontaminação feito em colunas de leito fixo, em que o líquido percolante passa por um leito adsorvente e, então, as espécies de interesse são adsorvidas, permitindo que o efluente possa ser lançado sem a presença destas. Um dos materiais mais utilizados na produção de sistemas de adsorção é o carvão ativado. Esse carvão pode ser produzido por diferentes materiais, porém o alto custo envolvido em sua produção tem tornado seu uso muito restrito e, conseqüentemente, inviabilizando maior utilização deste elemento.

Motivado por essa dificuldade é que vários resíduos agrícolas estão sendo investigados com o intuito de se produzir carvão ativado de forma mais econômica e de mais fácil acesso à matéria-prima empregada. Materiais como casca de arroz, casca de coco, medula da banana, bagaço, caroço de azeitona, serragem, casca de laranja e sabugo de milho, já foram citados como resíduos com capacidade de adsorção e geradores de carvão ativado (SHARMA, 2009).

E, tendo em vista que a produção de óleo de dendê, como fonte de óleos vegetais, é crescente no Brasil, e que, ao mesmo tempo, são geradas grandes quantidades de resíduos do processamento das sementes, nas usinas de beneficiamento, torna-se atrativa a destinação com valor agregado para tais resíduos. Nesse sentido, já estão sendo relatados estudos para reaproveitamento dessas sobras. Decorre daí que as cascas das sementes do coco de dendê (endocarpo) e as tortas do processamento de extração do óleo de dendê possam ser utilizadas como materiais alternativos para produção de carvão ativado.

Nessa perspectiva, o objetivo deste trabalho foi, justamente, o estudo de adsorção em carvão ativado comercial, produzido a partir do endocarpo do coco de dendê, para avaliar a remoção de fenol do efluente oriundo de indústria do segmento de refino de petróleo.

O trabalho aqui apresentado compreende um total de 11 (onze) capítulos e 1 (um) apêndice, sendo dividido da seguinte maneira: - No capítulo 1, apresenta-se a introdução ao tema, em seguida, no capítulo 2, apresenta-se o objetivo principal e objetivos específicos do trabalho. Nos capítulos 3, 4, 5 e 6, foi feita a revisão bibliográfica sobre a problemática em questão, sendo estes divididos respectivamente em: refino de petróleo; poluição, meio ambiente e fenol; adsorção; adsorção de fenol. No capítulo 7, é apresentada a metodologia utilizada na realização dos ensaios experimentais, e, no capítulo 8, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos mesmos. No capítulo 9, consta a conclusão para o referido estudo, ficando o capítulo 10 com as sugestões para trabalhos futuros. No capítulo 11, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como subsídio à pesquisa realizada. No apêndice A, expõe-se breve descritivo da técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região Ultravioleta –Visível (UV-Visível), utilizada para realização das análises químicas instrumentais de determinação de fenol.

2 OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo geral estudar a viabilidade técnica e a aplicabilidade de uso de carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco de dendê para remoção de fenol presente em efluentes, como o originado da Refinaria Gabriel Passos – Betim/MG.

Este estudo teve como objetivos específicos os seguintes aspectos:

- Escolha do carvão ativado produzido a partir do endocarpo do coco de dendê;
- Caracterização prévia do CA – utilização do método Brunauer- Emmett-Teller (BET), espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier e determinação do caráter ácido-base do mesmo;
- Estudo da adsorção de fenol a partir de solução sintética em bancada, em que são avaliados os seguintes parâmetros: quantidade de CA no meio, pH, concentração de fenol, tempo de contato e temperatura;
- Levantamento de dados cinéticos, termodinâmicos e de isoterma do processo de adsorção;
- Avaliação da capacidade de recuperação do fenol (dessorção);
- Estudo da adsorção de fenol a partir de solução sintética em coluna, em que são avaliados os seguintes parâmetros: concentração de fenol e vazão do percolado;
- Estudo da recuperação do fenol adsorvido em coluna (dessorção);
- Realização da adsorção e da dessorção de fenol em CA a partir do efluente de origem industrial da empresa Petróleo Brasileiro S/A – Refinaria Gabriel Passos (REGAP), tendo como base os resultados obtidos com a solução sintética de fenol.

3 POLUIÇÃO, MEIO AMBIENTE E FENOL

3.1 Poluição Ambiental

A Lei nº 6.938 de 1981 estabelece, em seu artigo 3º, a definição de degradação e poluição ambiental, conforme a Política Nacional de Meio Ambiente (BRASIL, 1981), sendo estas definidas como atividades que direta ou diretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química, de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente do aumento populacional e, conseqüentemente, das atividades industriais. Define-se como poluição qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A contaminação ocorre quando alguma substância estranha ao meio está presente (AGUIAR, 2002; ROCHA, 2005). As fontes de poluição podem ser de origem natural (como, por exemplo, as erupções vulcânicas e os dejetos animais) ou de origem antropogênica (como, por exemplo, a agricultura, os processos industriais e os dejetos domésticos). Assim, o monitoramento e o controle de contaminantes têm sido alvo de estudos em diversos tipos de amostras ambientais, tais como solo, sedimento e ar.

A poluição hídrica, por sua vez, tem diversas conseqüências negativas para o meio ambiente. Essas conseqüências podem ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico (MARIANO, 2005), a saber:

- Prejuízos ao abastecimento humano, tornando-o veículo de doenças;

- Prejuízos a outros usos da água, tais como: industrial, irrigação, pesca, recreação, etc.;
- Agravamento dos problemas de escassez de água de boa qualidade;
- Elevação do custo de tratamento da água, refletindo-se no preço a ser pago pela população;
- Assoreamento dos mananciais, resultando em diminuição da oferta de água e em inundações;
- Desvalorização de propriedades marginais;
- Prejuízo aos peixes e a outros organismos aquáticos, desequilíbrios ecológicos;
- Proliferação excessiva de vegetação aquática e de algas, com suas consequências negativas;
- Degradação da paisagem;
- Impactos sobre a qualidade de vida da população.

As leis ambientais têm contribuído para os avanços no controle e na minimização da quantidade de poluentes produzidos por um processo industrial. Com esse objetivo, muitos projetos de pesquisa têm sido desenvolvidos com a intenção de colaborar na remoção de poluentes de efluentes líquidos de processos industriais, para, então, estes poderem ser descartados em redes de coleta e/ou corpos receptores.

Uma classe de poluentes orgânicos relevantes no campo de investigação ambiental são os compostos fenólicos, principalmente por serem tóxicos, mesmo que em baixas concentrações, além do fato de sua própria presença natural em água promover a formação de compostos substituídos no processo de desinfecção e oxidação (BUSCA *et al.*, 2008). O fenol, objeto deste trabalho, tem sido registrado como um poluente prioritário pela Agência de Proteção Ambiental (EPA – Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos com um limite permitido para efluentes de 0,1mg/L (USEPA, 1985).

Fenóis estão presentes em efluentes líquidos de vários setores industriais, tais como refinarias, coquearias, indústria petroquímica, farmacêuticas, plásticos, resinas, produtos alimentícios, tintas e indústria de celulose (BUSCA *et al.*, 2008). Os métodos atuais usados na remoção de compostos fenólicos de efluentes industriais incluem a degradação microbiológica, oxidação química, fotocatalise, ultrassom, polimerização enzimática, separação por membranas, extração por solvente e adsorção (EL-NAAS *et al.*, 2010; BUSCA *et al.*, 2008).

A purificação de efluentes contendo esse contaminante via processo de adsorção em carvão ativado é considerado um método econômico e eficiente, devido à alta capacidade de adsorção e ao baixo custo de operação, o que faz com que essa técnica venha sendo muito utilizada para purificação final de água. Nesse sentido, esta será a técnica utilizada neste trabalho para o estudo de extração de fenóis em efluentes. Nos capítulos 4 e 5, serão discutidos os princípios da técnica e a adsorção de fenol, respectivamente.

3.2 Fenol e Legislação Ambiental Brasileira

Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microorganismos que formam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais (CETESB, 2009). O limite máximo permitido pela legislação federal brasileira, para lançamento de efluentes líquidos industriais em cursos d'água contendo compostos fenólicos, é de 0,5 mg/L de fenóis totais (BRASIL, 2005). No mesmo sentido, faz referência a legislação do estado de Minas Gerais, por meio da Deliberação Normativa 01/2008, que prevê igualmente o limite máximo permitido de 0,5 mg/L, para o lançamento de efluentes em cursos d'água (COPAM, 2008).

O problema mais grave do fenol é quando este se encontra presente em águas utilizadas para fins potáveis, pois mesmo em quantidades mínimas, o fenol, quando combinado com o cloro utilizado para desinfecção, provoca um sabor desagradável. Tendo em vista essa possibilidade, o Ministério da Saúde, por meio da Portaria 518, estabelece 0,2 mg/L como limite máximo permitido de 2,4,6-triclorofenol para um

padrão de potabilidade de água em termos de produtos secundários do processo de desinfecção (BRASIL, 2004).

3.3 Fenol – Propriedades e Aplicações

O fenol foi isolado pela primeira vez em 1834, a partir do alcatrão de carvão, pelo químico alemão Rounge. Trata-se de um composto aromático, cuja fórmula química é C_6H_5OH . São basicamente álcoois do tipo ROH, em que R é um composto aromático. Em temperatura e pressão ambientes, é um sólido cristalino higroscópico, em formato de agulha, com odor característico. Quando puro, o sólido de fenol é branco, ganhando coloração na presença de contaminantes. O ponto de fusão do fenol é $40,9^{\circ}C$ e o de ebulição $181,75^{\circ}C$ (BUSCA *et al.*, 2008). A solubilidade em água em temperatura ambiente é de 9,3g/100mL de água. É completamente miscível em solventes orgânicos, principalmente, álcool, éter, glicerina, clorofórmio e sulfeto de carbono.

Os fenóis são compostos relativamente ácidos, porém, menos ácidos que os ácidos carboxílicos e podem ser convertidos em seus respectivos sais, por soluções aquosas de hidróxidos. Esses sais são conhecidos como fenóxidos ou fenolatos. Na forma líquida, o fenol ataca borrachas, revestimentos e algumas formas de plásticos. Sob aquecimento, ataca, também, alumínio, magnésio, chumbo e zinco metálico (BUSCA *et al.*, 2008).

A produção mundial de fenol atinge a média de 6 milhões de toneladas/ano, com significativa tendência ao crescimento. A substância pura tem variadas aplicações na indústria química (BUSCA *et al.*, 2008):

- Em desinfetantes;
- Na preparação de cremes de barbear, pelas suas propriedades germicidas e anestésicas;
- Na medicina veterinária;

- Na produção de colas;
- Na indústria de óleos lubrificantes;
- Em resinas;
- São usados na produção de surfactantes, fertilizantes, explosivos, tintas, removedores de tintas, indústria têxtil, borrachas, plásticos e antioxidantes, quando convertido em xilenóis, alquilfenóis, clorofenóis, anilina e outros intermediários secundários;
- Também é um dos principais componentes da síntese farmacêutica para produção de aspirinas.

3.4 Fenol e Saúde Humana

Os compostos fenólicos são compostos orgânicos que não ocorrem naturalmente nos corpos d'água. São compostos tóxicos aos organismos aquáticos, mesmo em concentrações muito baixas, e alteram o sabor dos peixes e a aceitabilidade das águas, por conferir sabor e odor.

Sua fabricação, transporte e, principalmente, seus diversos usos podem causar danos à pessoa a ele exposta através da inalação, ingestão e contato com os olhos e a pele. O fenol é rapidamente absorvido através da pele e pode causar queimaduras tanto na pele quanto nos olhos, e, em casos de exposição mais intensa, pode gerar comas, convulsões, cianoses. Internamente, o fenol afeta o fígado, rins, pulmões e sistema vascular. A ingestão de apenas um grama de fenol é mortífera ao homem.

A ação do fenol pode ser local e geral. A local é denominada cáustica e é manifestada sobre a pele e mucosas. Sobre a pele, seus efeitos se manifestam por edema, escaras esbranquiçadas, queimação e, após anestesia da região, pode ocorrer necrose cutânea, podendo originar ainda eczema ou dermatite de contato. Sobre as mucosas, produz escaras brancas ou acinzentadas e de aspecto seco. Seus vapores produzem irritação ocular, bronquite, etc. (BRITO, 1988).

A ingestão de fenol provoca violenta gastroenterite com dores, vômitos e diarreias, além de forte odor característico. Raras são as hemorragias devido à ação particular do fenol, pois este resseca e retrai a mucosa. Por sua ação sobre o sistema nervoso central, haverá cefaleias, obnubilação, vertigens, fraqueza muscular, delírios, convulsão, pulso arritmico e morte (BRITO, 1988).

4 ADSORÇÃO

4.1 Princípios de Separação

A adsorção é o processo de acumulação de uma substância em uma interface, que pode ser gás-líquido, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. Na adsorção, o soluto é denominado adsorvato ou adsorbato e a fase que adsorve é denominada adsorvente (PERRY *et al.*, 1973).

A adsorção é um processo de separação baseado na velocidade de transferência de massa, com presença ou não de reações químicas. O objetivo pode ser de purificação de correntes (tratamento de efluentes líquidos ou gasosos) ou de separação de componentes de uma mistura (análises cromatográficas).

O processo de adsorção de espécies e/ou compostos químicos em determinado adsorvente poroso pode ser descrito por três mecanismos básicos distintos: equilíbrio, cinética e mecanismos estéricos. O *mecanismo de equilíbrio* baseia-se no sólido que tem capacidades diferentes para acomodar as diferentes espécies, isto é, a espécie de mais forte adsorção é preferencialmente removida pelo sólido. O *mecanismo cinético* baseia-se nas diferentes taxas de difusão de espécies distintas no sólido poroso. Dessa forma, controlando-se o tempo de exposição, serão removidas preferencialmente, pelo sólido, as espécies que se difundirem mais rapidamente através dele. No *mecanismo de separação estérico*, o sólido tem poros com dimensão tal que permita que moléculas pequenas penetrem, enquanto exclui as moléculas grandes. (SUZUKI, 1990).

Pode-se considerar que existem dois processos de adsorção, sendo a adsorção física, ou fisissorção, aquela em que o composto fica aderido sobre a superfície do adsorvente e a adsorção química, ou quimissorção, aquela em que o adsorvente mostra uma forte interação com o adsorbato, similar àquela de uma reação química. Em geral, os fatores que distinguem as diferenças entre adsorção física e química são os descritos na TABELA 4.1.

TABELA 4.1: Diferenças entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (menor que duas ou três vezes o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (maior que duas ou três vezes o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Significativa somente a baixas temperaturas.	Formação somente de monocamada. Pode envolver a dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétrons, embora possa haver polarização do adsorbato.	Pode ser lenta, ativada, irreversível. Há transferência de elétrons, formando ligações entre adsorbato e superfície.

FONTE: RUTHVEN, 1984.

No presente trabalho, será considerada a adsorção apenas na interface sólido-líquido. Assim, a adsorção será avaliada do ponto de vista de uma operação de transferência de massa na qual um constituinte em fase líquida é transferido para a fase sólida.

É aceitável que o processo de adsorção possa ocorrer por quatro etapas consecutivas (BAUP *et al.*, 2000; METCALF, 2003), conforme mostrado na FIGURA 4.1:

1. Transferência de massa do seio da solução até a superfície da camada limite;
2. Transferência de massa por difusão na camada limite (transferência externa ao adsorvente);
3. Difusão nos poros e na superfície do adsorvente;
4. Adsorção.

Passos da Adsorção	Posição	Fenômeno
	Volume de solução	1. Difusão/Convecção
	Filme externo	2 Transferência Externa de Massa
	Partícula de Carvão Ativado	3a Difusão no Poro
		3b Difusão na Superfície
	4 Adsorção	

FIGURA 4.1: Etapas do processo de adsorção.

FONTE: GOLIN, 2007.

O transporte na solução (*etapa 1*) envolve o movimento do adsorbato para o adsorvente através do líquido até uma camada de filme que envolve o adsorvente (GOLIN, 2007).

O transporte de difusão no filme (*etapa 2*) envolve o transporte por difusão do material a ser adsorvido através do filme de líquido estagnado até a entrada do poro adsorvente ou até a superfície do adsorvente.

O transporte no poro envolve o transporte do material a ser adsorvido através do poro, por uma combinação de dois diferentes mecanismos: difusão molecular em que o adsorbato primeiramente se difunde através do líquido que preenche os poros (*etapa 3a*) e, então, é adsorvido (*etapa 4*), e/ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente, quando o adsorbato é primeiramente adsorvido (*etapa 4*) e, então, por difusão vai de um sítio ou centro de adsorção para outro (*etapa 3b*). A adsorção envolve a ligação do material a ser adsorvido aos sítios de adsorção disponíveis (METCALF, 2003; GOLIN, 2007).

4.2 Natureza do Adsorvente

O processo de adsorção física é causado principalmente por forças eletrostáticas (forças de natureza iônica e de van der Waals) entre moléculas de adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Assim, adsorventes são caracterizados primeiramente pelas propriedades de superfície tais como área superficial e porosidade (DO, 1998).

A natureza do material adsorvente influencia na capacidade de adsorção das espécies no meio. Dois fatores críticos que devem ser levados em conta na escolha do material adsorvente, para se obter uma boa eficiência na adsorção, é a cinética de adsorção e o equilíbrio. Um bom sólido, portanto, é aquele que possui boa capacidade de adsorção e boa cinética de adsorção. Para satisfazer esses dois requisitos, os seguintes aspectos devem ser satisfeitos (SUZUKI, 1990):

- a) o sólido deve possuir uma superfície ou volume de microporos razoavelmente alta;
- b) o sólido deve ter uma rede de poros relativamente grande para o transporte de moléculas para o seu interior.

Para satisfazer o primeiro requisito, o sólido poroso deve ter o tamanho de poros pequenos e uma porosidade razoável que implica o sólido ter uma combinação de duas faixas de poros: além dos microporos, mesoporos e/ou macroporos. A classificação recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), frequentemente utilizada para delimitar a faixa de tamanho de poros, é mostrada na FIGURA 4.2.

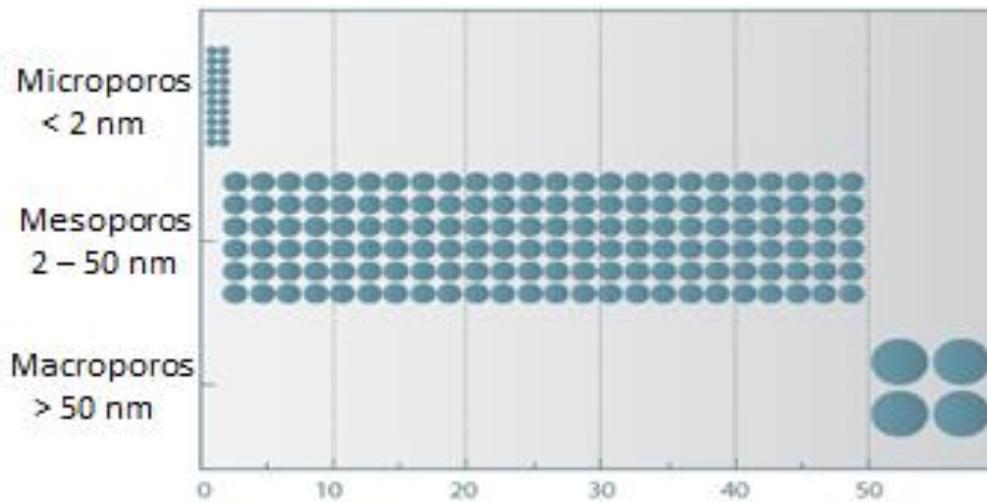


FIGURA 4.2: Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.

FONTE: FCTUC, 2007.

A maioria dos sólidos mais comumente utilizados em escala industrial – o carvão ativado, a alumina ativada, zeólitas, sílica gel e as peneiras moleculares – cumprem esses dois critérios.

4.3 Parâmetros que Influenciam a Capacidade de Adsorção

Alguns parâmetros interferem de forma significativa na capacidade adsorptiva dos diversos processos de adsorção. De acordo com Morães (1996) e Ruthven (1984) são eles:

- *Natureza do adsorvente* (área superficial específica, porosidade, tamanho, distribuição dos poros e grupos de superfície) - a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no grau de ordenamento da adsorção. Os tipos e localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afetam sua capacidade de adsorção.
- *Natureza do adsorbato* – quanto menor for a solubilidade do adsorbato no solvente, maior será a sua adsorção (regra de Lundelius); a adsorção de

substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas aumenta com o comprimento da cadeia destas (regra de Traube). Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. O diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Assim, compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em se difundir para o interior do sólido e, conseqüentemente, a adsorção se torna maior;

- *pH* – afeta a ionização das substâncias em solução, por isso, influencia a sua adsorção. O pH pode ter influência mesmo sobre o adsorvente, se este possuir cargas de superfície, visto que o íon H^+ é fortemente adsorvido. Valores baixos de pH é favorável à adsorção de ácidos orgânicos, enquanto que valores altos desse parâmetro favorecem a adsorção de bases orgânicas.
- *Presença de outras substâncias adsorvíveis* – a presença destas diminui a adsorção do soluto de interesse, visto que ocorre competição na adsorção.
- *Concentração de soluto na solução* – a adsorção aumenta com o aumento da concentração do soluto no meio, o que, geralmente, ocorre segundo as isotermas de Langmuir e Freundlich.
- *Interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre o soluto e outras substâncias adsorvidas.*
- *Interações específicas derivadas da ocorrência de adsorção química.*
- *Temperatura* – visto que a adsorção física é um processo exotérmico, ela aumentará com a diminuição da temperatura. Pequenas variações de temperatura não são, no entanto, muito significativas. A dependência da extensão da adsorção com a temperatura faz-se através dos calores de adsorção, enquanto que a dependência da velocidade de adsorção com esse mesmo parâmetro se dá através da energia de ativação, segundo a equação de Arrhenius. Altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Já baixos valores de temperatura favorecem a adsorção, embora a velocidade da adsorção seja prejudicada.

4.4 Equilíbrio de Adsorção

Na prática, quando se tem um processo de adsorção nunca se deve considerar a capacidade máxima do adsorvente a ser utilizado no processo, devido aos efeitos de transferência de massa envolvidos no processo de contato do fluido e do sólido. Para se estimar a capacidade de adsorção prática ou dinâmica, no entanto, é essencial, primeiramente, obter-se informações a respeito do equilíbrio de adsorção do sistema (SUZUKI, 1990).

A adsorção em um sistema sólido-líquido resulta na remoção do soluto da solução e em um aumento da concentração deste na superfície do sólido até que a sua concentração na solução esteja em equilíbrio com a da superfície. Nessa condição de equilíbrio, define-se a distribuição do soluto entre a fase fluida global e a superfície do sólido adsorvente (MORÃES, 1996). Essa distribuição é determinada à temperatura constante, e é referida, geralmente, como *isoterma de adsorção* (WEBER, 1972).

As isotermas de adsorção, por sua vez, indicam como o adsorvente adsorverá o soluto, fornecem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para o objetivo pretendido.

Dependendo do sólido adsorvente utilizado no processo, existem vários tipos de isotermas propostos. A maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram classificadas segundo Brunauer *et al.* (1940), comumente conhecidas como isotermas de BET (Brunauer, Emmett e Teller), obtidas para um sistema de adsorção de vapor em sólido (vide FIGURA 4.3).

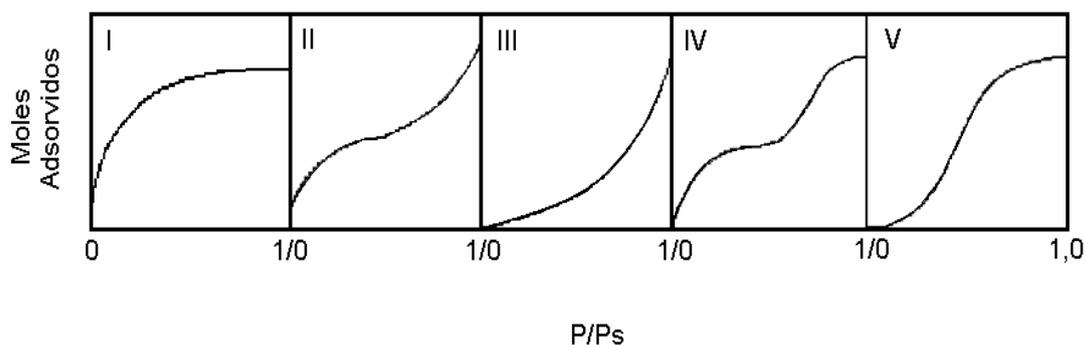


FIGURA 4.3: Isotermas de adsorção de BET.

FONTE: BRUNAUER *et al.*, 1940.

Essas isotermas correlacionam o número de mols de soluto adsorvido com a relação P/P_s ou P/P_0 (pressão aplicada/ pressão de vapor na temperatura de operação). As isotermas para sólidos microporosos (microporos $< 2\text{nm}$), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato, são normalmente representadas pelo tipo I e denominadas como isotermas de Langmuir. Isto acontece porque, com esses adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao preenchimento completo dos microporos. Ocasionalmente, se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: $> 50\text{ nm}$). As isotermas do tipo II e III são, geralmente, observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nesses sistemas, existe uma progressão contínua da adsorção com o aumento do número de camadas adsorvidas (adsorção de multicamadas). O aumento na capacidade de adsorção a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (RUTHVEN, 1984). Em 1911, Zsigmondy definiu o fenômeno de condensação capilar como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P_0 menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o equilíbrio em um processo de adsorção. Adicionalmente, tanto para a adsorção em monocamada quanto em múltiplas camadas, modelos têm sido desenvolvidos para descrever situações em que o adsorbato é retido em sítios específicos e se torna móvel sobre a superfície do adsorvente. Esses modelos fornecem uma ferramenta importante para se avaliar a viabilidade da utilização de um dado material adsorvente para o sistema estudado. O tipo de modelo utilizado depende, portanto, da natureza do adsorvente e do tipo de sistema utilizado.

Para adsorções de solutos presentes em fase líquida em um sólido adsorvente, toda a teoria desenvolvida para gases pode ser utilizada com algumas adaptações nas equações para os sistema sólido-líquido. Abaixo, serão descritos os modelos mais utilizados para descrever os processos de adsorção da fase líquida.

Isoterma de Langmuir

Esse modelo foi proposto por Langmuir, em 1918, sendo um modelo teórico, cujos fundamentos matemáticos se baseiam nas seguintes hipóteses:

- A superfície do adsorvente contém um número definido de sítios de adsorção e todos os sítios têm a mesma atividade para a adsorção;
- Não existe interação entre as moléculas adsorvidas, apenas entre as moléculas e os sítios do adsorvente;
- Toda adsorção segue o mesmo mecanismo e cada adsorvente complexado tem a mesma estrutura;
- É válida para a adsorção em monocamada em uma superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção;

Além disso, assume que todos os sítios de adsorção possuem uma entalpia igual entre si e constante, considerando também que a adsorção é reversível e que o equilíbrio é alcançado quando a velocidade de dessorção se iguala à velocidade de adsorção

(RUTHVEN, 1984; BORGES, 2002). A equação matemática para o modelo de Langmuir pode, então, ser definida por:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b_L \cdot C_e}{1 + b_L \cdot C_e} \quad (4.1)$$

Nessa equação, q_e (mg de soluto/g de sólido adsorvente) é a quantidade adsorvida de soluto na fase sólida, C_e a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg/L), q_{\max} (mg/g) a máxima capacidade de cobertura da monocamada e b_L (L/g) um parâmetro de afinidade. Esses dois últimos (q_{\max} e b_L) são os parâmetros de Langmuir. A variável q_{\max} está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir por meio da equação:

$$K_L = q_{\max} \cdot b_L \quad (4.2)$$

A constante de equilíbrio K_L pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção, ΔH (kJ/mol), quando se têm pelo menos três pontos para temperatura, usando a equação de Clausius- Clapeyron (McKAY, 1982):

$$K_L = N_A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Nessa equação, N_A é o número de Avogadro, R é a constante dos gases igual a 8,314 J/(mol.K) e T é a temperatura de operação em K.

Valores negativos de ΔH indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e valores positivos do calor de adsorção indicam que calor é retirado das vizinhanças. A análise da forma da isoterma, conforme mostrado mais à frente, na FIGURA 4.4, permite prever se a adsorção é favorável ou desfavorável.

Uma linearização da equação de Langmuir fornece as constantes K_L e q_{\max} (vide EQUAÇÃO (4.4)).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot b_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (4.4)$$

Em baixas concentrações, a EQUAÇÃO (4.1) se reduz para:

$$q_e = q_{\max} \cdot b_L \cdot C_e \quad (4.5)$$

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela EQUAÇÃO (4.6). O valor de R_L indica a forma da isoterma de adsorção.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b_L \cdot C_0)} \quad (4.6)$$

Na TABELA 4.2 e na FIGURA 4.4, é mostrada a relação do fator R_L com a isoterma de adsorção obtida.

TABELA 4.2: Relação do fator de separação R_L com a isoterma de adsorção para o sistema.

Fator de Separação (R_L)	Isoterma de Adsorção
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

FONTE: McKAY, 1982.

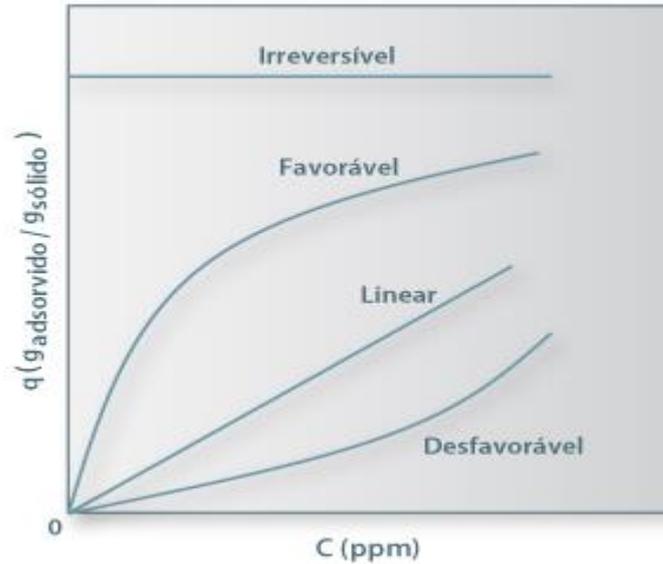


FIGURA 4.4: Representação da forma da isoterma de adsorção.

FONTE: RUTHVEN, 1984.

Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir (FRITZ *et al.*, 1981), sendo que o calor de adsorção depende da concentração do soluto adsorvido na fase sólida (SOARES, 1998). Essa isoterma pode ser descrita pela EQUAÇÃO (4.7).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

Nessa equação, tem-se que q_e (mg de soluto/g de sólido adsorvente) é a quantidade adsorvida de soluto na fase sólida, C_e a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg/L), K_F e n são parâmetros empíricos. Esse último (n) dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (SOARES, 1998).

A desvantagem dessa isoterma empírica é que, para concentrações próximas de zero, ela não se reduz à Lei de Henry (FRITZ *et al.*, 1981), e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado.

As constantes K_F e n podem ser expressas linearizando-se a EQUAÇÃO (4.7).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.8)$$

Isoterma de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin considera a igual distribuição de energia de ligação entre os sítios ativos na superfície do adsorvente (SAFA *et al.*, 2011), e que a energia entre as moléculas envolvidas na adsorção decresce linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente devido à ocorrência de efeitos indiretos de interação entre o adsorbato/adsorvente (SHARMA, 2009). O modelo pode ser representado pelas EQUAÇÕES (4.9) e (4.10):

$$q_e = \frac{RT}{b} \cdot \ln A \cdot C_e \quad (4.9)$$

Considerando o termo RT/b igual a B , e linearizando a EQUAÇÃO (4.9), tem-se:

$$q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad (4.10)$$

Nessa equações, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida de soluto na fase sólida, C_e é a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg/L), R é a constante dos gases igual a 8,314 J/(mol.K), T é a temperatura absoluta de operação (K), A é a constante de equilíbrio de ligação (L de solução/g do sólido adsorvente), b está relacionado ao calor de sorção e B corresponde ao calor de sorção (SAFA *et al.*, 2011). Sorção é um termo empregado quando se faz referência à ocorrência simultânea dos fenômenos de absorção e adsorção, sendo a absorção um processo de acumulação via

interpenetração de uma substância em outra fase. Quando não há absorção, o calor de sorção é igual ao calor de adsorção.

Isoterma de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) considera uma superfície energeticamente heterogênea e propõe uma distribuição não homogênea dos sítios de adsorção, assumindo, então, que as espécies iônicas ligam-se primeiramente aos sítios favoravelmente mais energéticos e que a adsorção ocorre em multicamadas (SUBHA *et al.*, 2009).

A expressão matemática para tal modelo pode ser verificada nas EQUAÇÕES (4.11) e (4.12):

$$q_e = q_{\max} \cdot \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \quad (4.11)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (4.12)$$

Nessas equações, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida de soluto na fase sólida, q_{\max} representa a capacidade teórica de saturação do adsorvente (mol de soluto adsorvido/g de sólido adsorvente), β é a constante relacionada à energia livre de adsorção por mol de adsorbato (mol^2/J^2) e ε é o potencial de Polanyi que independe da temperatura. Segundo Polanyi, há um volume fixo dos sítios de sorção próximos à superfície e estes apresentam um potencial de sorção ε (AKHTAR *et al.*, 2005). Novamente, em função da ausência de absorção, a sorção será tomada por adsorção.

A relação entre ε e C_e (concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio (mg/L)) é dada pela EQUAÇÃO (4.13).

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.13)$$

A energia livre média de adsorção por mol de adsorbato E (kJ/mol), quando este é transferido da superfície do sólido para o infinito (na solução), é calculada (AKTAR *et al.*, 2005) conforme mostrado na EQUAÇÃO (4.14).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (4.14)$$

Isoterma do modelo de BET

Quando ocorre adsorção física, o modelo a se considerar deve ser o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (modelo BET). Nesse modelo, se considera que ocorre a formação de mais de uma camada de moléculas sobre a superfície do adsorvente, pois cada espécie adsorvida na primeira camada pode servir como sítio para a adsorção de uma segunda espécie, sendo que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema e as energias liberadas na formação da segunda e demais camadas sobre a primeira são iguais entre si. Essa isoterma será discutida, detalhadamente, no item 8.

4.5 Cinética de Adsorção

O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção, em geral, parte das seguintes hipóteses (SONTHEIMER *et al.*, 1988):

- o processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;
- o mecanismo de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e em seu interior, podem ser descritos por meio de processos difusivos;
- a etapa de adsorção propriamente dita é assumida ser muito mais rápida, quando comparada com os mecanismos de transporte interpartículas e intrapartículas;

- a partícula do adsorvente é esférica e isotrópica;
- a fase líquida, no entorno do adsorvente, é assumida ser completamente misturada.

A cinética de adsorção descreve as etapas de reação no tempo necessário para se atingir o equilíbrio, considerando-se que a termodinâmica, responsável pelo equilíbrio químico, não informa sobre as etapas e taxas de adsorção. A cinética de adsorção é dependente das características físicas e químicas do material adsorvente, o qual também influencia o mecanismo de adsorção, quer seja em filme ou em difusão, ou até mesmo uma combinação de ambos, dependendo do sistema hidrodinâmico. Em geral, para examinar o mecanismo de controle, três modelos cinéticos podem ser usados em diferentes condições experimentais (EL-NAAS *et al.*, 2010).

Modelo de Pseudo 1ª Ordem

O modelo de pseudo 1ª Ordem é dado pela equação de Lagergren (EQUAÇÃO (4.15)).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.15)$$

Nessa equação, q_t e q_e são as quantidades de soluto adsorvido no tempo t e no equilíbrio (mg/g), respectivamente, e k_1 é a constante de adsorção do processo para uma reação de pseudo 1ª ordem (L/min) (EL-NAAS *et al.*, 2010).

Integrando a EQUAÇÃO (4.15), nas condições $q_t = 0$ e $t = 0$; quando $q_t = q_t$ e $t = t$, obtém-se a EQUAÇÃO (4.18).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \left(\frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (4.18)$$

A EQUAÇÃO (4.18) representa o primeiro modelo proposto para a velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido. É, com certeza, uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida.

Com a EQUAÇÃO (4.18), apresentada na forma linearizada, pode-se, por meio do gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t , encontrar os valores de q_1 e k_1 .

Modelo de Pseudo 2ª Ordem

A equação de pseudo 2ª ordem, que descreve a cinética de quimissorção, baseia-se na capacidade de sorção da fase sólida. Essa equação está de acordo com um mecanismo de adsorção, em que a velocidade é a etapa controladora do processo (EL-NAAS *et al.*, 2010, HAMEED *et al.*, 2008). Ela pode ser expressa conforme mostrado na EQUAÇÃO (4.19).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4.19)$$

Nessa equação, q_t e q_e são as quantidades de soluto adsorvido no tempo t e no equilíbrio (mg/g), respectivamente e k_2 é a constante de equilíbrio para a equação de pseudo 2ª ordem (g/mg.min).

Integrando, nos mesmos limites da EQUAÇÃO (4.15), obtém-se a EQUAÇÃO (4.20).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \left(\frac{1}{q_e}\right) + k_2 \cdot t \quad (4.20)$$

Linearizando-se a EQUAÇÃO (4.20), tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 \cdot q_e^2)} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4.21)$$

Pela EQUAÇÃO (4.21), a partir de um gráfico de (t/q_t) versus t , k_2 e q_2 podem ser obtidos do gráfico (HAMEED *et al.*, 2008). A velocidade de adsorção inicial (h) pode, então, ser calculada pela EQUAÇÃO (4.22).

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (4.22)$$

Modelo de Elovich

Os dados de adsorção também podem ser analisados pelo modelo de Elovich (BULUT *et al.*, 2008; HO *et al.*, 1999), que é representado pela EQUAÇÃO (4.23).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (4.23)$$

Nessa equação, q_t é a capacidade de adsorção no tempo t (mg/g), α é a taxa de adsorção inicial (mg/(g.min)) e β está relacionado ao grau de ocupação da superfície e à energia de ativação para a quimissorção (g/mg). Uma simplificação da equação de Elovich assumindo $\alpha \beta t \gg 1$ nas condições de contorno $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$ permite obter a seguinte EQUAÇÃO (4.24), linearizada.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4.24)$$

O modelo de Elovich não prediz nenhum mecanismo definido da adsorção, no entanto, este é utilizado com o objetivo de descrever o grau de heterogeneidade do adsorvente (BULUT *et al.*, 2008).

Modelo de Difusão Intrapartícula

Além da análise dos transportes de massa em fase líquida, a análise do transporte intrapartícula também é necessária. Para se verificar se o processo de difusão, tanto na superfície interna como dentro do poro, é a etapa limitante no processo de adsorção, os resultados cinéticos devem ser analisados por meio do modelo de difusão intrapartícula, para elucidar o mecanismo de difusão, que pode ser expresso pela EQUAÇÃO (4.25).

$$q = k_i \cdot t^{0,5} + c \quad (4.25)$$

Nessa equação, q é a quantidade de soluto adsorvido (mg/g) no tempo t , k_i é a constante de difusão intrapartícula (mg/g.min^{0,5}), e c é o intercepto da curva. Se o valor de c é zero, então, a velocidade de adsorção é controlada por difusão intrapartícula em todo o tempo da adsorção. No entanto, um gráfico de q versus $t^{0,5}$ geralmente mostra mais que uma porção linear, e se a inclinação da primeira porção não for zero, a difusão em filme (camada limite) controla a taxa de adsorção no início (HAMEED *et al.*, 2008).

4.6 Termodinâmica

Ao analisar o processo de adsorção a partir da termodinâmica de processo, tem-se que levar em consideração a determinação dos respectivos parâmetros: entalpia de adsorção (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG), e entropia (ΔS), todos considerados a partir da transferência de um mol do soluto da solução para a interface sólido-líquido. Valores negativos de ΔH indicam processo exotérmico e valores positivos indicam processo endotérmico. A entropia, ΔS , indica o grau de liberdade da espécie adsorvida, indica um aumento no grau de organização do sistema associado à acomodação das partículas do adsorbato em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente (OLIVEIRA *et al.*, 2009). O parâmetro ΔG é usado para identificar a espontaneidade no processo de adsorção.

Parâmetros termodinâmicos de energia de Gibbs, entalpia e entropia podem ser estimados usando-se uma constante de equilíbrio. A constante de equilíbrio (K_c) pode ser definida como:

$$K_c = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (4.26)$$

Na EQUAÇÃO (4.26), C_0 é a concentração inicial de soluto na fase líquida e C_e é a concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio.

A energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) é calculada, conforme mostrado nas EQUAÇÕES (4.27) e (4.28).

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_c \quad (4.27)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (4.28)$$

Nestas, R é a constante universal dos gases à temperatura absoluta. A energia livre de Gibbs indica o grau de espontaneidade do processo de sorção, e o maior valor negativo reflete uma adsorção mais favorável.

A constante de equilíbrio pode ser expressa em termos de entalpia padrão de adsorção (ΔH°) e entropia padrão de adsorção (ΔS°) como função da temperatura (equação de van't Hoff), conforme mostrado na EQUAÇÃO (4.29).

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} \quad (4.29)$$

ΔH° e ΔS° podem ser obtidos pela inclinação e interseção da reta obtida do gráfico de $\ln K_c$ versus $1/T$ (KHENNICHE *et al.*, 2010).

4.7 Carvão Ativado

O Carvão Ativado (CA) é um dos um dos primeiros adsorventes conhecidos e é, sem dúvida, um dos mais utilizados. Os carvões ativados comerciais disponíveis são preparados a partir de materiais carbonáceos, que servem como fonte de carvão (antracito ou carvão vegetal), lignina, madeira, casca de sementes, petróleo e, às vezes, polímeros sintéticos (DO, 1998). O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede do carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis (GUILARDUCI, 2006).

Para se produzir o carvão, esses materiais são primeiramente pirolisados e carbonizados em altas temperaturas. Durante o processo, a fração volátil e os subprodutos de baixo peso molecular são removidos, o material da carbonização residual sofre, em seguida, o processo de ativação, usando gases oxidantes tais como vapor ou dióxido de carbono em altas temperaturas (700-1100°C). Dessa forma, são formados, então, os microporos no interior do material.

A carbonização e a ativação podem ser realizadas, também, por meio do uso de compostos químicos inorgânicos tais como cloreto de zinco ou ácido fosfórico, conhecidos pelo seu efeito catalítico na condensação pirolítica de carbonização (DO, 1998).

Para carvões ativados a vapor, bem como na ativação por produtos químicos, o número de grupos funcionais pode ser alterado por oxidação, por redução com reagentes diferentes ou por tratamento térmico em atmosfera inerte sob diferentes condições. Além de grupos funcionais contendo oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, etc., o carvão ativado contém cinzas. O teor de cinzas é determinado pelas matérias-primas utilizadas na produção do carvão ativado e pode ser diminuído pela lavagem. Na maioria das vezes, a lavagem de carvões ativados a vapor é realizada com HCl. Nesse caso, pequenas quantidades de cloreto podem ser formadas. Lavar com ácido nítrico é um processo mais complicado, mas também é possível (DABROWSKI, 1999).

A real distribuição e o volume total dos poros estão associados com cada tamanho de poro e diretamente com as condições de pirólise e procedimentos de ativação. As especificações típicas genéricas são mostradas na TABELA 4.3, cabe ressaltar que com procedimentos especiais de pirólise e ativação, é possível se preparar carvão ativado com maior ou menor porosidade, área superficial e capacidade de adsorção. (RUTHVEN, 1984). A estrutura do carvão ativado é complexa e é basicamente composta de uma estrutura amorfa ou uma estrutura microcristalina tipo grafite (vide FIGURA 4.5).

TABELA 4.3: Porosidade típica de carvão ativado.

	Microporo	Mesoporos ou Transição de Poros	Macroporos
Diâmetro (Å)	< 20	20-500	> 500
Volume do Poro (cm ³ /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 - 0,5
Área Superficial (m ² /g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2,0
Densidade de Partícula 0,6 – 0,9 g/cm ³			
Porosidade 0,4 – 0,6			

FONTE: RUTHVEN,1984.

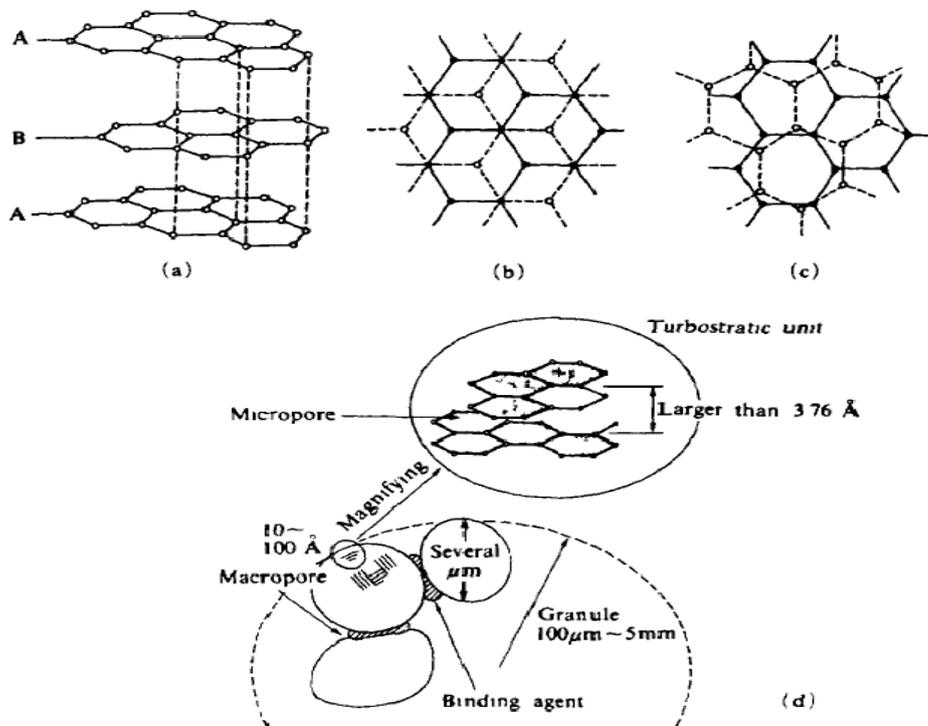


FIGURA 4.5: Modelo da microestrutura grafítica do carvão ativado.

FONTE: SUZUKI, 1990.

A superfície do carvão é, essencialmente, não polar, embora uma ligeira polaridade possa surgir, conforme a superfície de oxidação. Como resultado, adsorventes de carvão tendem a ser hidrofóbicos e organofílicos. Eles são, portanto, usados para a adsorção de compostos orgânicos em descoloração de açúcar, purificação de águas,

sistemas de recuperação de solventes, adsorção de vapores de gasolina em automóveis, sistemas de exaustão e outros sistemas de purificação de ar (RUTHVEN, 1984).

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado já pode ser considerada como sendo controlada basicamente por interações físicas e químicas, em que tanto os microporos quanto as propriedades ácido-base da superfície têm papel essencial no mecanismo do processo (DABROWSKI, 2005).

Ao estudar as características de adsorção em fase líquida, pode-se dizer que a adsorção é a soma algébrica de todas as forças, medidas pela quantidade de substâncias adsorvidas pelo carvão ativado. Seguem abaixo fatores de influência, na adsorção, que ocorrem na interface carvão ativado/ líquido (HASSLER, 1974):

- Atração do carbono em relação ao soluto;
- Atração do carbono em relação ao solvente;
- Poder de solubilização do solvente em relação ao soluto;
- Associação;
- Ionização;
- Efeito da orientação do solvente na interface;
- Competitividade na interface pela presença de múltiplos solutos;
- Interação de múltiplos solutos entre si;
- Coadsorção (adsorção de dois ou mais componentes sobre um adsorvente, cada um afetando a adsorção do outro);
- Tamanho molecular das moléculas;
- Distribuição do tamanho de poros no carbono ativado;
- Área superficial do carvão ativado;

- Concentração dos constituintes na fase líquida.

Outros fatores são o tempo de residência do sistema, pH e temperatura da fase líquida, viscosidade e velocidade de difusão para a transferência de massa.

Os tipos de carvão ativado comercialmente encontrados são: carvão em pó, carvão granular e carvão extrusado, os quais são escolhidos de acordo com o processo de purificação requerido.

A regeneração do carvão, depois de atingida a saturação, é geralmente exequível e é de interesse econômico. O objetivo da regeneração é a remoção dos materiais previamente adsorvidos da estrutura porosa do carvão. A regeneração poderá ser feita por via térmica, vapor, extração com solvente, oxidação química ou tratamento ácido ou alcalino.

No entanto, a regeneração pode não ser possível ou ser não convencional. Neste caso, a coluna de adsorvente saturado é removida e disposta, ou até mesmo, destruída termicamente em fornalhas (BUSCA *et al.*, 2008).

4.8 Sistemas de Adsorção em Escala Industrial para Tratamento de Efluente

A eficiência em um processo de adsorção está diretamente relacionada com a transferência do soluto da fase líquida para a interface sólido-líquido. Dessa forma, devem ser utilizados equipamentos que promovam um contato suficiente, durante o processo. Assim, tanto a capacidade de remoção do soluto quanto a cinética de adsorção dependem do transporte do soluto até a interface.

Sistemas em batelada, com agitação adequada, assim como sistemas contínuos de tratamento podem ser empregados – dependendo das características do material adsorvente, das características do efluente a ser tratado e dos contaminantes a serem removidos. Nos sistemas em batelada, o efluente e o adsorvente são introduzidos no tanque e a mistura é realizada durante um tempo suficiente para o alcance da concentração final de contaminante desejada, sendo que a taxa de adsorção decresce com o decorrer do tempo, devido à diminuição da concentração da solução.

Em processos de adsorção, os sistemas contínuos de tratamento são preferíveis aos sistemas em batelada, para a remoção de poluentes presentes em grandes volumes de efluentes. Em sistemas agitados de fluxo contínuo (FIGURA 4.6), o efluente é alimentado e retirado do reator continuamente, à mesma vazão, permanecendo o sistema em estado estacionário, com a concentração no tanque igual à desejada para o efluente tratado. Assim, a taxa de reação é constante e dependente da concentração final do contaminante. O sistema contínuo de adsorção mais tradicional e difundido é o sistema de leito fixo, em que o efluente a ser tratado é alimentado no topo (fluxo descendente) ou no fundo (fluxo ascendente) de uma coluna, percolando o leito de material adsorvente. Nesse caso, ocorre gradiente decrescente de concentração do poluente no sentido do fluxo, e o adsorvente permanece continuamente em contato com uma nova solução.



FIGURA 4.6: Colunas de fluxo contínuo.

FONTE: www.thewatertreatmentplant.com

De acordo com a FIGURA 4.7, o soluto é adsorvido progressivamente durante a passagem do líquido pela coluna. A extensão da região de onde o soluto é removido é denominada zona de transferência de massa (ZTM), e aumenta continuamente devido à saturação do adsorvente pela passagem do líquido, sendo a velocidade de deslocamento da frente dessa zona dependente da concentração inicial do soluto. O chamado “ponto de quebra” ocorre quando a concentração do efluente tratado aumenta rapidamente como consequência da saturação e, após tal ponto, a adsorção adicional é praticamente nula. O volume correspondente ao ponto de quebra, em geral, aumenta com a diminuição da granulometria do adsorvente, diminuição da

concentração inicial do soluto no efluente a ser tratado, diminuição da velocidade de percolação e aumento da altura do leito. A substituição ou regeneração do adsorvente é realizada no ponto de saturação prática, em que todo o volume de leito saturado é removido (SUNDSTROM *et al.*, 1979).

A curva que relaciona a concentração de soluto com o volume de efluente tratado ou com o tempo é a chamada curva de saturação, sendo caracterizada pelos pontos de quebra e de saturação prática. Tal curva exhibe a forma S, devido a limitações relacionadas à transferência de massa do soluto desde o seio do líquido até a superfície do adsorvente; quanto menores as taxas de transferência de massa, menores são as inclinações da curva.

A associação de colunas em paralelo ou em série apresenta vantagens com relação à possibilidade de regeneração de uma coluna sem a paralisação do processo.

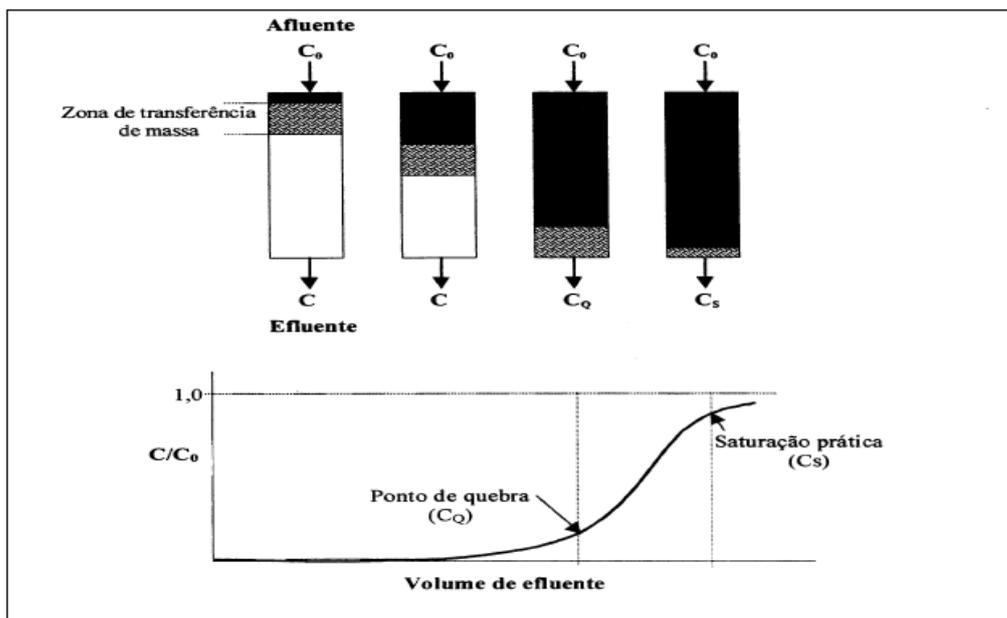


FIGURA 4.7: Curva típica de saturação de Zona de Transferência de Massa em leitos fixos.

FONTE: SUNDSTROM *et al.*, 1979.

Algumas desvantagens dos sistemas de leito fixo são as possíveis perdas de carga por entupimento e/ou compactação do leito com o tempo de operação, as quais podem ser superadas pelo uso de bombas de recalque.

5 ADSORÇÃO DE FENOL

Alguns trabalhos já foram realizados envolvendo a remoção de fenol por carvão ativado, a partir de efluentes líquidos industriais e soluções sintéticas, empregando a técnica de adsorção. Baseado em literatura revisada (HAMMACHE, 2010; DANIEL, 2009; HAMEED *et al.*, 2008; GUILARDUCI, 2006; KHENNICHE, 2010; EL-NAAS *et al.*, 2010; BUSCA *et al.*, 2008; NEVSKAIA *et al.*, 2004; TERZYK, 2004; DABROWSKI, 2005; STAVROPOULOS *et al.*, 2008; FIERRO *et al.*, 2008; EFREMENKO *et al.*, 2006; TERZYK, 2007), optou-se por utilizar determinados pontos de partida para as variáveis investigadas no processo de adsorção de fenol aqui estudado.

5.1 Adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado

A literatura revisada demonstra que a principal forma de interação entre fenol e o CA é por meio da interação via ligação entre os elétrons do sistema- π , ou seja, entre os elétrons- π do anel aromático do fenol e o sistema- π das camadas gráficas do carvão que ocorre paralelamente ao plano basal do CA.

Outra forma de interação estabelecida para a adsorção de fenol em CA é a formação de complexo doador-receptor, em que os grupos superficiais, em especial a carbonila, interagem com o grupo OH do fenol. A ligação ocorre com o fenol perpendicularmente ao plano basal das camadas gráficas (NEVSKAIA *et al.*, 2004, TERZYK, 2004), o que pode ser uma explicação nos casos em que se observa uma irreversibilidade do processo de adsorção do fenol em CA.

De forma geral, os estudos da adsorção de fenol em CA indicam que não apenas as interações de superfície, fenol-carvão via ligação π - π ou formação de complexos doador-receptor (interação oriunda das propriedades ácido-base do CA), controlam o mecanismo de adsorção, mas também as estruturas dos poros do carvão. Experimentos em valores de pH ácido e neutro demonstram que a adsorção pela formação do complexo doador-receptor ocorre principalmente na superfície dos meso e microporos, bloqueando a entrada do fenol para os microporos menores. O

caráter hidrofílico da superfície dos poros cresce com a presença de grupos ácidos superficiais, o que favoreceria a formação de “clusters” com a água, impedindo a difusão do fenol para dentro dos microporos (TERZYK, 2004).

Dados também mostram que os efeitos superficiais tendem a desaparecer com o aumento da temperatura, o que demonstra que o mecanismo passa a ser dominado pela média do diâmetro dos poros, que pode sofrer, também, variações de acordo com o grau de interação com o solvente (DABROWSKI, 2005; BUSCA *et al.*, 2008).

Muitos trabalhos, portanto, já foram publicados no sentido de se estudar esses mecanismos de adsorção de vários compostos fenólicos na intenção de se entender o comportamento na adsorção de cada espécie perante a estrutura porosa dos carvões. A seguir, é apresentada uma síntese dos principais resultados desses trabalhos no tocante às principais variáveis que afetam o processo de adsorção do fenol.

Tipo de Carvão Ativado – Em 2008, Hameed *et al.* utilizaram biomassa de serragem para produzir CA e verificar a eficiência na remoção de fenol de soluções aquosas sintéticas. O CA final foi utilizado na granulometria de 150 μ m, tendo sido obtida uma boa eficiência de remoção de fenol, cuja capacidade máxima de adsorção no carvão produzido foi de aproximadamente 149,25 mg/g.

Já em 2010, Khenniche *et al.* produziram CA a partir de resíduos de café, com o intuito de comparar a eficiência desse material obtido em laboratório a partir de biomassa alternativa e um CA comercial. A ativação do carvão dos resíduos de café foi feita nas proporções de 0, 25, 50, 75 e 100% de ZnCl₂. Os ensaios foram realizados com C₀ = 30 mg/L, T = 25°C, pH = 3 e massa de carvão de 1,0g/L de solução. Os resultados demonstraram que o carvão ativado com 25% de ZnCl₂ foi o que apresentou melhor eficiência, equivalente a aproximadamente 67,9% de remoção. Outra observação relevante feita por Khenniche *et al.* foi em relação à porcentagem de microporos do carvão preparado (96%), muito superior à do carvão comercial utilizado (56% de microporos).

Também em 2010, El-Naas *et al.* avaliaram a eficiência de remoção de fenol de dois efluentes gerados por uma refinaria de petróleo (88 e 46 mg/L de fenol) e de soluções sintéticas de concentração entre 100 e 300 mg/L, com o objetivo de verificar o efeito, na adsorção, de interferentes presentes na amostra de efluente. Esse estudo utilizou o carvão ativado produzido de caroços de tâmara fisicamente ativados. A faixa de tamanho das partículas do CA produzido ficou entre 125 e 212 μm . Os resultados demonstraram que a eficiência de remoção de fenol do efluente de refinaria alcançou capacidade máxima de 56,9 mg/L (64,7%) e para as soluções sintéticas foi de 262,3 mg/L (87,4%), para 24 horas de ensaio. Esses resultados demonstraram a eficiência do CA, produzido a partir de caroços de tâmara, na remoção de fenol, porém essa eficiência foi afetada pela presença de outros contaminantes no efluente de refinaria.

Alguns autores também trabalharam no sentido de verificar a interferência de granulometrias do CA na porcentagem de adsorção. Foi citada a dificuldade de se trabalhar com CA em pó, devido à necessidade de filtração da solução após a adsorção e a inviabilidade deste no uso em escala industrial, devido ao entupimento das colunas de adsorção.

Natureza do adsorvente – Os principais grupos funcionais que caracterizam o carvão são: carboxílico, carbonílico, fenólico, quinona e lactona, sendo que outros grupos também podem se ligar às bordas da estrutura em camadas grafíticas no processo de ativação. A natureza do adsorvente utilizado tem decisão importante no processo de adsorção, por exemplo, a introdução de grupos superficiais na estrutura do carvão depende do tratamento dado a ele durante o processo de ativação (EFREMENKO *et al.*, 2006).

Stavropoulos *et al.* (2008) observaram em amostras de carvão tratadas com ureia, que estas apresentaram características básicas, o que reforçou a capacidade de remoção de fenol, que pode ser associada ao aumento do conteúdo de nitrogênio contido nessas amostras. O tratamento com oxigênio e ácido nítrico apresentou aumento do caráter ácido e, conseqüentemente, diminuição na capacidade de adsorção de fenol. A gaseificação por oxigênio demonstrou afetar ligeiramente a área superficial e o volume das amostras produzidas, enquanto altas reduções na estrutura

dos poros foram observadas nas amostras tratadas com soluções de ácidos nítricos. Por isso, ureia e outros compostos nitrogenados foram indicados como possíveis reforçadores do potencial de adsorção de fenol em carvão ativado.

No trabalho de Fierro *et al.* (2007), foi investigada a adsorção de fenol em CA comercial e CA de lignina de processo Kraft pela ativação com hidróxido de sódio (CA-Na), hidróxido de potássio (CA-K) e ácido fosfórico. Os resultados demonstraram maior capacidade de adsorção para o CA-Na e CA- K (238,10 e 212,77 mg/g, respectivamente). A remoção de fenol do meio se mostrou dependente não somente do volume de microporos, mas também do total de números de grupos carbonílicos e básicos, e também da relação de grupos ácidos e básicos. O pré-tratamento de CA por ácidos e bases provoca, assim, uma reorganização dos poros e da estrutura da superfície.

Concentração de adsorbato – Conforme mencionado acima, El-Naas *et al.* (2010) avaliaram a eficiência de adsorção de fenol em CA produzido a partir de caroços de tâmara, de duas fontes: dois efluentes de refinaria de petróleo, cujas concentrações eram 88 e 46 mg/L respectivamente e de soluções sintéticas na faixa de concentração de 100-300 mg/L. O objetivo era avaliar a influência de interferentes apresentados no efluente real na capacidade de adsorção do material adsorvente. Os resultados demonstraram que a eficiência de remoção de fenol do efluente de refinaria alcançou capacidade máxima de 56,9 mg/L (64,7%) e para as soluções sintéticas foi de 262,3 mg/L (87,4%), o que comprova o efeito interferente da presença de outras espécies químicas na solução de adsorbato.

Tempo de contato – Hameed *et al.* (2008) verificaram que, para soluções aquosas com concentração de 25-200 mg/L de fenol, na adsorção por CA, produzido a partir de serragem, o tempo de contato requerido para se atingir o equilíbrio foi de 4 horas, ou seja, esse foi o tempo requerido para que o adsorbato atingisse os sítios de adsorção. Conseqüentemente, maiores concentrações requerem maiores tempos de contato.

Os autores também descrevem os três consecutivos transportes de massa que podem ser associados ao processo de adsorção. Primeiramente, o adsorbato migra através da solução via difusão por filme, em seguida o soluto se movimenta para a superfície da partícula e migra até o interior do poro por difusão e, finalmente, o adsorbato é adsorvido em sítios ativos no interior da partícula de adsorvente. Esse fenômeno requer um longo tempo de contato.

Variação de pH do meio – Pelo fato de o carvão possuir caráter anfótero em sua superfície, as respectivas propriedades de adsorção podem ser influenciadas pelo pH da solução. Se a adsorção ocorrer em meio não tamponado, neutro ou fracamente ácido, todos os três tipos de interações fenol-superfície mencionadas anteriormente (interações fenol-carvão via ligação π - π , formação de complexos doador-receptor e as decorrentes das estruturas dos poros do carvão). Por vez, os efeitos de repulsão ocorrem predominantemente em valores de pH baixos (≤ 3), quando os compostos fenólicos estão nas formas não ionizadas e os grupos de superfície têm cargas tanto positivas quanto neutras. Nessas condições, as superfícies do carbono se tornam mais polares, havendo menor adsorção de fenol. Então, a adsorção de água e fenol passam a competir (BUSCA *et al.*, 2008).

Para $\text{pH} > \text{pKa}$ ($\approx 9,89$) (exemplo: $\text{pH}=11$), a dissociação de fenol forma ânions fenolatos, enquanto os grupos funcionais da superfície estão tanto com cargas negativas quanto neutras. A repulsão eletrostática entre cargas idênticas diminui a capacidade de adsorção. Os ânions fenolatos são mais solúveis em solução aquosa, e as ligações adsorbato-água mais fortes devem ser rompidas para a adsorção ocorrer (BUSCA *et al.*, 2008).

O mesmo efeito foi observado por Hameed em 2008, que, para a adsorção por CA de uma solução de fenol cuja concentração era de 200 mg/L mantida a 30°C, e variando o pH na faixa entre 3-10, demonstraram que a adsorção foi máxima, não sofrendo grandes alterações, na faixa de 3 a 8. Uma queda brusca na eficiência de adsorção foi observada em pH acima de 8 ($\text{pH} > \text{pKa}$).

Efeito da temperatura – No processo de adsorção em microporos, pode acontecer a competição entre o preenchimento dos microporos menores e a adsorção nos sítios localizados nos microporos maiores. O aumento da temperatura provoca o desaparecimento do efeito de superfície química do carvão ativado para a adsorção de fenol. Em consequência, em altas temperaturas, as estruturas dos poros do carvão determinam o mecanismo de adsorção de fenol, o qual passa a ser dominado pela média do diâmetro dos poros e que, também, pode ser influenciado pelo grau de interação com o solvente (BUSCA *et al.*, 2008). Com isso, a capacidade de adsorção do material se reduz com o aumento da temperatura promovendo uma perda de eficiência do sistema, caso o aquecimento seja permanecido.

El-Naas *et al.*, em 2010, nos seus experimentos com efluente de refinaria de petróleo, verificaram um decréscimo de 56% para 36% na adsorção de fenol por CA produzido a partir de caroços de tâmara, para ensaios de 24 horas de duração, isso quando a temperatura passou de 25 para 60°C; o que leva a deduzir tratar-se de um processo exotérmico, conforme previsto acima.

Guilarduci *et al.* (2006) também verificaram a confirmação da influência do aumento de temperatura no processo de adsorção, quando avaliou a eficiência de adsorção de uma solução sintética de fenol em pH 10, em 5 diferentes temperaturas (23, 30, 40, 50 e 60°C, respectivamente). No aumento da temperatura de 23°C para 30 °C, o decréscimo foi de $\approx 15\%$ na capacidade máxima de adsorção. Para a variação de 23°C para 60°C, foi de $\approx 40\%$. Comparando-se todos os resultados, os autores observaram uma queda na capacidade de adsorção mais brusca para os primeiros aumentos de temperatura. Isto pode ser explicado em consequência da desativação das interações da superfície (através dos seus grupos funcionais) com o fenol.

O parâmetro α (obtido da isoterma Langmuir-Freudlich) é normalmente relacionado à distribuição da energia de adsorção nos poros, ou seja, seu valor diminui com o aumento da heterogeneidade na superfície. O valor de α também diminui com o aumento da temperatura, mostrando que a superfície se tornou mais heterogênea (aumento no volume dos poros). Como a água (mais polar que o fenol), é preferencialmente adsorvida no CA por ligações de hidrogênio com os sítios polares, tem-se que, com o aumento da temperatura, essa interação diminui e os poros ficam

mais livres para adsorção do fenol. Mas, como o CA é caracterizado principalmente pela presença de grupos ácidos fracos (fenóis) e pelo número significativo de sítios básicos, o que favorece principalmente a adsorção do fenol com a superfície por meio das interações de natureza dispersiva (interações $\pi-\pi$), tem-se que, com o aumento da temperatura, essas interações são menos estáveis, ao mesmo tempo em que há um aumento da afinidade do solvente (H_2O) com o fenol.

Regeneração do CA – A adsorção de fenol em CA, em alguns casos, torna-se irreversível, mesmo sob aquecimento térmico. A adsorção de fenol depende da presença de oxigênio em solução (efeito óxico e anóxico). Dois importantes efeitos ocorrem então, a quimissorção e o chamado acoplamento oxidativo. Ocorre a formação de ligações covalentes entre o fenol e a superfície do carvão, enquanto aumenta a formação dos produtos de reação, por exemplo, dímeros, trímeros e multímeros de fenol. O maior fator responsável pelos diferentes registros de adsorção de fenol sobre condições óxicas e anóxicas é o acoplamento oxidativo. As diferenças são funções do tipo parabólicas decrescentes no intervalo de preenchimento de microporos primários e crescentes no intervalo de adsorção de poros maiores (TERZYK, 2007).

Existem, hoje, muitos métodos usados para regenerar o CA utilizado na adsorção, principalmente na tentativa de se tornar o uso do processo de adsorção em CA economicamente viável. O mais comumente utilizado é a regeneração térmica. Água quente, vapor ou nitrogênio quentes são usados para destruir os contaminantes orgânicos e reciclar o CA para reuso. Esse processo, porém, consome tempo e é custoso, e, após uma série de regenerações, o CA torna-se danificado com perda de carbono (5-10% por ciclo) devido à oxidação por atrito. Algumas tecnologias investigadas, como aquecimento por micro-ondas, demonstram bons resultados para verificar a possibilidade de regeneração do CA (BUSCA *et al.*, 2008).

El-Naas *et al.*, em 2010, estudaram o potencial de regeneração do CA em quatro ciclos, valendo-se de métodos distintos. A regeneração química usando etanol promoveu uma maior eficiência, 86%, mesmo após os quatro ciclos. Uma combinação de álcool, NaOH e H_2O_2 mostrou uma eficiência de 66% após os quatro

ciclos. Outro experimento usando HCl e NaOH não demonstrou resultados promissores na regeneração.

A regeneração térmica com água quente (80-90°C) obteve eficiência de 75%, após o primeiro ciclo, que pode ser explicado pelo aumento da solubilidade de fenol em água. No entanto, a eficiência de regeneração demonstrou ser de cerca de 30%, após o quarto ciclo. Comportamento similar foi observado quando vapor foi usado, levando a uma eficiência de aproximadamente 35%, após o quarto ciclo. Portanto, água e vapor exibem baixa eficiência de regeneração a partir do quarto ciclo comparado ao primeiro, o que não foi verificado, por exemplo, com o uso de etanol. Esse fato pode ser explicado pelo fato de a regeneração física envolver a expansão dos poros do CA, o qual pode afetar as características do adsorvente após repetidos ciclos.

Determinação de Fenol – Em 2006, Terzyk, ao realizar seus experimentos para avaliar o impacto da composição química da superfície do CA na adsorção de fenol, em condições óxicas e anóxicas, aplicou como método instrumental a espectrofotometria de absorção molecular na região Ultravioleta –Visível (UV-Visível) para determinação de fenol no equilíbrio, tendo sido usado o comprimento de onda $\lambda=270$ nm. Da mesma forma, Atavropoulos *et al.*, em 2008, avaliaram o efeito da modificação na porosidade e superfície estrutural de CA na capacidade de adsorção de fenol, utilizando um espectrofotômetro de absorção molecular na região UV/Visível, a 270 nm, da marca Shimadzu A-1201. O próprio Terzyk, em 2003, já havia demonstrado ser possível utilizar essa técnica, a 270 e 269 nm, para determinação de fenol, após sua adsorção em soluções em meio neutro e ácido, respectivamente.

Outros autores como Hammache *et al.* (2010); Khenniche *et al.* (2010); Hameed *et al.* (2008); Fernandes (2005) e Daniel (2009) utilizaram a mesma metodologia para determinar o teor de fenol nas amostras em solução, após o estudo de adsorção via carvão ativado.

6 REFINO DE PETRÓLEO

Neste capítulo, será feita uma breve revisão sobre o refino de petróleo, ressaltando os impactos ambientais desse processo, visto que, no presente trabalho, após o estudo com soluções sintéticas de fenol, foram realizados ensaios com um efluente oriundo do mesmo. Dessa forma, pretende-se situar em que etapa do tratamento foi coletada a amostra do efluente utilizado.

Segundo o balanço anual feito pela Agência Nacional de Petróleo – ANP (ANP, 2012), o Brasil fechou o ano de 2011 com uma produção nacional de 768.470.812 barris de petróleo, o equivalente a 122.176.869 m³. Esse percentual de produção cresce a cada ano, como pode ser visto na FIGURA 6.1, que mostra essa evolução no período de 2000 a 2012.

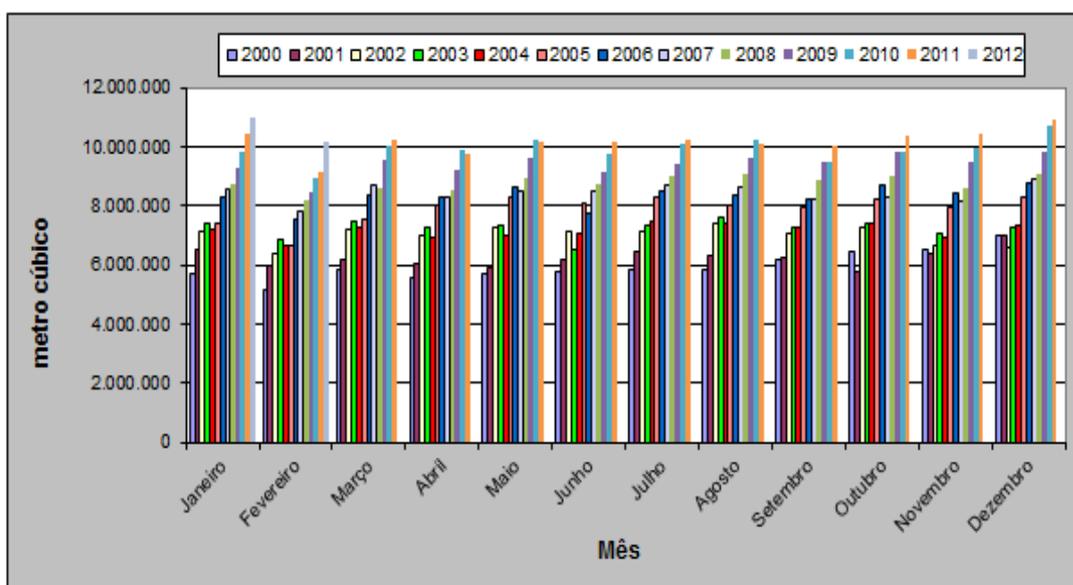


FIGURA 6.1: Produção anual de barris de petróleo no Brasil de 2000 a 2012.

FONTE: ANP, 2012.

A indústria do petróleo está organizada em quatro grandes setores: exploração e produção de petróleo bruto e gás natural; transporte; refino; comercialização e distribuição (WORD BANK GROUP, 1998). Neste trabalho, receberá mais ênfase os processos de refino, por estarem diretamente relacionados ao estudo de caso da pesquisa desenvolvida.

O petróleo bruto não é nada mais do que uma mistura complexa de hidrocarbonetos e impurezas. As principais séries de compostos químicos presentes nessa mistura, que compreende a base do petróleo bruto, são: parafínicas (alcanos CH_4 a $\text{C}_{35}\text{H}_{72}$), naftênicos (cicloalcanos), aromáticos (BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), derivados oxigenados, sulfurados e nitrogenados, metais e sais minerais. A composição exata é difícil de ser determinada, pois esta depende significativamente do reservatório de origem (MARIANO, 2005). No entanto, não há muito interesse econômico e de aplicabilidade no petróleo bruto. Para explorar melhor esse potencial energético, aproveitando ao máximo de suas aplicabilidades, o petróleo bruto deve ser submetido a uma série de processos para separação dos produtos de interesse comercial (MARIANO, 2005). A esse processamento se denomina refino do petróleo.

O refino de petróleo consiste em uma série de etapas físicas e químicas de separação visando ao fracionamento e transformação do mineral bruto em diversos derivados. São as propriedades do petróleo que definirão o esquema e os processos de refino. Os produtos obtidos dependerão da viabilidade econômica e da viabilidade técnica de processos e operações de cada refinaria (MARIANO, 2005).

Os produtos gerados nas refinarias, em sua maior parte, são materiais energéticos como os combustíveis líquidos (gasolina, diesel, querosene, óleo combustível) e o combustível gasoso (GLP – gás liquefeito do petróleo). É minoria a produção de insumos químicos: petroquímicos e os não energéticos (parafinas, lubrificantes, etc.) (MARIANO, 2005).

O refino do petróleo é baseado nas operações unitárias e nos processos, todos elencados abaixo:

- **Operações Unitárias**

- Dessalinização: remoção de sal do petróleo bruto.
- Destilação atmosférica: destilação em coluna fracionada com arraste de vapor a temperatura de 400 °C.

- Destilação a vácuo: destilação das frações de petróleo a pressões muito baixas (0,01 a 0,05 atm), para se evitar o aumento da temperatura que pode gerar decomposição térmica das frações separadas.
 - Desasfaltação a propano: extração por solvente usando propano líquido a alta pressão, para remoção de frações lubrificantes de alta viscosidade.
 - Desaromatização a furfural: extração de compostos aromáticos polinucleados de alto peso molecular pelo solvente furfural.
 - Desparafinação do óleo desaromatizado: extração por solventes dos compostos parafínicos presentes no óleo, para redução da viscosidade.
 - Desoleificação de parafinas: extração por solvente, para remoção de resquícios de óleos presentes nas parafinas.
-
- **Processos de conversão**
 - Craqueamento térmico: aquecimento a temperatura de 500 °C sob pressão de 9,5 atm para efetuar a quebra de grandes moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves.
 - Viscorredução: craqueamento realizado a baixas temperaturas, para redução da viscosidade dos óleos combustíveis e maior rendimento dos gasóleos.
 - Coqueamento: processo de craqueamento, para redução de óleos combustíveis residuais, produzindo assim o coque de petróleo.
 - Craqueamento catalítico: utiliza catalisador além de pressão e temperatura, para quebrar moléculas de hidrocarbonetos.

- Hidrocraqueamento: é o craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais elevadas de hidrogênio, para hidrogenar os compostos aromáticos polinucleares.
- Alquilação: é a alquilação da gasolina, para obtenção de uma gasolina de alta octanagem (resistência à detonação de combustíveis).
- Reforma catalítica: semelhante ao craqueamento, porém usa cargas mais voláteis para converter naftas (cicloalcanos) em aromáticos.
- Hidrotratamento/Hidroprocessamento: remoção de impurezas a partir do contato com hidrogênio, catalisadores, altas pressões e temperaturas.
- Isomerização: promove a alteração da forma de uma molécula sem remover ou adicionar nada na molécula original, em temperaturas baixas 90-200°C, na presença de catalisadores.
- Polimerização: converte hidrocarbonetos gasosos coproduzidos no craqueamento (olefinas) em hidrocarbonetos líquidos, que serão usados como combustíveis ou produtos petroquímicos.

- **Processos de Tratamento de Derivados**

- Tratamento Bender: converte compostos agressivos de enxofre (S, H₂S, RSH) em outros menos prejudiciais (RSSR, dissulfetos), a partir de oxidação catalítica na presença de ar e enxofre elementar como agentes oxidantes.
- Lavagem Cáustica: lavagem com solução cáustica, para remoção de mercaptans. H₂S e outros compostos ácidos dos produtos.
- Tratamento Merox: extração cáustica de mercaptans seguida de oxidação a dissulfetos via regeneração da soda.

- Tratamento com Dimetiletilamina (DEA): remover o H₂S do gás combustível e do GLP por meio de extração com etanolaminas (mono, di e tri), através de uma torre de extração e torre de regeneração.

- **Operações de Suporte**
 - Tratamento de Efluente
 - Tratamento de Gás e Recuperação de Enxofre
 - Produção de Aditivos
 - Tanques de Estocagem
 - Torres de Resfriamento

Em virtude de essas operações e processos serem específicos, a combinação destes varia de acordo com o processo e viabilidade técnica de cada refinaria.

6.1 Refino de Petróleo e o Meio Ambiente

As refinarias são complexos industriais que gerenciam enormes quantidades de matérias-primas e produtos e são, também, consumidores intensivos de energia e de recurso hídrico. Nos seus processos de refino, armazenagem e expedição, são gerados efluentes ambientais perigosos, tais como as emissões na atmosfera, as águas contaminadas e os resíduos sólidos diversos. A gestão ambiental nessas unidades é um fator importante em sua operação (EUROPEAN COMMISSION, 2012).

Em muitas unidades desse setor, o amadurecimento da consciência ambiental em relação ao perigo dessa atividade tem proporcionado uma diminuição na geração de emissões, efluentes e resíduos por tonelada de óleo cru processado e essa redução tem aumentado com o avanço nas tecnologias de processo e de tratamento.

Em uma macro perspectiva, pode-se constatar que os petróleos brutos variam em sua composição. Mas as refinarias são limitadas a certas composições de petróleo, justamente para atender todas as especificações de mercado e de controle ambiental. Em virtude disso, o tipo e a quantidade de emissões são bem conhecidos durante as operações normais dentro de uma refinaria. Caso haja a permutação de um petróleo bruto para outro, fora desse intervalo de aceitação, grandes variações ocorrem no processo, principalmente nas emissões das refinarias, podendo afetar os controles de efluentes e levar ao aumento de resíduos gerados (EUROPEAN COMMISSION, 2012).

6.1.1 Emissões Atmosféricas

De acordo com os inventários de emissões europeus disponíveis em 2009, o refino de petróleo é responsável por uma contribuição significativa de emissões atmosféricas geradas pelo setor industrial. No caso particular do óxido de enxofre, essa contribuição é de cerca de 7%, quando observado o nível de emissão global de todas as atividades humanas (EUROPEAN COMMISSION, 2012).

Os poluentes tipicamente gerados incluem hidrocarbonetos voláteis, monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio, material particulado, amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S), metais e ácidos exaustos (MARIANO, 2005) e, ainda, os compostos orgânicos voláteis tais como benzeno, tolueno e xileno (BTX) dentre outros (WORD BANK GROUP, 1998).

De acordo com o Work Bank Group (1998), para cada tonelada de óleo cru processado, as refinarias podem chegar a emitir:

- 0,8 kg de particulados, podendo variar de menos de 0,1 a 3,0 kg;
- 1,3 kg de SO_x, podendo variar de 0,2 a 6,0 kg sem recuperação de enxofre e 0,1 a 6,0 kg com o processo Claus de recuperação de enxofre;
- 0,3 kg de NO_x, podendo variar de 0,06 a 0,5 kg;

- 2,5 g de BTX (benzeno, tolueno, xileno), podendo variar de 0,75 e 6,0 g, e 1,0 ga 6,0 g com o processo Claus de recuperação de enxofre

A emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC) depende das técnicas de produção, das técnicas de controle de emissão, da manutenção dos equipamentos e das condições climáticas e pode ser de 1,0 kg por tonelada de petróleo cru processado, com uma faixa que varia de 0,5 a 6,0 kg/t (WORD BANK GROUP, 1998).

No Brasil, os limites máximos para emissão desses poluentes foram recentemente revisados e já estão em vigor por meio da Resolução Conama 426, de 22 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011).

6.1.2 Efluentes líquidos

As refinarias são grandes consumidoras contínuas de água na geração de vapor, para resfriamentos; nos processos de refino que utilizam água diretamente em contato com o petróleo; nas águas de serviço de utilidades e para situações de emergências de incêndio (EUROPEAN COMMISSION, 2012). Os efluentes líquidos, portanto, consistem em águas de resfriamento, águas de processo, águas de esgotos sanitários e águas pluviais. De acordo com o European Commission (2012), as principais e maiores fontes de geração de efluentes líquidos dentro de uma refinaria são:

- Purgas de condensados de vapor, que entram em contato direto com várias frações de hidrocarbonetos e demais substâncias;
- Águas pluviais, de serviços de utilidade, de situações de emergência, de manutenções programadas e testes, que entrem em contato com petróleo bruto, intermediários, produtos químicos, aditivos e/ou óleos lubrificantes nas áreas de tancagem;
- Águas separadas e removidas a partir do petróleo bruto, intermediários e tanques de produtos;

- Gerações na rotina e/ou atividades de separação sólido-líquido ou de extração de águas;
- Águas descartadas de tancagem periódicas e sistema de tubulação hidráulica e teste de passivação de atividades metálicas;
- Uso em sanitários.

De acordo com Mariano (2005), uma refinaria gera, portanto, uma mistura complexa de águas contaminadas de características qualitativas e quantitativas bem variadas, no que diz respeito à composição.

A quantidade de efluentes líquidos gerados e as características dependem das configurações do processo. Como uma estimativa geral, são gerados, aproximadamente, 3,5 – 5,0 m³ de efluentes por tonelada de óleo cru quando há a recirculação de águas de resfriamento (WORD BANK GROUP, 1998).

Os principais parâmetros poluentes incluem (EUROPEAN COMMISSION, 2012): Hidrocarbonetos Totais (THC), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio Amoniacoal e Nitrogênio Total, Sólidos Suspensos Totais (SST), Metais, Carbono Orgânico Total (TOC), cianetos, fluoretos, fenóis, fosfatos, sulfetos e outros micropoluentes.

Na TABELA 6.1, são discriminadas, de forma breve, com base na European Commission (2012), as principais fontes de alguns dos principais poluentes líquidos dentro de uma refinaria.

TABELA 6.1: Fonte dos principais poluentes gerados em refinarias.

Poluente	Fonte
Óleo	Unidades de destilação, hidrotratamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes, lavagem cáustica, águas de lastro e águas de chuva.
H ₂ S (RSH)	Unidades de destilação, hidrotratamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes e lavagem cáustica.
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Unidades de destilação, hidrotratamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes e utilidades sanitárias.
Fenóis	Unidades de destilação, viscorredução, craqueamento catalítico, lavagem cáustica e águas de lastro.
DBO, DQO, TOC	Unidades de destilação, hidrotratamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes, lavagem cáustica, águas de lastro, água de chuvas e utilidades sanitárias.
CN ⁻ (CNS ⁻)	Viscorredução, craqueamento catalítico, lavagem cáustica e águas de lastro.
SST	Unidades de destilação, viscorredução, craqueamento catalítico, lavagem cáustica, águas de lastro e utilidades sanitárias.
Compostos de Amina	Remoção de CO ₂ .

FONTE: EUROPEAN COMISSION, 2012.

Segundo o Word Bank Group (1998), os níveis gerados para alguns desses poluentes podem ser avaliados genericamente, conforme demonstrado na TABELA 6.2.

TABELA 6.2: Características genéricas dos despejos de refinarias.

Poluente	Faixa de geração (mg/L)
DBO	150-250
DQO	300-600
Óleos	20-200
Fenóis	100-300
Sais	Até 5000
Benzeno	1-100
Benzopireno	< 1-100
Cromo	0,1-100
Chumbo	0,2-10

FONTE: WORD BANK GROUP, 1998.

Todavia, não se pode desconsiderar que esses parâmetros variam de acordo com cada refinaria, com o material processado e os processos de refino.

Os limites previstos pela legislação brasileira para lançamento de efluentes líquidos pós-tratamento diretamente nos corpos receptores – o que representa a maior parte da realidade das refinarias – são determinados por meio da Resolução Conama 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), que está em vigor para complementar e alterar a antiga Resolução Conama 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). Na TABELA 6.3, estão relacionados os limites máximos permitidos para diversos parâmetros que podem representar parâmetros de monitoramento e de lançamento de uma refinaria.

TABELA 6.3: Parâmetros para lançamento de efluentes em curso d'água.

<i>Condições de Lançamento de Efluentes</i>	<i>Limites máximos</i>
pH	5,0 – 9,0
Temperatura	< 40° C
Materiais Sedimentáveis	1 mL/L
Óleos Minerais	20 mg/L
DBO (5 dias à 20° C)	≥ 60% de eficiência
<i>Parâmetros Inorgânicos</i>	<i>Limites máximos (mg/L)</i>
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cianeto total	1,0
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Estanho total	4,0
Ferro dissolvido	15,0
Fluoreto total	10,0
Manganês dissolvido	1,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Nitrogênio amoniacal total	20,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,30
Sulfeto	1,0
Zinco total	5,0
<i>Parâmetros Orgânicos</i>	<i>Limites máximos (mg/L)</i>
Benzeno	1,2
Clorofórmio	1,0
Dicloroetano	1,0
Estireno	0,07
Etilbenzeno	0,84
Fenóis totais	0,5
Tetracloroeto de carbono	1,0
Tricloroetano	1,0
Tolueno	1,2
Xileno	1,6

FONTE: BRASIL, 2011.

Para atender a esses parâmetros, as refinarias devem implantar uma combinação de métodos de tratamento capazes de atender a vazão gerada, além de conseguir tratar essa carga bruta com eficiência e reprodutibilidade. Um sistema de tratamento típico deve incluir pelo menos quatro etapas: a separação da água e óleo, a flotação por ar dissolvido, o tratamento biológico e a clarificação. Todavia, uma etapa de polimento final usando filtração, carvão ativado ou, até mesmo, algum tratamento químico pode ser requerido (WORD BANK GROUP, 1998).

6.1.3 Resíduos Sólidos

As quantidades de resíduos gerados pelas refinarias são pequenas se comparadas às quantidades de matérias-primas e de produtos que estas geram (EUROPEAN COMMISSION, 2012). Os resíduos sólidos típicos gerados nas refinarias incluem: lama dos separadores de água e óleo, lama dos flotores, os sedimentos dos fundos dos tanques de armazenamento do petróleo cru e derivados, borras oleosas, as argilas de tratamento, lamas biológicas, lamas da limpeza dos trocadores de calor e das torres de refrigeração, além dos sólidos emulsionados em óleo, catalisadores de processo exaustos, cinzas de incineradores e borras de filtração (MARIANO, 2005). Para se ter uma ideia, pode-se incluir nesse patamar de resíduos aqueles gerados pelas atividades diárias que geram tanto resíduos de origem doméstica como também restos de construção civil e de solos contaminados.

Assim como em diversos setores industriais e organizações, a minimização da geração de resíduos sólidos das refinarias de petróleo envolvem os princípios: redução na fonte de geração, reciclagem e reutilização, gestão econômica e conscientização de operadores.

E, uma vez que este trabalho estuda o caso do efluente da Refinaria de Petróleo Gabriel Passos, é preciso contextualizar e configurar essa unidade de refino. Passa-se, portanto, a essa etapa.

6.2 Refinaria Gabriel Passos - Um Estudo de Caso

A Refinaria Gabriel Passos (REGAP), localizada na Rodovia Fernão Dias Km 427, no município de Betim - MG, foi inaugurada em 30 de março de 1968, ocupando uma área de 12,5 quilômetros quadrados (PETROBRAS, 2012). Esta tem capacidade de processar 24.000 m³/dia de petróleo, o equivalente a 151 barris/dias, oriundos da bacia de Campos – RJ. A refinaria tem o nome do engenheiro Gabriel Resende Passos que lutou para a instalação da unidade em Minas Gerais, quando ocupou o cargo de Ministro das Minas e Energias.

A Refinaria recebe o petróleo bruto da Bacia de Campos - Rio de Janeiro por um oleoduto Rio – Belo Horizonte. Na refinaria, o petróleo bruto é transformado em diversos produtos: o gás liquefeito de petróleo, a gasolina, as naftas petroquímicas, o óleo diesel, a querosene, os óleos combustíveis, o gás combustível, o enxofre, a aguarrás, o asfalto e o coque (VERITAS, 2010). Na FIGURA 6.2, é possível ter uma vista geral da área da refinaria com a divisão das unidades de produção.

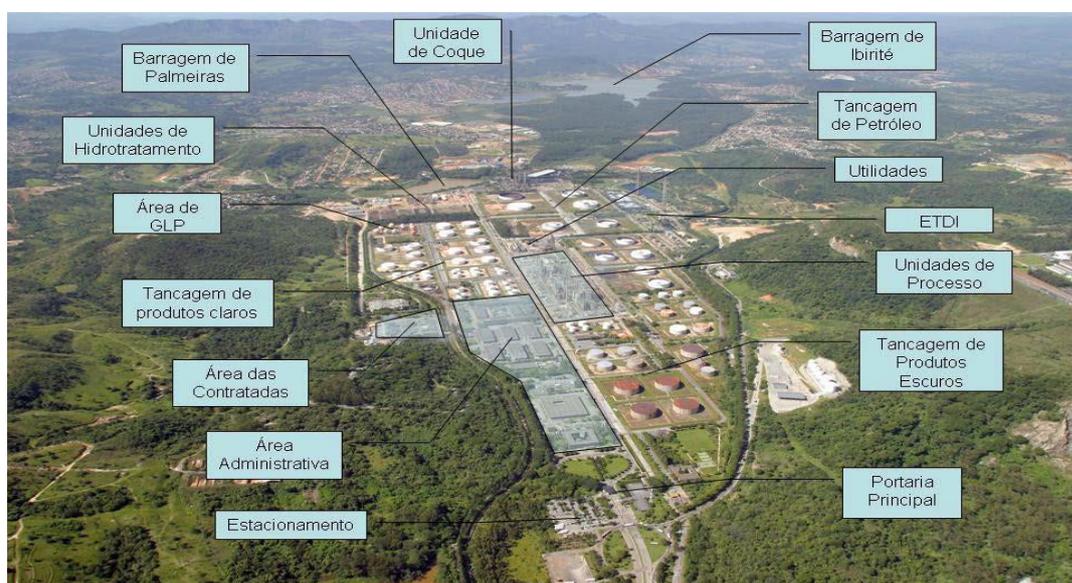


FIGURA 6.2: Vista geral da refinaria com a divisão das unidades de produção e as áreas de apoio.

FONTE: BRANDT, 2010.

De forma resumida, o processo de produção da REGAP pode ser explicado através das suas etapas principais (destilação atmosférica, destilação a vácuo, craqueamento

catalítico, coqueamento retardado, hidrodessulfurização (HDS), hidrotreatamento (HDT) e armazenamento/expedição), além das unidades de apoio de tratamento ambiental – Unidades de tratamento de águas ácidas (UTAAAs), Unidade recuperadora de enxofre (URE), Conversor de amônia, Estação de tratamento de efluente e Áreas de apoio. Os produtos são todos armazenados na área de tancagem (BRANDT, 2010).

A geração de efluentes líquidos industriais e sanitários na refinaria tem várias origens, conforme pode ser verificado na TABELA 6.4. Todos os efluentes gerados na refinaria, a partir do uso de água e/ou aqueles refugos da própria produção, são destinados para tratamento na Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI, independentemente de estes serem industriais ou sanitários (BRANDT, 2010).

TABELA 6.4: Origem e destinação de efluentes líquidos dentro da Refinaria Gabriel Passos.

Despejo	Origem	Sistema de Controle	Lançamento Final
Efluente Industrial	Processo Industrial – Efluente das Dessalgadoras	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	*Córrego Pintado
	Processo Industrial – Águas Ácidas	- Tratamento em Unidade de Águas Ácidas para remoção de H ₂ S e NH ₃ . - Reuso nas dessalgadoras, lavagem de gases, recirculação dentro da unidade de processo etc. -Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Processo Industrial – Purga das Caldeiras	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Processo Industrial – Purga das Torres de Resfriamento	Rede Pluvial	
	Oficinas	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Laboratório	Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI	
	Drenagens de Tanques	Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI	
Efluentes Industriais	Tubovias	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	*Córrego Pintado.
	Base Distribuidora de Combustíveis	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Lavagem de Pisos e Equipamentos	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Efluentes Pluviais Contaminados com Óleo	Bacia de Águas Contaminadas – Tanque Pulmão Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
Efluentes Sanitários	Instalações Sanitárias	Tratamento anaeróbio tipo In- Hoff (digestor), e posteriormente, Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI	*Córrego Pintado.
	Refeitório	Tratamento anaeróbio tipo In- Hoff (digestor), e posteriormente, Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	

FONTE: BRANDT, 2010.

*Córrego Pintado: córrego que faz divisa com a refinaria e onde são lançados os efluentes tratados da Refinaria.

6.2.1 Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI

As correntes de efluentes gerados na refinaria se unem em caixas coletoras e bacias de acúmulo de onde, por gravidade, escoam para os Separadores de Água e Óleo, que é a primeira etapa da ETDI (VERITAS, 2007), e de onde foi coletada a amostra para se realizar o estudo de caso para a adsorção de fenol.

6.2.1.1 Sistema de Tratamento Primário

O sistema de tratamento primário é composto por um separador de água e óleo, uma caixa de passagem – separador PPI, um tanque de equalização e uma unidade de flotação a ar dissolvido. Após a separação do óleo, a água escoam para a caixa de passagem e, então, pode ter dois caminhos distintos: para o flotador ou para o tanque pulmão.

6.2.1.1.1 Separador de Água e Óleo

A partir de dois separadores de água e óleo que operam em paralelo, ocorre o primeiro estágio de separação de óleo, água e sedimentos na ETDI. Após essa etapa, o efluente segue para as etapas posteriores para se concluir o tratamento.

Escolheu-se coletar o efluente após a passagem por esta etapa, justamente, por já se ter um reduzido teor de óleos e sedimentos, que poderiam prejudicar o processo de adsorção.

6.2.1.1.2 Tanque Pulmão

O tanque pulmão tem a finalidade de controlar a vazão e a concentração de poluentes da ETDI, amortecendo picos e proporcionando uma operação estável e otimizada de toda a estação.

6.2.1.1.3 Flotador

Essa unidade tem a finalidade de remover óleos, graxas e sólidos suspensos do efluente que veio do tanque pulmão. São basicamente flotadores do tipo ar dissolvido cujas etapas são: floculação, flotação e centrifugação.

6.2.1.2 Sistema de Tratamento Secundário

Constitui-se de duas lagoas de aeração, sendo uma de mistura completa e a outra facultativa aerada. O efluente da primeira lagoa é encaminhado para a unidade de Biodiscos, em seguida para a segunda lagoa e, então, desta para uma Lagoa de Polimento.

6.2.1.2.1 Biodigestor

O Biodigestor consiste em um tratamento anaeróbico do esgoto doméstico. Após o tratamento, o “licor” é enviado para a entrada da segunda Lagoa de Aeração e os sólidos, depois de desidratados, para o aterro.

6.2.1.2.2 Bacias de Aeração

São duas bacias que operam em série, nas quais o recebido permanece aproximadamente 6 (seis) dias em tempo seco, e 4 (quatro) dias em tempo chuvoso. Estas têm por finalidade promover a oxidação biológica da matéria orgânica e outros compostos presentes no efluente.

6.2.1.2.3 Biodiscos

O Biodisco consiste em um tanque contendo um conjunto de placas dispostas em paralelo formando um cilindro, suportado por um eixo central. O Biodisco fica

submerso em apenas 40% do volume do efluente. Essa unidade tem por finalidade remover amônia do efluente, a partir da ação das bactérias nitrosomonas (oxidam o nitrogênio amoniacal a nitrito) e nitrobacter (oxidam o nitrito a nitrato).

6.2.1.3 Sistema de Tratamento Terciário

O Sistema de Tratamento Terciário consiste em uma lagoa de polimento, a qual recebe o efluente da saída do Biodisco e tem a função de remover poluentes específicos, presentes em pequenas concentrações, antes de lançá-los no curso d'água do Córrego Pintado, o qual se encontra com o Córrego Ibitité, seguindo, então, para a Lagoa de Ibitité.

Na FIGURA 6.3, é possível acompanhar o fluxo da ETDI de forma simplificada.

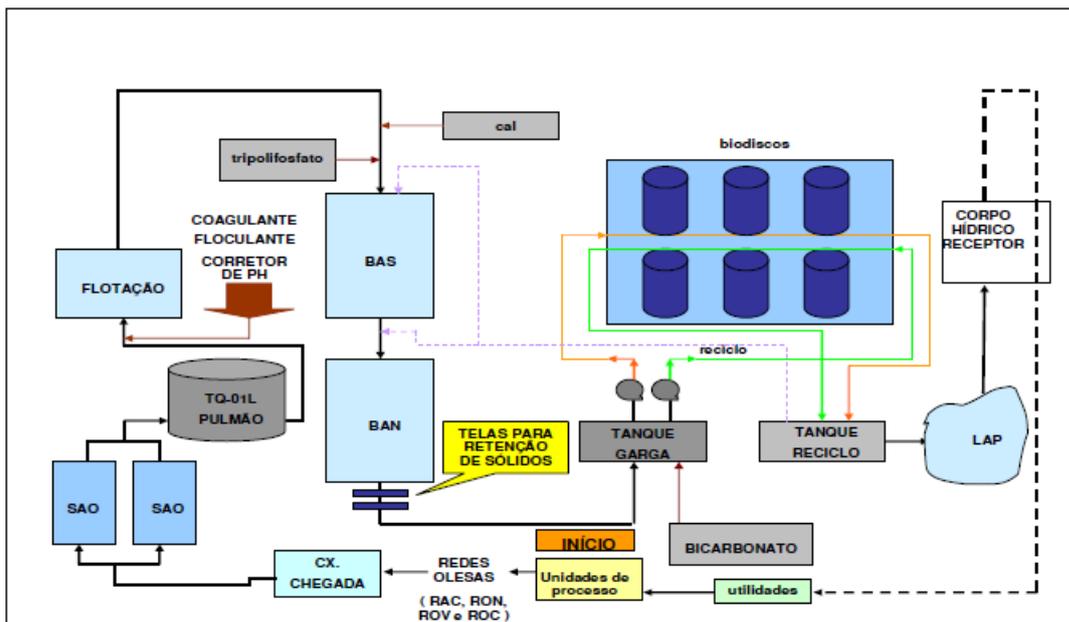


FIGURA 6.3: Fluxograma da ETDI da REGAP.

FONTE: PETROBRAS, 2008.

7 METODOLOGIA

O estudo experimental teve como objetivo a avaliação da capacidade de remoção de fenol de solução sintética de variadas concentrações e de efluente líquido, denominado água de processo, após a passagem pela primeira etapa de tratamento - caixa separadora de água e óleo (vide item 6, p. 58), proveniente da operação de refino de petróleo da Refinaria Gabriel Passos (Betim/MG), utilizando-se o Carvão Ativado (CA) produzido a partir do endocarpo do coco de dendê.

O carvão ativado utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Carbonmar Comércio e Serviços de Carvão Ativado Ltda., localizada no município de Simões Filho (Bahia). Segundo dados do fabricante, ele foi produzido a partir da ativação física das cascas do coco de dendê, via oxidação em fornos a altas temperaturas, próximas de 1000°C, na presença de vapor. A faixa granulométrica escolhida para se trabalhar em todos os experimentos foi a de -6# (3,36 mm) +10# (1,70 mm), isto por se tratar de uma faixa muito utilizada nos sistemas de tratamento de efluentes. Ressalta-se que essa granulometria não corresponde a grãos muito grandes – que podem levar à formação de interstícios dentro de colunas, os quais, por sua vez, permitem a passagem livre do efluente – e nem a grãos muito pequenos, que, em geral, provocam o fácil entupimento de colunas de adsorção.

O trabalho realizado pode ser dividido nas seguintes etapas:

- caracterização prévia do carvão ativado comercial produzido a partir do endocarpo do coco de dendê;
- definição de condições das variáveis de influência no processo de adsorção para o sistema em estudo;
- ensaios de bancada usando o CA e a solução sintética de fenol, para se avaliar a capacidade e condições favoráveis à adsorção, para definição das condições de estudo, para os ensaios com o efluente;
- ensaios de bancada para avaliar a dessorção;

- ensaios em coluna para verificar a eficiência na remoção de fenol em fluxo contínuo e a dessorção do mesmo;
- ensaios com o efluente fornecido pela Refinaria Gabriel Passos (adsorção e dessorção).

7.1 Materiais Utilizados

Para se realizar os experimentos e ensaios de bancada, foram necessários os equipamentos e vidrarias abaixo relacionados:

- pH-metro digital (DIGIMED – modelo DME-CV1),
- Evaporador Rotativo (SOLAB – modelo SL 126),
- Incubadora Shaker (SOLAB – modelo SL 222),
- Agitador mecânico – Fisatom – modelo 713 D,
- Termômetro,
- Cronômetro Technos (modelo Cronus 1/100),
- Balança analítica (QUIMIS – modelo Q-500 L 210C),
- Balança de precisão (MARTE),
- Vidrarias de laboratório do tipo: erlenmeyers de 250 mL e 100 mL, béqueres, provetas, espátula, balões volumétricos de 50, 100, 500 e 1000 mL, funil de haste longa, pipetas graduada e volumétrica e vidro de relógio,
- Buretas 100 mL (JS) para montagem das colunas de adsorção.

Todos os reagentes foram utilizados, conforme fornecidos pelo fabricante. Foram eles:

- Fenol 99,9% m/m (SINTH),

- Hidróxido de Sódio PA (VETEC),
- Álcool Etílico PA 95% (% vol) (VETEC),
- Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM (MINÁLCOOL),
- Carbonato de Sódio anidro 99,5% m/m (VETEC),
- Bicarbonato de Sódio 99,7% m/m (VETEC),
- Fenolftaleína,
- Ácido Clorídrico 37% m/m (VETEC),
- Soluções tampão pH = 4 e pH = 7 (VETEC).

7.2 Metodologia Analítica

Para a determinação de fenol, foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região Ultravioleta –Visível (UV-Visível). O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de UV/Visível marca Varian– modelo Cary 50, cujos princípios se encontram descritos no Anexo A.

Utilizaram-se, ainda, duas técnicas instrumentais para se determinar as características do CA em estudo. Para se determinar a área superficial, o volume total de poros e o diâmetro médio de poros do CA, realizou-se o levantamento das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K, obtidas com a ajuda do equipamento *Quantachrome Corporation* modelo *NOVA – 2200*, que utiliza o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), realizado no Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Bioaplicações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. Para a determinação dos grupos funcionais da superfície do CA, utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier, tendo sido utilizado o equipamento modelo *Nicolet 6700* da Thermo Fisher SCIENTIFIC.

7.3 Metodologia Experimental – Ensaios de Bancada de Solução Sintética de Fenol

A partir do objetivo prévio de trabalho, foi realizada a caracterização do CA:

- determinação da área superficial específica pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET);
- determinação dos principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão, utilizando-se a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier;
- determinação do caráter ácido-base por titulação de Boehm.

Adicionalmente, foram avaliadas as influências das principais variáveis interferentes no processo de adsorção de fenol em bancada, a partir de uma solução sintética. Os parâmetros investigados foram: quantidade de CA no meio, pH, concentração inicial de fenol na fase líquida, tempo de contato e temperatura. Foi, ainda, determinado o ponto de carga zero (PCZ), obtidos os dados cinéticos, os dados termodinâmicos e as isotermas de equilíbrio e, também, avaliada a capacidade de recuperação de fenol do CA (dessorção).

7.3.1 Caracterização do CA

É apresentada, a seguir, a metodologia utilizada para a caracterização do CA. Ressalta-se que o carvão utilizado nos experimentos foi previamente lavado com água, para remoção de finos e seco em estufa à temperatura de 60 °C.

7.3.1.1 Determinação da Área Superficial Específica do CA

A análise da superfície do carvão foi determinada utilizando-se o método BET (Brunauer, Emmet e Teller), que é um dos métodos que permite determinar a área

superficial do sólido, o diâmetro médio e o volume total dos poros (GREGG, 1982). As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Nonoestruturados para Bioaplicações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN. O método consiste na adsorção física, pelo carvão, de um gás inerte, no caso N₂, em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do gás utilizado, no caso do nitrogênio 77 K (-196 °C), visto que seu ponto de ebulição é -195,8 °C, variando-se a pressão relativa (P/Po) aplicada. No caso em questão, as análises foram realizadas variando-se (P/Po) de 0,05 a 0,30.

7.3.1.2 Determinação dos Grupos Funcionais da Superfície do CA

A identificação dos principais grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado foi realizada, conforme mencionado anteriormente, por meio de análise por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras, na faixa de 4000 a 650cm⁻¹, foram obtidos em espectrômetro FTIR modelo Nicolet 6700 da Thermo Fisher SCIENTIFIC, no modo ATR, com 64 varreduras e resolução de 4cm⁻¹ (cristal Ge), no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais. Para tal, foi utilizado um grânulo de CA, que foi colocado no porta-amostra do equipamento (cristal de germânio) e dado início à varredura no FTIR.

7.3.1.3 Determinação do Caráter Ácido-Base do CA

A análise dos sítios ácidos e básicos da superfície do carvão permite a confirmação da concentração relativa dos principais grupos funcionais presentes na superfície da grande maioria dos carvões ativados: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, grupos básicos (carbonilas, pironas, cromenos, quinonas) (DABROWSKI, 2005).

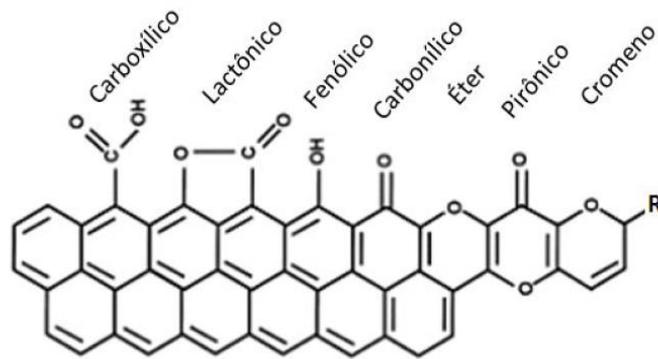


FIGURA 7.1: Principais grupos funcionais da superfície do CA.

FONTE: CRISPIM, 2009.

A determinação desses grupos baseia-se no Método de Titulação de Boehm (BOEHM, 1994), que consiste em deixar o carvão ativado em contato com soluções de NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ e HCl, pois cada qual reage com um ou mais grupos presentes na estrutura superficial do CA, os quais são respectivamente: ácidos carboxílicos; ácidos carboxílicos e lactonas; ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis; grupos básicos. Para as determinações, as três primeiras soluções são tituladas com HCl 0,1 mol/L e a última com NaOH 0,1 mol/L. Ressalta-se que, com relação aos grupos básicos, com a titulação de Boehm, não foi possível a identificação das espécies presentes e suas concentrações, mas apenas uma concentração total desses grupos sem discriminá-los. Na FIGURA 7.1, são mostrados os principais grupos funcionais em um carvão ativado (CRISPIM, 2009).

O procedimento desse método consistiu em preparar, separadamente, soluções 0,05 mol/L de hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO₃), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e ácido clorídrico (HCl). Em seguida, alíquotas de 100 mL de cada uma dessas soluções foram colocadas em contato com cerca de 0,2500 e de 0,5000g de CA, em erlenmeyers de 250 mL, sob agitação de 150 rpm, em *shaker*, à temperatura ambiente, por 24 horas. Para cada amostra de solução, realizou-se o branco deixando alíquotas de 100 mL de cada solução, sob agitação, nas mesmas condições descritas acima, sem o acréscimo do CA. Após as 24 horas, as amostras, exceto o branco, foram filtradas, usando-se papel de filtro qualitativo tarja preta

(filtragem rápida). Alíquotas foram tomadas e tituladas com NaOH e HCl 0,1 mol/L, previamente, padronizados.

Para a titulação de cada amostra do ensaio de Boehm, foi seguido o procedimento apresentado a seguir:

- ✓ Pipetaram-se 25 mL de cada uma das soluções (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃), inclusive o branco de cada solução, adicionando-se 2 gotas do indicador fenolftaleína a elas, e titulando, em seguida, com HCl 0,1 mol/L padronizado com solução de Na₂CO₃ 0,1 mol/L. O procedimento foi realizado em triplicata para cada solução. Para o ensaio com HCl, pipetaram-se 25 mL de amostra, inclusive o branco, adicionando-se 2 gotas do indicador fenolftaleína e titulando, em seguida, com NaOH 0,1 mol/L com HCl padronizado. Da mesma forma, esse ensaio foi feito em triplicata.

7.3.2 Influência da Massa Utilizada de CA para Diferentes Concentrações Iniciais de Fenol na Fase Líquida

Os ensaios de influência da variação na massa de CA foram realizados tomando-se alíquotas de 50 mL de soluções de 0,266, 0,531, 0,797 e 1,063 mol/L de fenol e transferindo-as para diferentes erlenmeyers de 250 mL. Em seguida, acrescentava-se, em cada solução, uma quantidade de CA variando entre 0 e 5,0000g. O pH inicial da solução foi de 6,25 (pH de uma solução sintética de fenol). Cada erlenmeyer com a amostra foi vedado com papel alumínio e deixado sob agitação de 150 rpm, no *shaker*, em temperatura ambiente, durante 24 horas e, por fim, filtrada em papel de filtro qualitativo tarja preta (filtragem rápida). As amostras foram, então, levadas para determinação da concentração final de fenol em um espectrofotômetro de absorção molecular na região UV/Vis, a 270 nm. Foram colocadas, em outros quatro erlenmeyers, alíquotas idênticas de soluções de fenol, nas quais não foi feita a adição de CA, de modo a servir de “branco”, avaliando-se se houve ou não alguma degradação do fenol na ausência do carvão e em virtude da agitação, calculando-se a porcentagem dessa degradação, durante o período de agitação.

7.3.3 Influência do pH na adsorção de fenol

A influência do pH do meio, na adsorção de fenol pelo CA, foi avaliada a partir da transferência de alíquotas de 50 mL de solução de fenol nas concentrações de 0,531 e 1,063 mol/L para diferentes erlenmeyers de 250 mL. O pH de cada amostra foi ajustado na faixa de 2,0-13,0 \pm 0,05, em intervalos de uma unidade de pH, usando soluções de NaOH e HCl 0,1 M. Em cada erlenmeyer, foram acrescentados cerca de 0,5000g de CA, sendo a amostra vedada com papel alumínio sendo, em seguida, deixada, sob agitação de 150 rpm, por 24 horas, no *shaker*, à temperatura ambiente. Cada uma das amostras foi, então, filtrada em papel de filtro qualitativo de tarja preta (filtragem rápida). As amostras filtradas foram levadas para leitura no espectrofotômetro de absorção molecular na região UV-VIS (Varian modelo Cary 50), a 270 nm.

7.3.4 Ponto de Carga Zero

O potencial de carga zero do CA foi determinado tomando-se alíquotas de 50 mL de solução de fenol de concentração 0,213 e 1,063 mol/L e transferindo-as para erlenmeyers de 250 mL, onde o pH de cada uma foi ajustado na faixa de 2,0-13,0 \pm 0,05, em intervalo de uma unidade de pH. Adicionaram-se, em cada erlenmeyer, cerca de 0,5000 g de CA. As amostras foram deixadas sob agitação a 150 rpm, no “*shaker*”, à temperatura ambiente, por 24 horas. Ao final, o pH das amostras foi novamente avaliado para se determinar o pH do ponto de carga zero do carvão.

7.3.5 Influência da Concentração de Fenol na Fase Líquida

Os ensaios para se avaliar a influência da variação de fenol presente no meio foram realizados a partir do preparo de 50 mL de solução de fenol nas respectivas concentrações: 0,053; 0,106; 0,213; 0,266; 0,319; 0,425; 0,531; 0,638; 0,744; 0,850; 0,956 e 1,063 mol/L. Estas soluções foram transferidas, separadamente, para

erlenmeyers de 100 mL, onde foram adicionados cerca de 0,5000g de CA em cada um deles. A mistura foi deixada sob agitação por 7 horas a 150 rpm, no “shaker”, sendo, em seguida, filtrada em papel de filtro qualitativo tarja preta (filtração rápida). A determinação final de fenol foi realizada via espectrofotômetro de UV-VIS (Varian modelo Cary 50) a 270 nm. Foi colocada em um erlenmeyer 50 mL de água (0% mol/L de fenol), aos quais foram adicionados 0,5000g de CA (“branco”), com o intuito de se avaliar se o CA interfere no meio sem a presença de fenol.

7.3.6 Tempo de Contato - Cinética

A cinética de adsorção foi avaliada a partir de ensaios em que foram preparadas soluções de fenol nas concentrações de 0,266; 0,531; 0,797 e 1,063 mol/L. Para cada uma delas, foram transferidos 200 mL de cada solução para erlenmeyers de 250 mL, acrescentando, em cada amostra, cerca de 0,5000g de CA. Outras quatro soluções com as mesmas concentrações anteriormente mencionadas, foram preparadas, sem adição de CA, como “branco”, para avaliar possíveis interferentes do meio, durante o tempo do ensaio. As amostras foram deixadas sob agitação no “shaker”, em rotação de 150 rpm, à temperatura ambiente. Alíquotas de 15 mL foram retiradas, em tempos variados, durante um período total de 24 horas. As amostras coletadas foram levadas para determinação de fenol em espectrofotômetro de UV-VIS (Varian modelo Cary 50), a 270 nm.

7.3.7 Influência da Temperatura

A influência da variação de temperatura foi analisada a partir do preparo de soluções de fenol nas concentrações de 0,266; 0,531; 0,797 e 1,063 mol/L. Alíquotas de 100 mL de cada solução foram deixadas sob agitação mecânica, a 150 rpm, utilizando-se agitação mecânica, com cerca de 0,5000g de CA, vedadas com papel alumínio, durante 7 horas de ensaio em banho-maria, no evaporador rotativo, em temperaturas variadas de 26, 30, 40 e 50 ± 2 °C, respectivamente. Após esse período, as amostras

foram filtradas em papel de filtro qualitativo tarja preta (filtragem rápida) e levadas para análise em espectrofotômetro de UV-VIS (Varian modelo Cary 50) a 270 nm.

A partir dos experimentos de temperatura é que foram obtidos os parâmetros para análise das isotermas de adsorção para acompanhamento da viabilidade de uso do CA para a adsorção de fenol em estudo.

7.3.8 Dessorção

Com o objetivo de analisar a recuperação do fenol adsorvido no CA e tendo como base, primeiramente, as referências bibliográficas citadas no capítulo 5, foram realizados ensaios com soluções de NaOH 0,1 mol/L, álcool etílico PA 95%, álcool etílico PA diluído – 70%, álcool etílico comercial 92,8° INPM e água quente. Para tal, preparou-se uma solução de fenol de concentração de 1,063 mol/L, colocando-se um volume de 50 mL em um erlenmeyer, sob agitação a 150 rpm, em *shaker*, com cerca de 5,0000g de CA, durante 7 horas (etapa de adsorção). Os ensaios foram realizados em triplicata. Após esse tempo, a solução foi filtrada e o carvão foi deixado escorrer no papel de filtro até se verificar um aspecto de *secura*. A partir de então, pesou-se cerca de 1,0000g de CA impregnado, que foi transferido para um erlenmeyer de 100 mL. Isto foi feito para 5 erlenmeyers no total. A cada um deles foram adicionados, respectivamente, 50 mL de soluções de NaOH 1,0 M, álcool etílico PA 95%, álcool etílico PA diluído – 70%, álcool etílico comercial 92,8° INPM e água quente. Os erlenmeyers foram colocados em “shakers” por 24 h, sob agitação de 150 rpm, exceto no caso da utilização de água quente, em que foi utilizado o banho-maria. Esses ensaios foram realizados em triplicata. Completadas as 24 horas, as amostras foram filtradas novamente, e levadas para leitura no espectrofotômetro de UV-Vis (Varian modelo Cary 50) a 287 nm para detecção da formação de fenolato, em virtude da adição de NaOH, 273, para detecção de fenol em álcool, e 270 para detecção de fenol com água quente.

7.4 Ensaios em Coluna

Para se avaliar a eficiência de adsorção em fluxo contínuo, foram realizados ensaios com soluções de fenol através de uma coluna preparada em bureta (Marca JS) de 100 mL. Preencheu-se a coluna até uma altura de 20 cm, que equivale a uma massa de CA de aproximadamente 23 g, passando por ela, soluções de fenol com concentrações e vazões distintas. Após a passagem pela coluna, alíquotas da solução foram coletadas em tempos variados para se acompanhar a cinética de adsorção em coluna e as demais variáveis de influência no processo. As concentrações de fenol das amostras foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis a 270 nm. Após a passagem de fenol pela coluna, estudou-se a dessorção com álcool etílico comercial 92,8°INPM, escolhido com base nos resultados do estudo de dessorção em bancada. As análises de fenol dessorvido foram feitas, coletando-se alíquotas, após o processo de dessorção com o álcool, e levando-as para um espectrofotômetro de UV-VIS (Varian modelo Cary 50) a 273nm.

O esquema da FIGURA 7.2 representa uma demonstração de como foi feito o experimento em coluna.

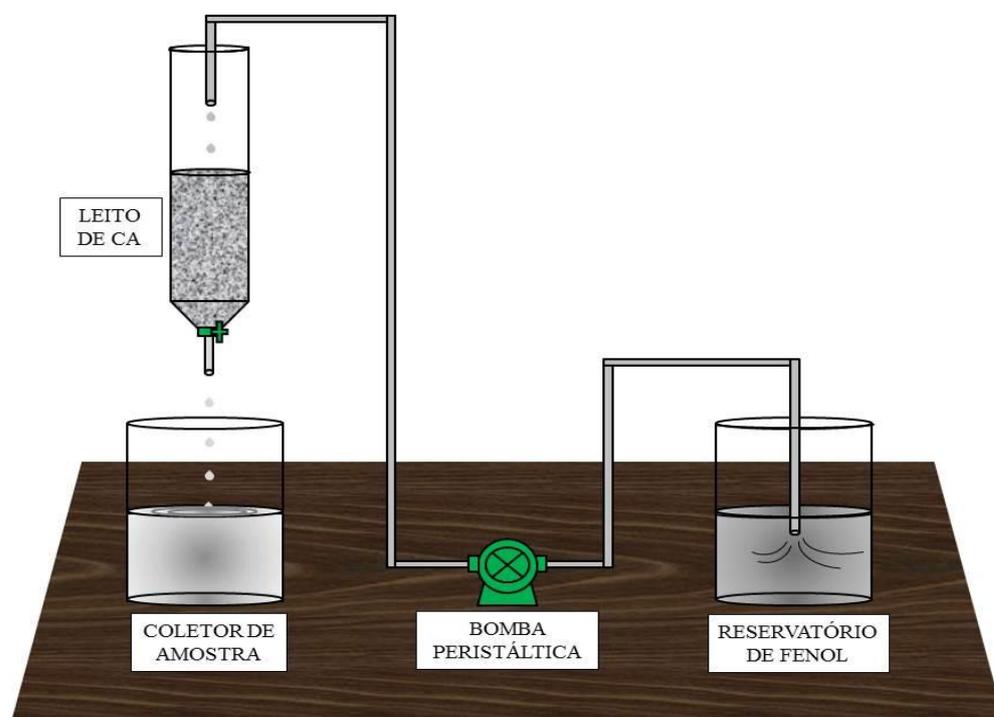


FIGURA 7.1: Esquema de montagem do experimento em coluna de CA

FONTE: Próprio autor.

Efluente

O efluente denominado água de processo da Refinaria Gabriel Passos foi coletado, após a passagem pela primeira etapa de tratamento – Caixa Separadora de Água e Óleo - da Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI, conforme pode ser visto no fluxograma da FIGURA 7.3.

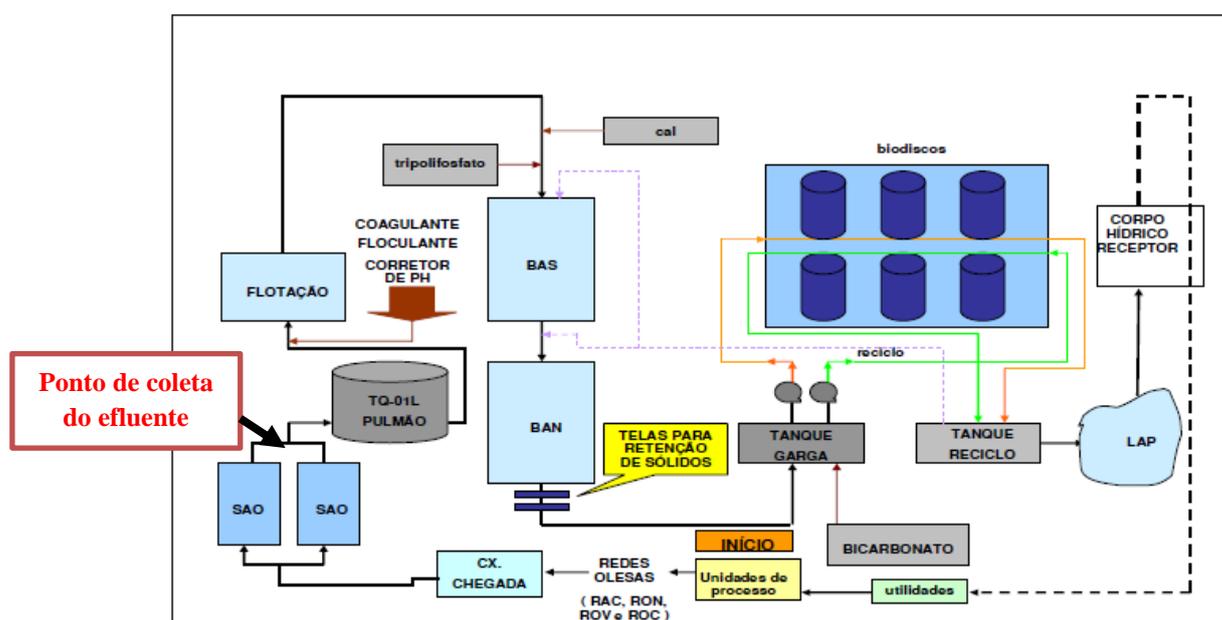


FIGURA 7.3: Ponto de coleta de efluente da Refinaria Gabriel Passos.

FONTE: Próprio autor.

A coleta do efluente foi realizada na REGAP, em bombonas plásticas de 20 litros, as quais foram transportadas até o Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da UFMG, em caixa de isopor, contendo gelo para melhor preservação da amostra. Alíquotas de amostra do efluente foram coletadas e encaminhadas para caracterização prévia com relação ao conteúdo de fenol e pH. Essas determinações foram feitas em triplicata. Foram encaminhados 4 litros de efluente para o laboratório GEOCHEMICAL TECHNOLOGY S/A para determinação de Sólidos Suspensos, Sólidos Dissolvidos e Demanda Química de

Oxigênio – DQO, e uma amostra de 1 litro foi encaminhada para o Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química da UFMG, para determinação do teor dos seguintes elementos: Ni, Cd, Pb, Co, Cu, Zn, Cr, Al, Fe, por meio de Espectrofotometria de Absorção Atômica, equipamento GBC, – modelo Avanta PM.

Após a separação das amostras para caracterização, o efluente foi filtrado a vácuo, utilizando-se papel de filtro tarja preta (filtragem rápida), para eliminar sólidos suspensos, que pudessem prejudicar os experimentos. O efluente foi, então, armazenado em geladeira a - 4°C, para preservação.

As quantificações analíticas foram realizadas no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros por espectrofotometria de absorção molecular na região de Ultravioleta – Visível (UV-Vis.) (Varian modelo Cary 50), a 270 nm.

Em seguida, realizaram-se, em escala de bancada, os ensaios de variação da massa de CA, ensaios cinéticos e de dessorção, separadamente, fazendo-se todas as leituras de determinação no espectrofotômetro de UV-Vis a 270 nm, 273 nm e a 287 nm.

Para a determinação da quantidade de massa de carvão, foram colocadas em contato quantidades variadas de CA (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40g \pm 0,0001g), com um volume de 150 mL de efluente, cuja concentração de fenol foi determinada previamente (0,574 mol/L), sob agitação com *shaker*, a 130 rpm, por 24 horas. Cada amostra foi, então, filtrada com papel de filtro qualitativo tarja preta (filtragem rápida) e analisada no espectrofotômetro de UV-Vis a 270 nm (fenol em solução aquosa).

O ensaio de dessorção foi realizado deixando-se cerca de 1,0000g de carvão impregnado de efluente do ensaio anterior de variação de massa de CA - amostra com 10g de CA, com 50 mL de três diferentes soluções, separadamente (água quente a 80°C, álcool etílico comercial 92,8° INPM e NaOH 0,1 mol/L, sob agitação em *shaker* a 150 rpm por 24 horas, seguida de filtração com papel de filtro qualitativo tarja preta (filtragem rápida) e análise em espectrofotômetro de UV-Vis a 270, 273 e a 287 nm, respectivamente. Apenas o ensaio com água quente foi realizado em

banho-maria em vez de se usar o *shaker*. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

O ensaio de cinética com o efluente foi realizado deixando-se cerca de 2,0000g de carvão com 200 mL de efluente (0,570 mol/L), por 24 horas, sob agitação em *shaker*, a 150 rpm, retirando-se alíquotas de 15mL em tempos variados. Cada alíquota foi filtrada com papel de filtro qualitativo tarja preta (filtragem rápida) e analisada por espectrofotometria de UV-Vis a 270 nm.

Os ensaios em coluna com o efluente foram realizados da mesma forma que para as soluções sintéticas, utilizando-se bureta de 100 mL (marca JS). Nesse caso, avaliou-se apenas a influência da variação da vazão de solução de fenol, já que o efluente apresentava concentração fixa desse soluto. Após a passagem pela coluna, foi realizada a dessorção da coluna com álcool etílico comercial 92,8° INPM (MINÁLCOOL). As análises das alíquotas obtidas também foram feitas em espectrofotômetro UV-VIS (Varian modelo Cary 50) a 270 e 273nm, respectivamente.

A FIGURA 7.4 uma representação de como foi realizado o experimento em coluna com o efluente da refinaria.

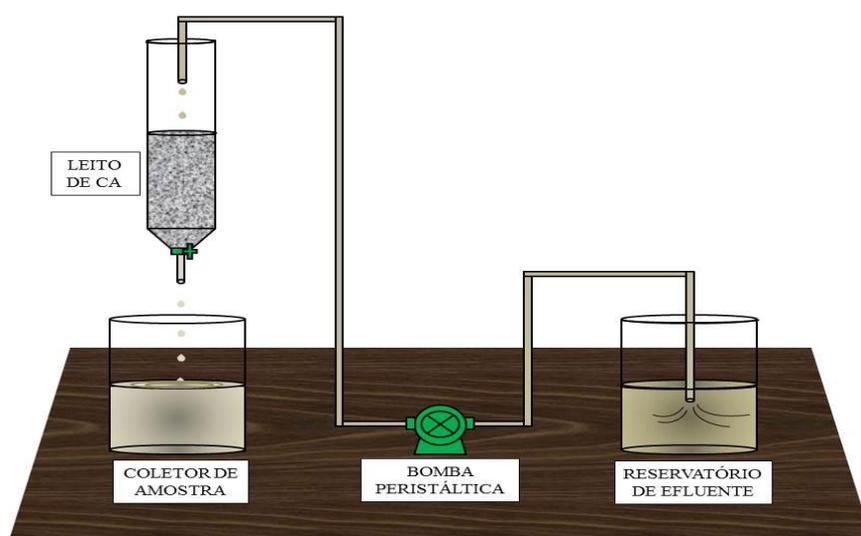


FIGURA 7.4: Esquema da montagem do experimento em coluna com o efluente.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do trabalho. O foco dos experimentos foi, inicialmente, caracterizar o Carvão Ativado (CA) de casca de coco de dendê, para auxiliar no entendimento de seu comportamento no processo de adsorção. Em seguida, foram avaliadas as principais variáveis interferentes no processo de adsorção (massa de CA utilizada, pH, concentração de fenol na fase líquida, tempo de contato e temperatura) e feito um levantamento de dados cinéticos e termodinâmicos, incluindo as isotermas de equilíbrio. Adicionalmente, foi avaliada a capacidade de regeneração do CA, bem como a adsorção de fenol em coluna de fluxo contínuo e a aplicabilidade do método a um efluente industrial da Refinaria Gabriel Passos/Betim-MG.

8.1 Caracterização do CA

O CA foi caracterizado, previamente, para se determinar a sua área superficial específica, grupos funcionais presentes em sua superfície e caráter ácido-base da amostra.

8.1.1 Determinação da Área Superficial Específica do CA

O laudo de análise da superfície específica do carvão foi determinado pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller), que permite determinar também o diâmetro médio e o volume total dos poros (GREGG, 1982). O método consiste na adsorção física de um gás inerte, no caso N₂, por um sólido adsorvente (neste trabalho, o carvão ativado de casca de coco de dendê da Carbonmar Comércio e Serviços de Carvão Ativado Ltda.), em temperaturas próximas ao ponto de ebulição do gás utilizado, no caso do nitrogênio 77 K (-196 °C), visto que seu ponto de ebulição é -195,8 °C. A EQUAÇÃO (7.1), conhecida como a Equação de BET, mostrada a seguir, representa a forma mais conveniente para a aplicação de dados experimentais.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c \cdot V_m} + \left(\frac{c-1}{c \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \right) \quad (8.1)$$

Nessa equação, tem-se:

P → pressão de equilíbrio do gás (no caso, N_2) no sistema gás sólido (mm Hg);

P_0 → pressão de vapor do gás (N_2), à temperatura do sistema, ou seja, temperatura da isoterma, no caso 77 K (mm Hg);

V → volume total de gás adsorvido no sólido nas condições normais de temperatura e pressão - CNTP (cm^3);

V_m → volume correspondente à monocamada de gás adsorvido na superfície do sólido nas CNTP (cm^3);

c → constante adimensional positiva, que depende do sistema sólido-gás considerado.

$$c = e^{\left(\frac{H_1 - H_2}{RT} \right)} \quad (8.2)$$

Na EQUAÇÃO (8.2), tem-se:

H_1 → entalpia de formação da primeira camada (J/mol),

H_2 → calor de condensação do gás (J/mol),

R → constante dos gases, igual a 8,314 J/(mol.K).

A EQUAÇÃO (8.1) representa uma reta do tipo $y = ax + b$, em que a ordenada é representada por $P/(V(P_0 - P))$ e a abscissa é a pressão relativa P/P_0 . O coeficiente angular é $(c-1)/(cV_m)$ e o coeficiente linear é $1/(cV_m)$. Portanto, $V_m = 1/(a+b)$ e $c = (b/a) + 1$. Variando-se a pressão relativa P/P_0 , varia-se V e, com isso, constrói-se o gráfico de $P/(V(P_0 - P))$ versus P/P_0 . A pressão relativa (P/P_0), utilizada nos

ensaios, deve estar, em geral, entre 0,05 e 0,3, faixa em que o modelo BET é válido, a EQUAÇÃO (8.1), equação linearizada, representa bem os dados experimentais (SCHMAL, 2011). Ressalte-se que o modelo BET será válido, se os dados apresentarem uma isoterma do tipo II e puderem ser representados pela EQUAÇÃO (8.1). Dessa forma, determina-se a reta e, com isso, o valor de V_m , e, a partir da equação dos gases ideais, obtém-se o número de moléculas adsorvidas necessárias à formação de uma monocamada (n).

$$n = V_m \cdot \frac{N_A}{V_M} \quad (8.3)$$

Na EQUAÇÃO (8.3), tem-se:

N_A → Número de Avogadro;

V_M → Volume molar nas CNTP (cm^3/mol).

Considerando-se que a capacidade de adsorção do adsorbato em uma monocamada do sólido é a quantidade de adsorbato que pode ser acomodado em uma única camada molecular – monocamada – da superfície de uma unidade de massa (1g) de sólido (GREGG *et al.*, 1982), tem-se que a área superficial específica A (m^2/g) é definida pela EQUAÇÃO (8.4):

$$A = N_m \cdot A_m \cdot N_A \quad (8.4)$$

Nessa equação, tem-se:

A_m → área média ocupada por molécula de adsorbato na monocamada completa ($\text{m}^2/\text{molécula}$);

N_A → número de Avogadro (moléculas/mol);

N_m → mols de adsorbato por grama de adsorvente em uma monocamada (mols/g).

Pelas análises realizadas de BET, realizadas no Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Bioaplicações do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, a partir de uma atmosfera de N₂ a 77K e pressão relativa (**P/P₀**) variando de 0,05 a 0,30, foram obtidos os resultados apresentados na TABELA 8.1 para a área superficial específica, o diâmetro médio e o volume total de poros para o CA em estudo.

TABELA 8.1: Resultados da análise de BET

Parâmetros	Resultados
Massa de Carvão (g)	0,0314
Área Superficial Específica (m ² /g)	503,48
Volume Total de Poros (cm ³ /g)	0,2696
Diâmetro Médio de Poros (Å)	21.561

O gráfico obtido para o volume adsorvido de N₂ por grama de carvão (cm³/g) em função da variação da pressão relativa (**P/P₀**) de 0 a 1,0 (FIGURA 8.1) indica uma isoterma do Tipo I, característica de sólidos com microporosidade (microporos < 2nm) e morfologia podendo ser considerada como não definida, típica de zeólitas e carvões ativados (vide isotermas de BET (FIGURA 4.3)).

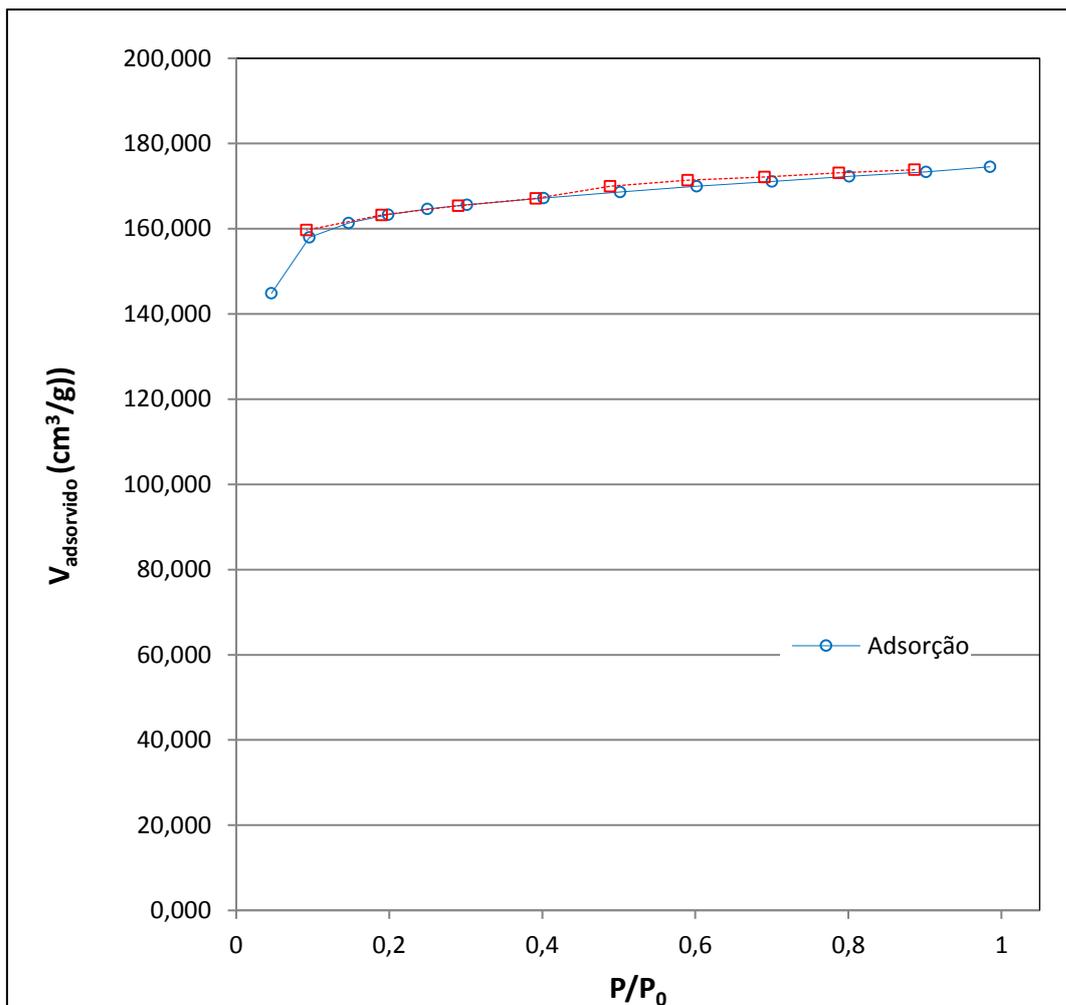


FIGURA 8.1: Isoterma de adsorção e dessorção de N₂.

Ao analisar a curva de adsorção/dessorção (FIGURA 8.1), verifica-se uma possibilidade de formação de um *loop* de histerese na curva. Não se pode afirmar que realmente é histerese, devido ao fato de não se conhecer a faixa de erro aceitável pelo equipamento em que foram realizadas as análises. Contudo, Gregg *et al.* (1982) mencionam que, no caso de ocorrência de *loop* de histerese na curva de adsorção/dessorção, a isoterma poderá ser do Tipo IV, indicando a presença de mesoporos associados a microporos.

Gregg *et al.* (1982) e Schmal (2011) afirmam que, para isotermas do Tipo I, o modelo BET não é o mais ideal, pois esse modelo representa fisissorção em múltiplas camadas sobre superfícies planas (geralmente não porosas), aplicável de forma mais correta para isotermas do Tipo II.

Para se avaliar se o método BET é aplicável ou não para o CA em questão, foi construído um gráfico de $(1/\{W[(P_0/P) - 1]\})$ versus (P/P_0) , utilizando-se os dados obtidos nas análises de BET, conforme mostrado na FIGURA 8.2. O termo W expresso no laudo de BET é considerado como sendo a massa de N_2 adsorvida por grama de adsorvente.

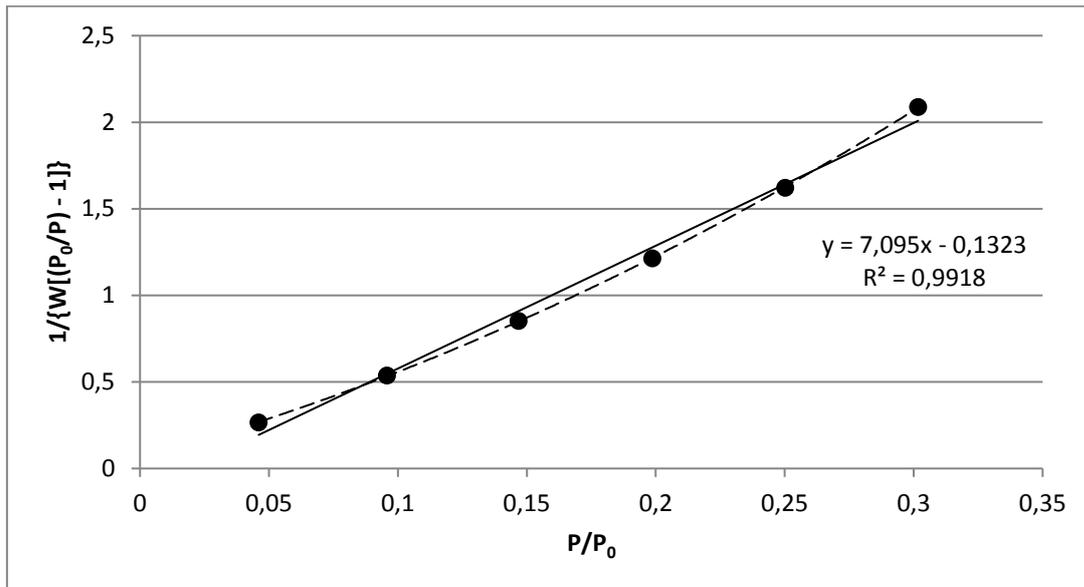


FIGURA 8.2: Gráfico dos dados pelo modelo BET.

A linearização dos dados, no intervalo de $0,05 < P/P_0 < 0,30$, na FIGURA 8.2, mostra um coeficiente de correlação, R^2 , alto e igual a 0,9918, no entanto, a curva não possui um caráter totalmente linear, apresentando um desvio com formato côncavo no intervalo analisado. Além disso, tem-se que a mesma linearização leva à obtenção de um coeficiente linear negativo (igual a -0,1323), que não apresenta significado físico para o sistema. Os dados obtidos pela linearização apresentada se encontram na TABELA 8.2.

O parâmetro W (massa de adsorbato/massa de adsorvente), obtido na análise de BET, pode ser expresso como W_m (mols de adsorbato/g de adsorvente) ou V_m (volume da monocamada expressa em volume do gás nas CNTP) /grama de adsorvente), conforme utilizado mais à frente.

TABELA 8.2: Parâmetros obtidos do método BET.

Parâmetros	Resultados
Inclinação	7,095
Intercepto	-0,1323
W (g adsorbato/g adsorvente)	0,1436
c (constante)	-52,628
Área Superficial Específica (m ² /g)	500,24

Essas considerações a respeito do modelo BET faz com que seja necessário avaliar outros métodos que permitam calcular a área superficial específica para isotermas do Tipo I.

Considerando, portanto, isotermas do Tipo I para pressões relativas muito baixas, tem-se o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) que leva em consideração que a adsorção envolve o preenchimento do volume dos microporos sem a formação de várias camadas nas paredes dos poros (PROENÇA, 2011).

A equação para o modelo de D-R, para isotermas do Tipo I, pode ser deduzida da seguinte forma:

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \right] \quad (8.5)$$

Ou, então, na forma linearizada,

$$\text{Log } W = \text{log } W_0 - \left[B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \frac{P_0}{P} \right] \quad (8.6)$$

B pode ser expresso como:

$$B = 2,303 \left(\frac{R}{E_0} \right)^2 \quad (8.7)$$

Nessas equações, tem-se:

W → quantidade adsorvida de nitrogênio, expressa em termos de massa, volume ou mol de gás;

W_0 → massa, volume ou mol dos microporos em uma monocamada;

B → constante que independe da temperatura;

β → coeficiente de afinidade (igual a 0,33 para N_2).

E_0 → energia característica.

A representação gráfica de **$\log W$ versus $\log^2 (P/P_0)$** traduz a equação D-R em uma reta, cujo coeficiente linear é **$\log W_0$** e inclinação é **$- B (T/\beta)^2$** . Essa representação gráfica apenas é linear para valores de pressão relativa baixos, verificando-se desvios da linearidade à medida que se aumenta o valor da pressão relativa, para sólidos que não apresentam exclusivamente microporosos (PROENÇA, 2011). Na FIGURA 8.3, é mostrado o gráfico de **$\log W_m$ versus $\log^2 (P/P_0)$** .

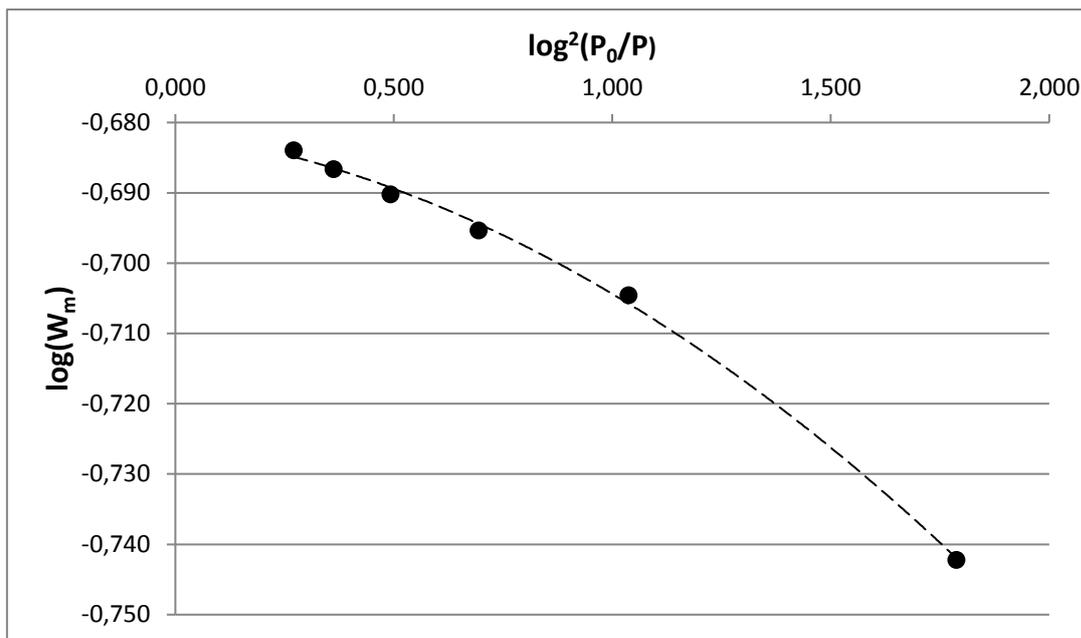


FIGURA 8.3: Gráfico dos dados do modelo de D-R, considerando todo o intervalo de $0,05 < P_0/P < 0,3$.

Pela FIGURA 8.3, observa-se que a curva obtida não apresenta linearidade. No entanto, segundo Proença (2011), para valores baixos de P/P_0 , observa-se um desvio da linearidade, característico do material não ser exclusivamente microporoso, que, com o aumento de P/P_0 , vai se reduzindo. Daí, excluindo-se apenas o último ponto da curva mostrada na FIGURA 8.3, ou seja, o dado correspondente a P/P_0 igual a 0,05, os dados se linearizam gerando o gráfico apresentado na FIGURA 8.4.

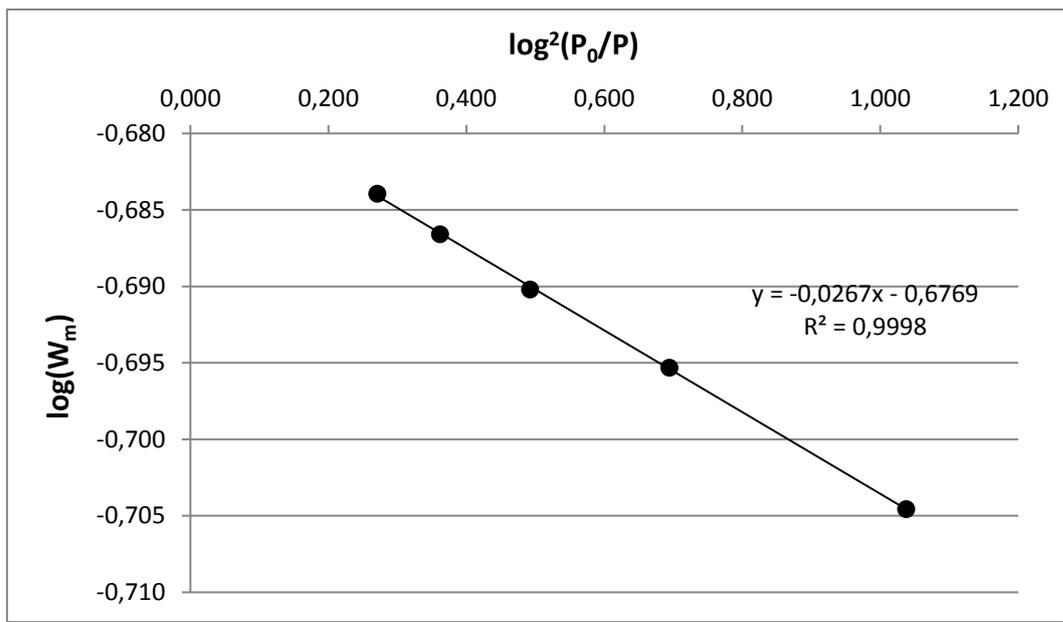


FIGURA 8.4: Gráfico dos dados do modelo de D-R, considerando o intervalo de $0,1 < P_0/P < 0,3$.

A partir do gráfico da FIGURA 8.4, foram obtidos os dados apresentados na TABELA 8.3.

TABELA 8.3: Parâmetros obtidos do modelo de D-R, considerando o intervalo de $0,1 < P_0/P < 0,3$.

Parâmetro	Resultados
Inclinação	-0,0267
Intercepto	-0,6769
W_m (mols de adsorbato/g adsorvente)	0,2105
Área Superficial Específica (m^2/g)	733,00

Observa-se (vide TABELA 8.3) que a área superficial específica recalculada pelo método D-R é da ordem de $733,00 \text{ m}^2/g$, resultado este semelhante ao encontrado por

Schmal (2011), ao analisar carvões tratados termicamente pelo modelo de D-R (747,00 m²/g). Esse resultado é maior que o encontrado pelo método BET (503,48 m²/g) e próximo à faixa indicada pelo fabricante 850 - 1000 m²/g (vide TABELA 8.4).

Segundo Schmal (2011), a diferença entre o resultado do método de BET para o modelo de D-R pode ser claramente entendida pelo fato da equação de D-R levar em consideração uma faixa de porosidade que a equação de BET “não enxerga”, gerando, assim, erros consideráveis para sistemas muito microporosos e resultados muito menores.

Em face de toda a análise apresentada, não se pode, portanto, utilizar os dados de área superficial específica, volume total de poros e diâmetro médio dos poros, contidos no relatório da análise de BET realizada e apresentados na TABELA 8.1.

TABELA 8.4: Parâmetros para o modelo de D-R

	BET	D-R	Fabricante
Área Superficial Específica (m ² /g)	503,48	733,00	850 – 1000

8.1.2 Determinação dos Grupos Funcionais da Superfície do CA

Na FIGURA 8.5, é mostrado o espectro FTIR obtido para o carvão utilizado neste trabalho. Na TABELA 8.5, é feita a atribuição de bandas do espectro FTIR obtido.

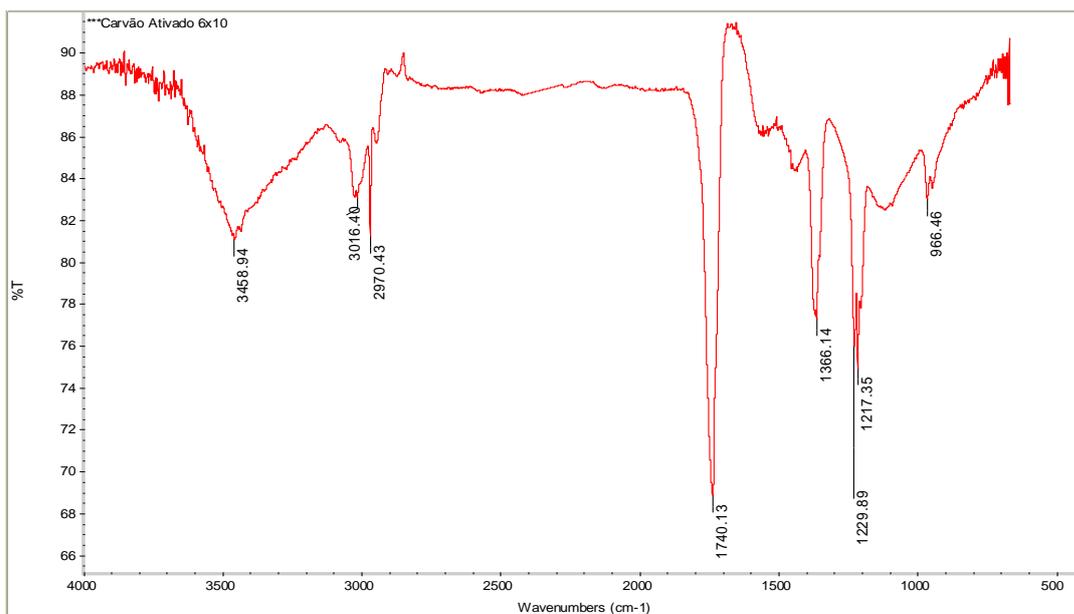


FIGURA 8.5: Espectro de FTIR do CA utilizado.

FONTE: Dados da pesquisa

TABELA 8.5: Atribuição de bandas do espectro FTIR do carvão ativado utilizado.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional
3459	Deformação axial da ligação O-H
3016	Estiramento da ligação C-H
2970	Estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H
1740	Estiramento de carbonila (ligação C=O)
1590	Estiramento da ligação C=O ou estiramento da ligação C=O associado a estiramento da ligação C=C
1450	Estiramento da ligação C-O ou deformação da ligação O-H
1366	Estiramento axial da ligação C-O e deformação angular da ligação O-H, relativos à ligação C-O-H
1230	Deformação axial da ligação simples C-O
1217	Deformação axial da ligação simples C-O
1140	Deformação axial da ligação C-O (“ombro”)
966	Deformação C-H fora do plano

Pelo espectro obtido, foi possível destacar algumas bandas que podem ser consideradas tipicamente presentes na estrutura química de carvões ativados. Em

3459 cm^{-1} , foi obtida uma banda de absorção típica de deformação axial da ligação O-H, que normalmente está associada à presença de ligação de hidrogênio. Segundo Guillarducci *et al.* (2006), esta pode ser atribuída à presença de grupos OH de fenóis ou de grupos carboxílicos no CA, mas, nesse último caso, deveria ter sido observada uma forte absorção que se estenderia até 2500 cm^{-1} , o que não ocorreu. Ao contrário, foi observada uma forte absorção que se estendeu apenas até 3150 cm^{-1} , aproximadamente. Solomons (1996) afirma que a absorção no intervalo de 3550 a 3200 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de fenóis ou álcoois (ligação de hidrogênio). Segundo Khenniche *et al.* (2010), as bandas de absorção observadas entre 3600 e 3100 cm^{-1} correspondem à vibração de hidroxilas fixadas na superfície do CA e à água quimissorvida no carvão. Como o CA, antes de ser caracterizado, foi lavado com água, para retirada de finos, e secado, há a possibilidade da absorção observada referir-se, também, à água quimissorvida no carvão. Com base, portanto, na literatura revisada (GUILARDUCCI *et al.* (2006), KHENNICHE *et al.* (2010)), em que a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por Transformada de Fourier é utilizada para a caracterização de carvões ativados, acredita-se que a banda pode ser atribuída de fenóis e da água.

A ocorrência de absorção de 3095 a 3010 cm^{-1} , no caso em questão em 3016 cm^{-1} , corresponde ao estiramento da ligação C-H em alcenos (SKOOG *et al.* (2002), SOLOMONS (1996)).

Guillarducci *et al.* (2006) afirmam que absorções localizadas na região de 2960 até 2845 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas e metilenos. Portanto, a forte absorção em 2970 cm^{-1} foi atribuída a estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H desses grupos.

Foi observada, também, uma absorção muito forte em 1740 cm^{-1} , que é característica de estiramento de carbonila (C=O), a qual, juntamente com uma deformação axial da ligação C-O, que normalmente aparece como um “ombro” em número de onda menor, (vide, na FIGURA 8.2, um ombro em 1140 cm^{-1}), podem sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ -lactonas ligados a grupos aromáticos. Mas, no caso de ácidos carboxílicos, a banda de carbonila é mais intensa. Dessa forma, devido à alta intensidade da banda em 1740 cm^{-1} , sugere-se a presença

de ácido carboxílico (GUILARDUCCI *et al.*, 2006). Também Silverstein *et al.* (1994) mencionam que as bandas correspondentes aos ácidos carboxílicos são mais intensas do que as bandas correspondentes às cetonas. Segundo Efremenko e Sheintuch (2006), a absorção em 1740 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O em lactonas e anidridos carboxílicos e a absorção em 1590 cm^{-1} deve-se ao estiramento da carbonila (C=O) em quinonas e grupos ceto-enólicos. Segundo Khenniche *et al.* (2010), a absorção observada em 1590 cm^{-1} refere-se ao estiramento de carbonila (C=O) em quinona e pode representar, também, uma estrutura γ -pirona com fortes vibrações, decorrentes de estiramentos C=O e C=C. Guillarducci *et al.* (2006) identificam essa banda como característica do estiramento da ligação C=C de grupos aromáticos. Já a absorção em 1450 cm^{-1} deve-se ao estiramento C-O ou à deformação O-H em ácidos carboxílicos (KHENNICHE *et al.*, 2010).

A absorção em 1366 cm^{-1} resulta das interações entre as vibrações decorrentes do estiramento axial da ligação C-O e da deformação angular da ligação O-H, relativos à ligação C-O-H. Essa absorção, normalmente, se dá na faixa de 1390 a 1000 cm^{-1} e, quando observada, confirma a presença de estruturas fenólicas (GUILARDUCCI *et al.*, 2006).

A ocorrência de absorção entre, aproximadamente, 1350 e 1000 cm^{-1} pode estar relacionada à existência de ligação simples C-O em ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e ésteres (KHENNICHE *et al.*, 2010). Segundo Silverstein *et al.* (1994), duas bandas provenientes da deformação axial da ligação C-O (1320 a 1210 cm^{-1}) e da deformação angular da ligação O-H (1440 a 1395 cm^{-1}) aparecem no espectro dos ácidos carboxílicos. Ambas envolvem alguma interação entre a deformação axial da ligação C-O e a deformação angular no plano de C-O-H. A banda mais intensa, próxima à faixa $1315 - 1280\text{ cm}^{-1}$, para os dímeros, é, geralmente, atribuída à deformação axial de C-O e, usualmente, aparece como um dublete no espectro. No espectro FTIR apresentado na FIGURA 8.2, aparecem essas duas bandas descritas por Silverstein *et al.* (1994), sendo a associada à ligação C-O mais intensa do que a atribuída à ligação O-H e pode-se observar o dublete mencionado. Nesse sentido, acredita-se tratar da presença de ácido carboxílico.

A absorção em 966 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de deformação da ligação C-H fora do plano em alcenos trans-dissubstituídos (SOLOMONS, 1996).

Os resultados de análise de Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostram tanto a presença de grupos funcionais que conferem acidez (ácidos carboxílicos, fenóis, δ -lactonas, ésteres) quanto a de grupos que dão um caráter básico à superfície do CA (quinonas, γ -pironas e grupos ceto-enólicos) (KHENNICHE *et al.*, 2010). Há, ainda, a atribuição de bandas à presença de alcenos que podem se referir à parte da estrutura de alguns grupos funcionais encontrados. Dessa forma, esses resultados apresentados serão comparados aos obtidos pela titulação de Boehm que consiste em ensaios para verificação do caráter ácido-base da superfície do CA, discutidos no próximo item.

8.1.3 Determinação do Caráter Ácido-Base do CA

Os resultados obtidos da análise de caráter ácido-base do CA encontram-se na TABELA 8.6. Esses resultados, por sua vez, confirmam os grupos funcionais obtidos nas análises por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier, mostrados no item 8.1.2.

TABELA 8.6: Resultados dos ensaios para análise do caráter ácido-base da superfície do carvão ativado utilizado.

Massa de Carvão (g)	Grupos ácidos (mmol/g)			Grupos Ácidos Totais (mmol/g)	Grupos básicos (mmol/g)
	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos		
0,250	2,98E-02	7,94 E-02	2,89	3,00	5,68 E-02
0,500	1,17 E-02	3,66 E-02	1,89	1,94	3,10 E-02

Os resultados demonstram proporcionalidade na variação da concentração de grupos ácidos e básicos encontrados, quando se passa de uma massa de 0,250 g para 0,500g de CA. Em relação à quantidade de grupos identificados nos experimentos, observa-

se uma maior presença de grupos ácidos (0,014 e 0,015 mol/L, respectivamente, para as massas de 0,250 e 0,500g de CA) em relação ao total de grupos ácidos observados (0,011 e 0,012 mols totais de grupos ácidos/L, respectivamente). Esse maior percentual de grupos funcionais básicos, observado nos resultados, é coerente com o fato de o carvão em estudo ter sido ativado fisicamente com vapor em altas temperaturas, ativação essa na qual o processo de oxidação é mais brando, favorecendo, assim, à formação de grupos menos oxidados. Conforme descrito por Efremenko (2006), oxidações do CA em fase gasosa aumenta, principalmente, a concentração dos grupos hidroxila e carbonila na superfície do CA, enquanto a oxidação em fase líquida aumenta especialmente a concentração de ácidos carboxílicos.

A eficiência de adsorção de fenol no CA é diretamente afetada pela presença desses grupos ácidos e básicos. Os grupos ácidos apresentam um maior número de átomos de oxigênio que, mesmo em menor quantidade, geram uma maior eletronegatividade no meio, provocando o deslocamento da densidade eletrônica das espécies envolvidas, prejudicando a adsorção do fenol. Além do mais, grupos ácidos atraem mais as moléculas de água da solução, restringindo o contato das moléculas de fenol com os poros do CA.

8.2 Influência da Massa Utilizada de CA para Diferentes Concentrações Iniciais de Fenol na Fase Líquida

Na FIGURA 8.6, estão representados os resultados obtidos nos ensaios nos quais se variou a quantidade de CA utilizada, conforme diferentes concentrações iniciais de fenol na fase líquida. Pela FIGURA, verifica-se, como era de se esperar, que a massa de fenol adsorvida é maior para quanto maior for a concentração inicial de fenol na fase líquida.

No entanto, avaliando-se a variação do percentual de adsorção com a massa de CA utilizada nos ensaios, observa-se que não há um padrão de comportamento para as diferentes soluções de fenol. Para a solução sintética com uma concentração inicial de 1,063 mol/L de fenol, não se verifica uma variação significativa no percentual de

fenol adsorvido, estando este entre 95 e 99%, para todas as massas de CA utilizadas. Já as soluções com uma concentração de fenol de 0,797 e 0,531 mol/L têm um comportamento similar, tendo sido observada uma diminuição no percentual de adsorção de fenol de 0,5000 para 3,000g de CA, seguida de um pequeno aumento desta, que, praticamente, se estabiliza a partir de então. Para a solução de menor concentração (0,266 mol/L de fenol), há uma diminuição na percentagem de fenol extraído de 0,5000 a 4,000 g de CA, permanecendo, a partir daí o percentual de remoção do fenol constante em torno de 37%.

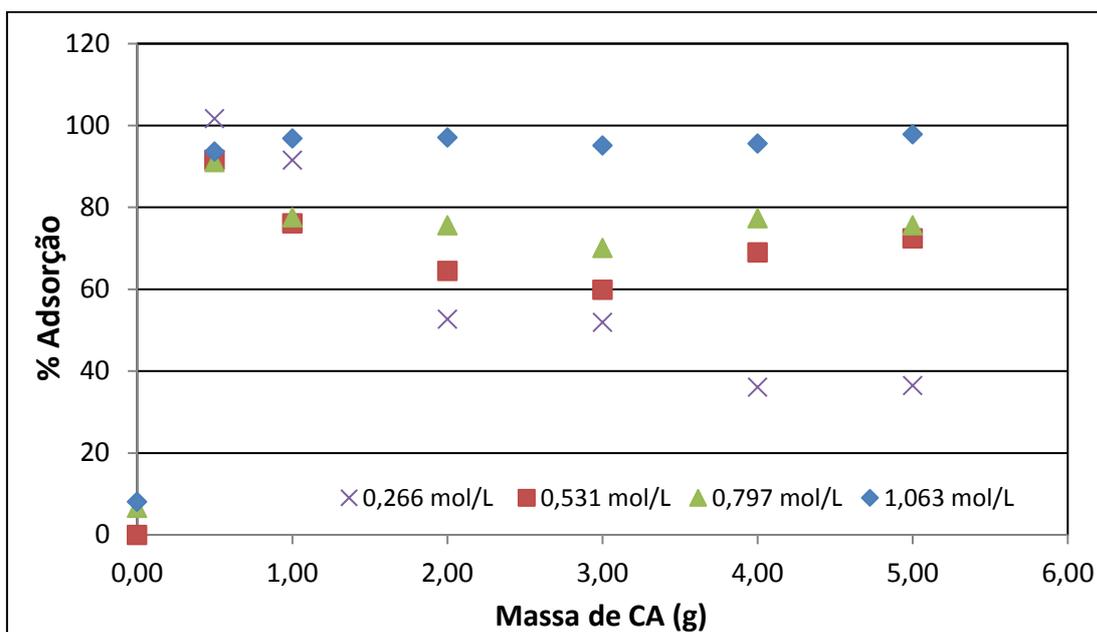


FIGURA 8.6: Relação do percentual de adsorção de fenol com a massa de CA utilizada nos ensaios para soluções iniciais de fenol com diferentes concentrações. (V = 50 mL; pH = 6,25; r = 150 rpm; T = 26° ± 2°C; t = 24 horas)

Em baixas concentrações de fenol, a quantidade desse soluto no meio, para interagir com os sítios ativos, é, significativamente, menor em relação às interferências que o solvente, no caso água (de natureza polar), podem ocasionar em virtude de forças de interação entre as moléculas de água (polares) e os sítios polares do CA (p.e., ácidos carboxílicos) e outros que, normalmente, ocorrem por meio de ligações de hidrogênio. Esse efeito é ainda mais significativo, quando se aumenta a massa de carvão no meio, pois mais superfícies polares estarão disponíveis para interagir com a água. As moléculas de água interligadas na superfície do CA dificultam, inclusive,

as interações da molécula de fenol no plano grafítico do carvão. A interferência do solvente não é levada em conta, quando se considera os sítios não polares e hidrofóbicos da superfície do CA e dos poros que, por sua vez, favorecem as interações com fenol.

Por conseguinte, quando se aumenta a concentração de fenol, as interações deste com a superfície grafítica e os sítios ativos hidrofóbicos não polares do CA tendem a competir com a água, levando a um maior percentual de adsorção de fenol, mesmo ocorrendo interação de água do meio com o CA em sítios distintos dos envolvidos na interação com o fenol. Para massas mais elevadas de CA, há um aumento dos sítios disponíveis e da superfície grafítica, e como o CA utilizado apresenta um caráter mais básico do que ácido, como demonstrado anteriormente, o fenol vai competindo com a água em condições cada vez mais favoráveis a ele, de modo que, para concentrações baixas como a da solução contendo 0,266 mol/L de fenol, o percentual de adsorção de fenol pára de cair. E, em concentrações intermediárias como 0,531 e 0,797 mol/L de fenol, há mesmo uma inversão da tendência da curva, pois há fenol em maior quantidade que no caso anterior para competir com a água; e para a concentração de 1,063 mol/L, a adsorção não é afetada pela massa de CA, pois há fenol em maior quantidade para competir com a água, mesmo para menores massas de carvão.

O espectro de infravermelho FTIR obtido com o CA, após o ensaio realizado, impregnado com a solução sintética de fenol 1,063 mol/L, mostrado na FIGURA 8.7, evidencia uma banda de adsorção forte, larga, na região de 3700 a 2950 nm, acentuada em 3409 cm^{-1} , que indica deformação axial O-H, tipicamente associada com ligações de hidrogênio presente em grupamento OH de fenóis, visto que para ser OH de ácidos carboxílicos, a banda deveria se estender até 2500 cm^{-1} , o que não ocorreu. Essa banda também pode ser atribuída, adicionalmente, à água quimissorvida na superfície do CA. A intensidade de adsorção dessa banda se mostrou maior que a obtida no espectro FTIR do CA puro. A banda de 1634 cm^{-1} indica a presença de estiramento da ligação C=C de alcenos e a de 653 cm^{-1} poderia ser uma deformação da ligação C-H fora do plano de alcenos (SOLOMONS, 1996; SKOOG *et al.*, 2002).

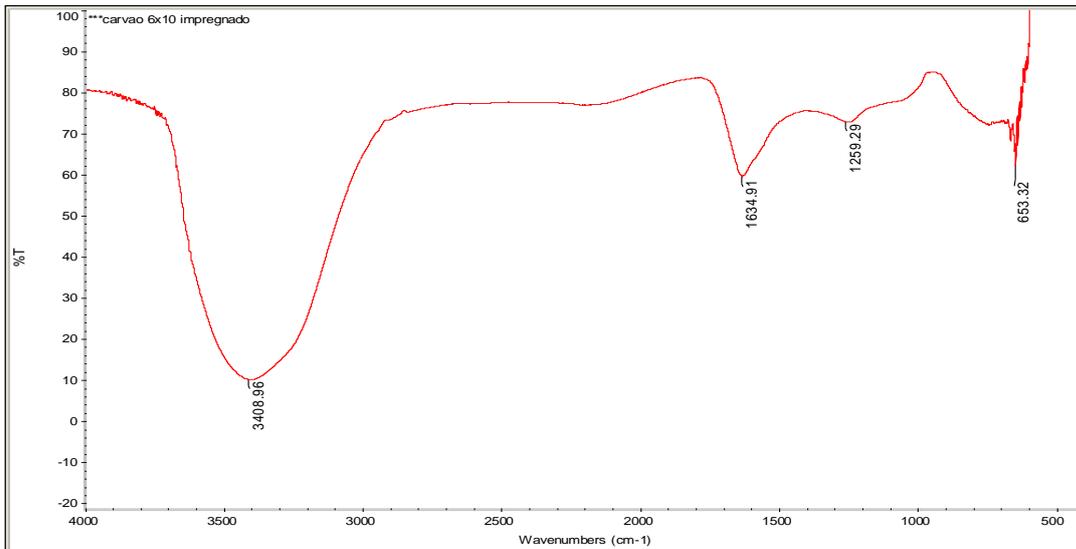


FIGURA 8.7: Espectro FTIR do CA impregnado com solução 1,063 mol/L de fenol.

8.3 Influência do pH na adsorção de fenol

A análise da influência do pH na adsorção de fenol pelo CA foi verificada para duas diferentes soluções de fenol (0,531 e 1,063 mol/L), que estão representadas na FIGURA 8.8.

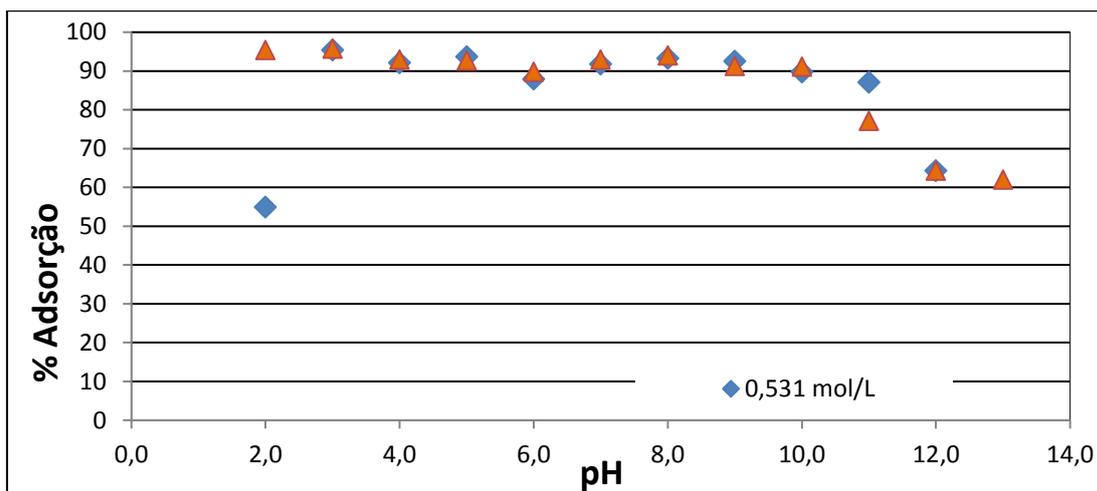


FIGURA 8.8: Influência da variação de pH na adsorção de fenol pelo CA para as concentrações de 0,531 mol/L e 1,063 mol/L. (V = 50 mL; $m_{CA} = 0,5000$ g; $r = 150$ rpm; $t = 24$ h; $T = 26^{\circ} C \pm 2$)

Antes de iniciar a discussão dos resultados de influência de pH na adsorção, vale mencionar as considerações feitas por El-Naas *et al.* (2010), nas quais este relata que a adsorção de fenol por CA pode ocorrer via interações eletrostáticas do tipo Van der Waals e interações de dispersão através de três mecanismos: (a) - π - π interações por dispersão entre o anel aromático do fenol e os elétrons π presentes na estrutura aromática da camada grafítica do carvão; (b) por formação de ligação de hidrogênio; (c) formação de complexo doador-receptor de elétrons da superfície do carvão onde os oxigênios dos grupos carbonílicos atuam como elétrons doadores e o anel aromático do fenol atua como receptor. Inclusive as interações eletrostáticas podem ter papel significativo se o fenol estiver predominantemente na forma de íon fenolato, que poderá interagir com as cargas da superfície do CA.

Os resultados apresentados comprovam em parte o comportamento descrito por Busca *et al.* (2008) na adsorção de fenol em relação à variação do pH no meio. Na faixa de 2,0 - 10,0, a capacidade de adsorção é alta, visto que nessa faixa o meio encontra-se ácido, neutro ou ainda não tão básico, permitindo interações simultâneas entre fenol-superfície. Em $\text{pH} > 10$, ocorre a redução da adsorção do fenol pelo CA devido ao excesso de carga negativa no meio que favorece as interações com os sítios positivos da superfície do CA e reduz as interações com o fenol. Considerando-se também que em $\text{pH} > \text{pKa}$, ($\text{pKa} = 9,89$), ocorre a dissociação do fenol formando íon fenolato, têm-se o aumento das forças de repulsão entre o íon fenolato – mais solúvel em água do que o fenol - e as superfícies do carvão.

Considerando os resultados obtidos para uma quantidade de massa de 0,5 g, pode-se perceber que não há significativas diferenças no comportamento de adsorção em relação à diferença de concentração de fenol no meio. Apenas uma variação deste comportamento foi observado para solução de 0,531 mol/L de fenol, que em pH 2,0 a adsorção foi da ordem de 50%, passando a mais de 90% em pH 3,0. Fato este que pode ter sido ocasionado devido a menor disponibilidade de fenol para competir com o excesso de cargas positivas que interagem com os sítios básicos do CA, prejudicando assim a adsorção.

8.4 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ, ponto de carga zero, de uma superfície é a condição em que a densidade de carga elétrica na superfície é zero.

Os resultados obtidos no ensaio para determinação do potencial de carga zero (PCZ) estão apresentados nas FIGURAS 8.9 e 8.10, para as soluções de fenol nas concentrações de 0,266 e 1,063 mol/L, respectivamente.

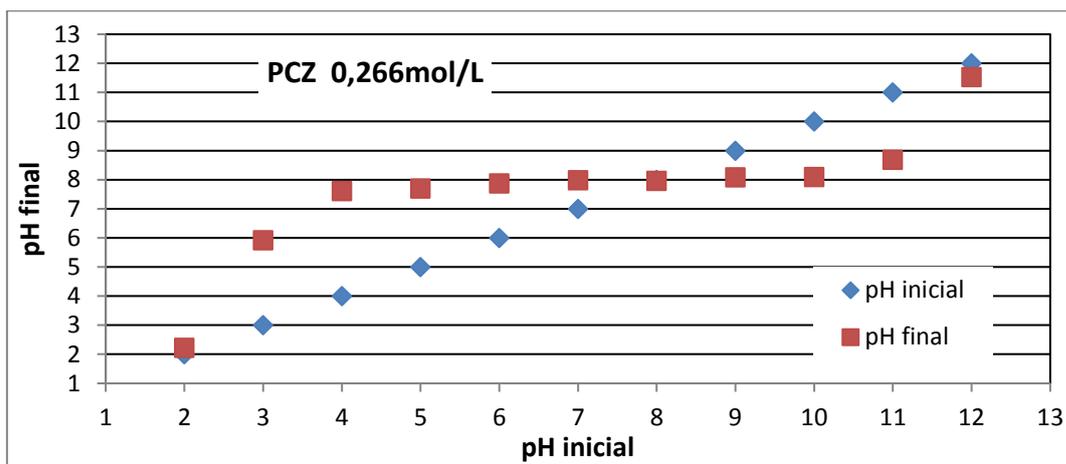


FIGURA 8.9: Determinação do potencial de carga zero para solução 0,266 mol/L de fenol. ($V = 50$ mL; $m_{CA} = 0,5000$ g, $r = 150$ rpm; $t = 24$ h e $T =$ ambiente)

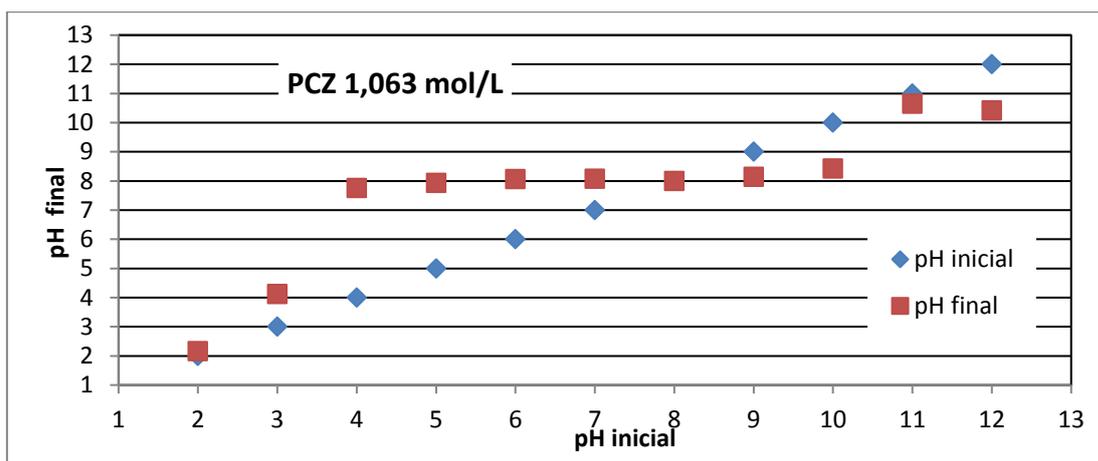


FIGURA 8.10: Determinação do potencial de carga zero para solução 1,063 mol/L de fenol. ($V = 50$ mL; $m_{CA} = 0,5000$ g, $r = 150$ rpm; $t = 24$ h e $T =$ ambiente)

Nas FIGURAS 8.9 e 8.10, é possível verificar que, independentemente, da concentração de fenol no meio, o ponto onde o pH final é igual ao pH inicial é em pH 8,0, que equivale ao ponto de carga zero (PCZ) para o CA utilizado.

Observa-se que, em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$, o pH final é maior que o pH inicial. A superfície do carvão possui características mais básicas que o meio e há um aumento do pH na presença do CA, decorrente da busca do equilíbrio de cargas. Os grupos funcionais da superfície e a base grafítica do carvão encontram-se protonados, o que pode ocasionar inclusive um enfraquecimento das interações com o fenol (interação do tipo forças de van der Waals), e aumentando as interações do CA com o solvente água (interações do tipo ligação de hidrogênio). Em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$, ocorre o inverso. A superfície do carvão possui características mais ácidas que o meio e há uma diminuição do pH na presença do CA, decorrente da busca do equilíbrio de cargas. Os grupos de superfície em meio mais básico se tornam ionizados, permitindo a formação de complexos doador-receptor com o fenol. No caso do fenol, esse efeito é prejudicial à adsorção, pois forma-se íon fenolato e a interação deste via ligação de hidrogênio com a água é mais forte do que com a superfície do CA. No PCZ, a densidade de carga elétrica na superfície neste meio é zero. Grupamentos ácidos e básicos do CA são igualmente afetados pelo meio e, portanto, o pH final é igual ao pH inicial. Como o PCZ é 8, pode-se dizer que ele apresenta mais grupamentos básicos do que ácidos, corroborando os resultados obtidos com a titulação de Boehm.

8.5 Influência da Concentração de Fenol na Fase Líquida

Avaliando-se os resultados da variação da concentração de fenol na fase líquida no processo de adsorção, após 7 horas de ensaio, pode-se verificar, pela FIGURA 8.11, que esse aumento favorece a eficiência no processo de adsorção. Altas porcentagens de adsorção já são observadas mesmo em baixas concentrações (0,106 mol/L – 84,9%). Isto demonstra uma boa afinidade do CA pelo fenol e que o mesmo pode ser utilizado, satisfatoriamente, para remoção de fenol. A amostra de 0,850 mol/L apresentou uma porcentagem de adsorção menor, o que pode ser considerada como erro experimental, já que nenhum fato exclusivo ocorreu durante o experimento que justifique essa menor adsorção encontrada. Os resultados obtidos estão dentro do

esperado, pois conforme mostrado no item 8.9, o processo de adsorção é reversível e o aumento da concentração de reagentes favorece à formação dos produtos até que o equilíbrio seja atingido.

Comprovada a afinidade do fenol pelo CA obtida pelos experimentos apresentados até o momento, serão apresentados, nos próximos resultados, as proposições de modelos que descrevem o mecanismo de adsorção do fenol no CA estudado.

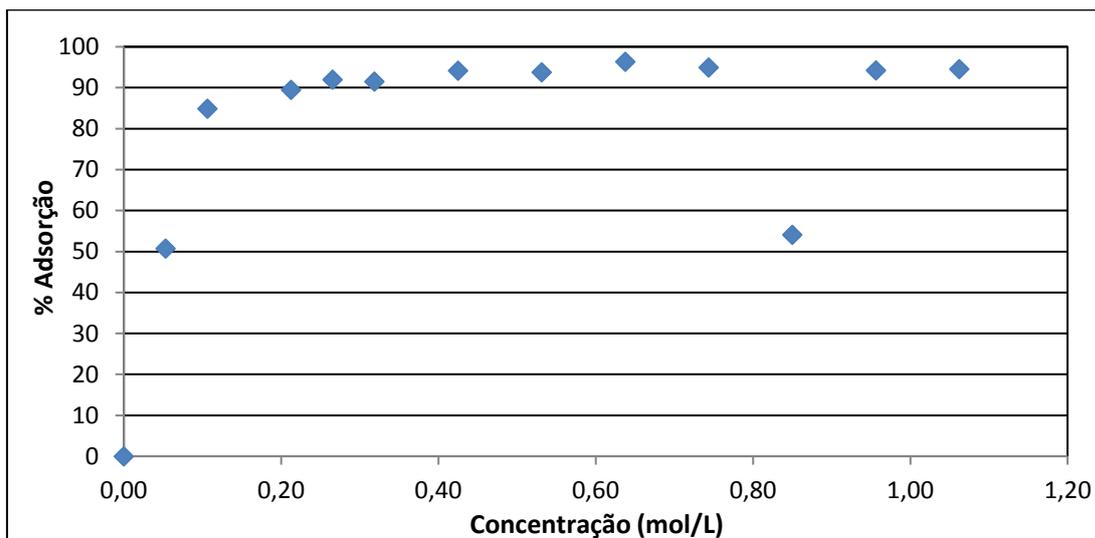


FIGURA 8.11: Influência da concentração no processo de adsorção. ($C = 50$ mL; $m_{CA} = 0,5000$ g; $t = 7$ h; $r = 150$ rpm; $T =$ ambiente)

8.6 Tempo de Contato – Cinética

Na FIGURA 8.12, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de cinética de adsorção para as amostras nas concentrações de 0,266, 0,531, 0,797 e 1,063 mol/L, em termos de q_t (quantidade de soluto adsorvido no tempo t) *versus* tempo. Pelos resultados, percebe-se que o equilíbrio de adsorção é atingido com 360 minutos (6 horas) de experimento. O experimento realizado com a concentração de 1,063 mol/L foi o único que não apresentou uma cinética tão bem definida como as demais, podendo esta ser considerada apenas como erros experimentais e não como efeito do processo de cinética.

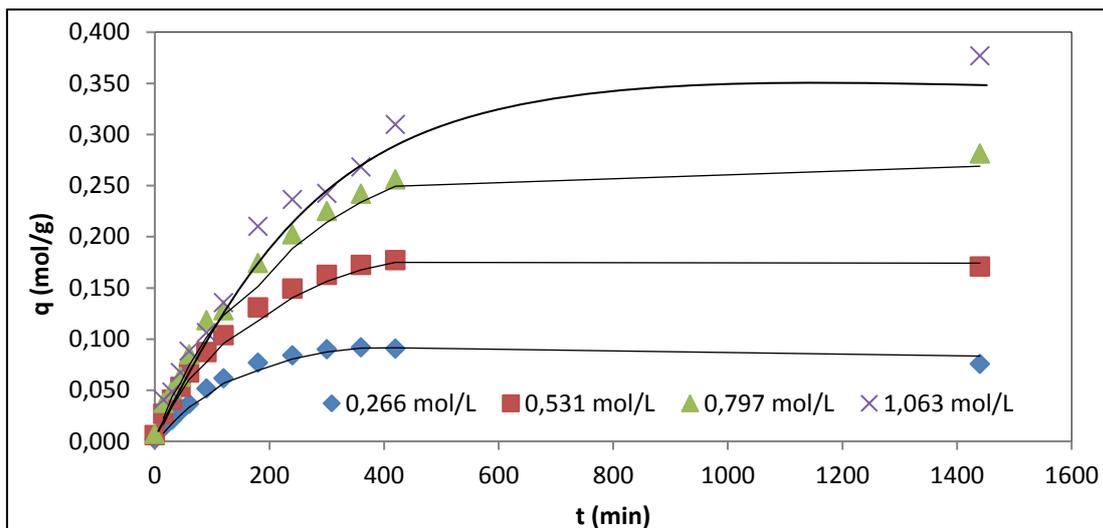


FIGURA 8.12: Resultados dos ensaios de cinética de adsorção. ($V = 200$ mL; $m_{CA} = 0,5000$ g; $r = 150$ rpm; $t = 24$ h; $T =$ ambiente)

Os modelos de Pseudo 1ª Ordem, Pseudo 2ª Ordem, Elovich e de Difusão Intrapartícula foram testados com o intuito de se prever qual melhor se aplica ao estudo em questão e, conseqüentemente, descrever o tipo de mecanismo que representa a adsorção de fenol no CA produzido a partir da casca de coco de dendê.

Na TABELA 8.7, encontram-se todos os parâmetros calculados para cada modelo. A plotagem dos resultados de $\ln(q_e - q)$ versus t foi realizada para se obter a constante cinética K_1 (L/min) do modelo Pseudo 1ª Ordem. Os parâmetros $q_{e \text{ exp.}}$ e $q_{e \text{ teórico}}$ representam por sua vez as quantidades adsorvidas de fenol pelo experimento e o obtido pela plotagem de $\ln(q_e - q)$ versus t considerado como resultado este considerado como teórico. A taxa de equilíbrio cinético do modelo Pseudo 2ª Ordem K_2 (g/mol.min) foi determinada a partir da plotagem dos resultados de t/q versus t . O parâmetro h (mol/g.min) representa a velocidade de adsorção inicial. Para esses dois modelos cinéticos foram calculados tanto o erro absoluto (%) como o erro padrão dos resultados obtidos para q_e de forma a se prever, estatisticamente, qual destes se aproxima melhor dos resultados teóricos previstos pelos modelos. Os parâmetros calculados para o modelo de Elovich representam a taxa de adsorção inicial α (mol/g.min) e o grau de ocupação da superfície β (g/mol), respectivamente, para verificar o grau de heterogeneidade do adsorvente. Para o modelo de Difusão

Intrapartícula foram plotados os parâmetros de q versus $t^{0,5}$, onde foram obtidos tanto o parâmetro de difusão intrapartícula K_i (mol/g.min) e c que é o intercepto da curva e que, por sua vez, indica a espessura da camada limite.

TABELA 8.7: Parâmetros cinéticos de adsorção de fenol por CA a 26°C.

Pseudo 1ª Ordem							
C (mol/L)	R²	K₁ (L/min)	q_e (mol/g) exp.	q_e (mol/g) teórico	Erro Absoluto (%)	Erro Padrão	
0,266	0,0590	0,0012	0,0921	0,0380	58,79	0,0156	
0,531	0,3385	0,0028	0,1725	0,1503	12,87	0,0064	
0,797	0,2003	-0,0014	0,2422	0,1226	49,39	0,0345	
1,063	0,1838	-0,0014	0,2683	0,1366	49,07	0,0380	
Pseudo 2ª Ordem							
C (mol/L)	R²	K₂ (g/mol.min)	h (mol/g.min)	q_e (mol/g) exp.	q_e (mol/g) teórico	Erro Absoluto (%)	Erro Padrão
0,266	0,9828	0,5054	0,0032	0,0921	0,0799	13,28	0,0035
0,531	0,9899	0,0812	0,0027	0,1725	0,1825	5,80	0,0029
0,797	0,9860	0,0269	0,0025	0,2422	0,3070	26,73	0,0187
1,063	0,9683	0,0122	0,0022	0,2683	0,4243	58,13	0,0450
Elovich							
C (mol/L)	R²	α (mol/g.min)		β (g/mol)			
0,266	0,7899	0,0030		50,000			
0,531	0,9037	0,0046		24,213			
0,797	0,9464	0,0052		15,291			
1,063	0,9483	0,0051		11,806			
Modelo de Difusão Intrapartícula							
C (mol/L)	R²	K_i (mol/g.min^{1/2})		C			
0,266	0,5667	0,0025		0,0024			
0,531	0,7215	0,0053		0,0352			
0,797	0,8268	0,0086		0,0328			
1,063	0,8956	0,0114		0,0162			

Os resultados de **qe teórico** calculados para o modelo Pseudo 1ª Ordem apresentaram-se mais baixos e discrepantes que os resultados encontrados na plotagem de **qe exp. versus t** (FIGURA 8.12), o que gera tanto para o erro absoluto (%) quanto para o erro padrão valores muito altos. Conseqüentemente, os valores de **R²** para o modelo foram baixos. O que demonstra, conforme o modelo Pseudo 1ª Ordem prevê, que a cinética de adsorção de fenol pelo CA utilizada não relaciona-se com o equilíbrio da capacidade de adsorção estabelecido entre a fase sólida e líquida. Muitos autores relatam que o modelo de Pseudo 1ª Ordem é geralmente aplicado apenas nos estágios iniciais do processo de adsorção (BULUT *et al.*, 2008). Essa informação foi testada para os resultados obtidos dos experimentos, tendo sido constatado que o modelo se aplica para os 300 min (5h) iniciais do processo com **R²** variando de 0,9664-0,9848. Os resultados dos valores calculados para apenas os 300 min iniciais foram apresentados na TABELA 8.8. O modelo se aplica bem a essa fase, justamente, por considerar que nos momentos iniciais ainda não se estabeleceram por completo as interações de superfície entre o CA e o fenol.

TABELA 8.8: Parâmetros cinéticos do modelo Pseudo 1ª Ordem considerando os 300 min iniciais.

Pseudo 1ª Ordem – 300 min iniciais						
C (mol/L)	R²	K₁ (L/min)	qe (mol/g) exp.	qe (mol/g) teórico	Erro Absoluto (%)	Erro Padrão
0,266	0,9664	0,0122	0,0921	0,1086	17,91	0,0048
0,531	0,9848	0,0090	0,1725	0,1797	4,20	0,0021
0,797	0,9764	0,0083	0,2422	0,2557	5,58	0,0039
1,063	0,9761	0,0083	0,2684	0,2887	7,54	0,0058

As FIGURAS 8.13 e 8.14 apresentam os resultados da aplicação do modelo Pseudo 1ª Ordem tanto considerando o tempo total (24h) de experimento como para os 300 min (5h) iniciais.

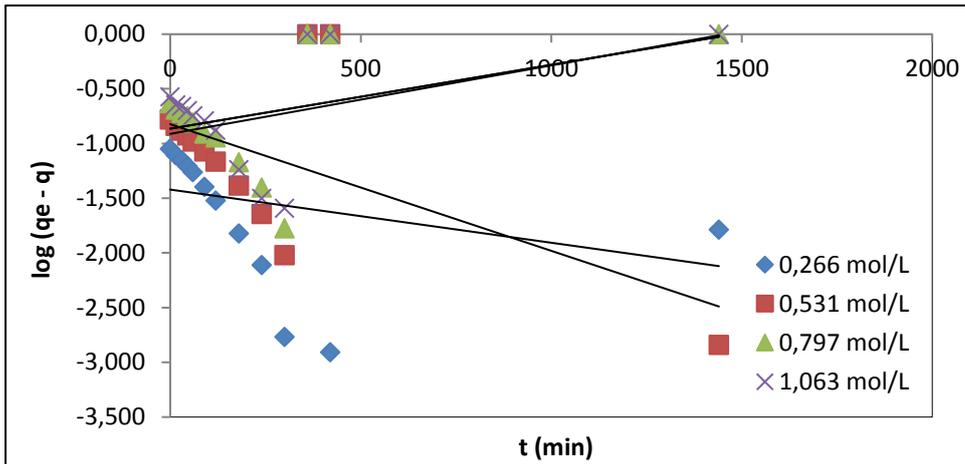


FIGURA 8.13: Modelo Pseudo 1ª Ordem para cinética de adsorção de fenol.

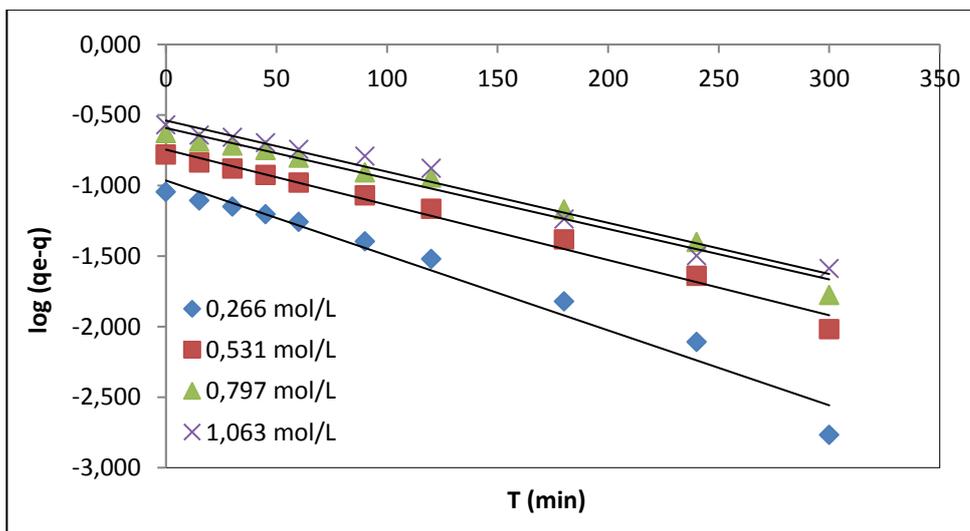


FIGURA 8.14: Modelo Pseudo 1ª Ordem para os 300 minutos iniciais da cinética de adsorção de fenol.

Os resultados na FIGURA 8.15 mostram que o modelo de Pseudo 2ª Ordem representa melhor a cinética de adsorção em todos os intervalos de concentração e de tempo avaliados, com resultados de R^2 da ordem de 0,9664 a 0,9848. Foram obtidos resultados de q_e teórico mais coerentes aos resultados de q_e exp, exceto para a concentração de 1,063 mol/L que, por sua vez, apresentou resultados indicativos da ocorrência de erros experimentais, gerando um erro absoluto da ordem de 58% e

erro padrão de 0,045. Os erros absolutos e padrão para as demais concentrações variam entre 5,80 a 26,73% e 0,03 a 0,019, respectivamente. O fato da cinética de adsorção obedecer o modelo Pseudo 2ª Ordem sugere que a etapa limitante possa ser a quimissorção, indicando que a adsorção de fenol ocorre por meio de reações de superfície até que a ocupação completa dos sítios ocorra (BULUT *et al.*, 2008). Em seguida, moléculas de fenol difundem por microporos através de interações adicionais tais como complexo de inclusão, interações através de ligação de hidrogênio ou interações que ocorram entre os elétrons π (EL-NASS *et al.*, 2010). Segundo Ho *et al.*, em 1999, o modelo Pseudo 2ª Ordem é bem representativo para sistemas que ocorrem através de longos períodos de adsorção até que se atinja o equilíbrio, no caso em questão cerca de 360 minutos (6 horas). Considerando, portanto, todo o período de cinética (24h) o modelo Pseudo 2ª Ordem se adapta melhor do que o modelo Pseudo 1ª Ordem.

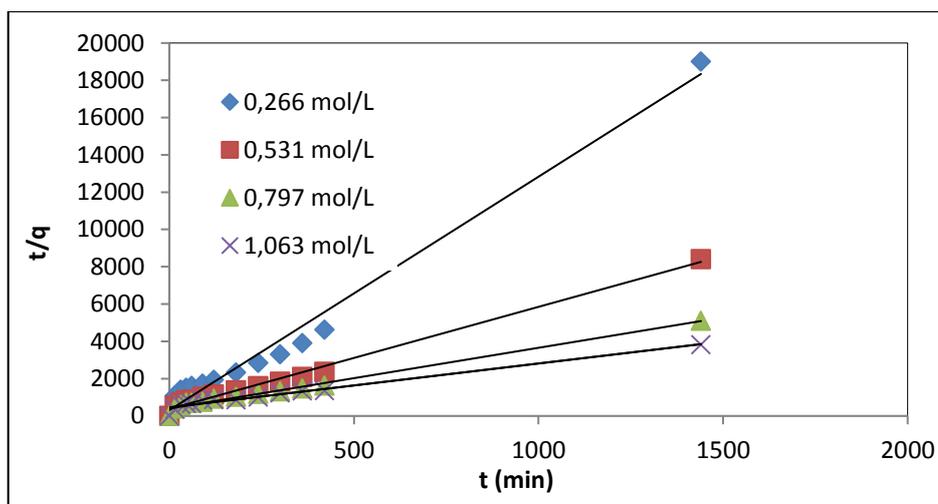


FIGURA 8.15: Modelo Pseudo 2ª Ordem para a cinética de adsorção de fenol.

O modelo de Elovich, FIGURA 8.13, também foi utilizado para os resultados experimentais no qual foi possível obter, a partir da plotagem dos parâmetros de qt versus $\ln t$, resultados de R^2 variando entre 0,7488 a 0,9468. Esses resultados foram inferiores aos parâmetros encontrados para o modelo Pseudo 2ª Ordem, o que não

torna este modelo o determinante no estudo de adsorção em questão. De acordo com Bulut *et al.* (2008) e Ho *et al.* (1999), esse modelo não define nenhum mecanismo de adsorção, mas usualmente descreve o grau de heterogeneidade do adsorvente. Então, podemos concluir que o CA em estudo possui uma camada de sítios heterogêneos ao longo de sua superfície, o que condiz com os resultados encontrados para grupos funcionais de superfície como carbonílicos, lactonas, fenólicos e grupos básicos.

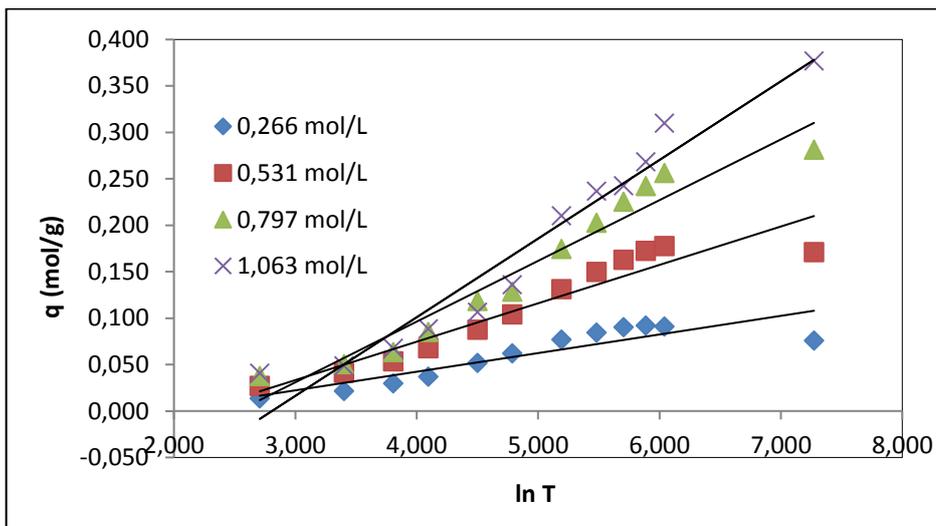


FIGURA 8.16: Modelo de Elovich para a cinética de adsorção de fenol.

O modelo de difusão intrapartícula pode ser interpretado a partir dos resultados da plotagem de q_e versus $t^{0,5}$ e dos parâmetros obtidos por meio destes são melhor interpretados considerando a visualização na FIGURA 8.17. A plotagem mostra mais de uma fase linear que pode dar uma ideia do processo de adsorção via poro do CA. A primeira etapa, representa a adsorção na superfície externa, ocorre de forma tão rápida que quase não pode ser observada como é visto no ponto inicial do ensaio. A segunda etapa que representa, justamente, a difusão intrapartícula ocorre em um estágio mais nítido e de certa forma, também, por um processo rápido entre os tempos de 15 a 240 minutos iniciais. A terceira etapa, representada após atingir o equilíbrio do sistema, ocorre após os 240 minutos iniciais e representa a difusão em filme (camada limite).

Em nenhum dos valores mostrados na TABELA 8.8 acima, apresenta um resultado para o parâmetro c igual a zero, o que, por sua vez, não permite dizer que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo. Os resultados de R^2 encontrados para as concentrações consideradas variaram entre 0,5667 e 0,8956, por vez, inferiores aos modelos de Pseudo 2ª Ordem e de Elovich. Isso confirma, portanto, que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante do processo e confirma a presença de outros mecanismos envolvidos como complexo de inclusão, Ligação de Hidrogênio ou interações entre os elétrons π , já mencionados na aplicação do modelo Pseudo 2ª Ordem.

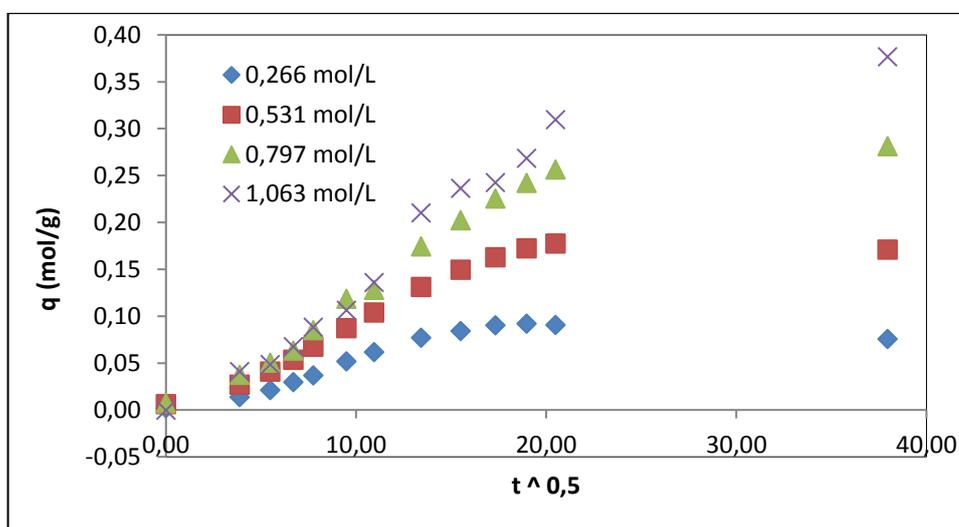


FIGURA 8.17: Modelo de Difusão Intrapartícula para a adsorção de fenol no poro do CA.

8.7 Isotermas

O estudo das isotermas foi realizado, como já dito anteriormente, a partir da variação tanto da concentração quanto da temperatura do sistema de adsorção, simultaneamente. A seguir estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios e os resultados dos modelos de isoterma aplicados nesse trabalho. A FIGURA 8.18, a seguir, é uma representação gráfica plotada para os resultados de variação da concentração C_e (mol/L) encontrada, após atingir o equilíbrio em função da

quantidade de fenol q_e (mol/g) adsorvida pelo CA atingido o equilíbrio, ambos variando-se a temperatura do sistema no intervalo de $26-50 \pm 2$ °C e as concentrações iniciais (C_0) de fenol no intervalo de 0,266 – 1,063 mol/L.

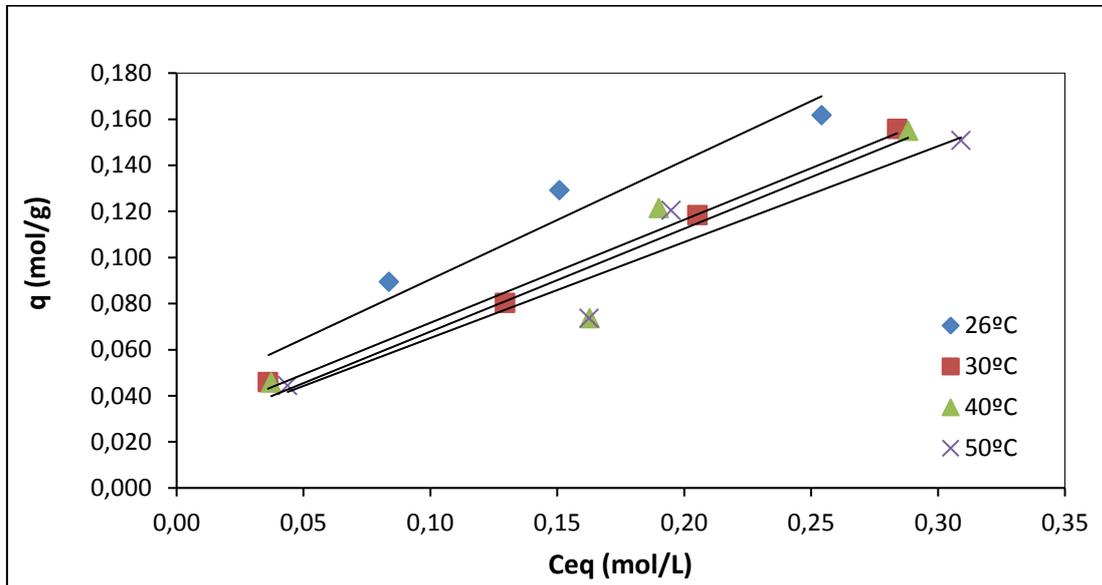


FIGURA 8.18: Representação dos resultados de C_e (mol/L) em função de q_e (mol/g) obtidos nas temperaturas 26, 30, 40 e 50°C, respectivamente.

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkev foram aplicados para se compreender melhor o processo de adsorção de fenol em sistemas de adsorção através de monocamadas, que se refere o caso em estudo. Na TABELA 8.9 estão apresentados os resultados dos parâmetros aplicáveis para cada modelo após a linearização dos dados.

TABELA 8.9: Parâmetros de isotermas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkev.

	T (K)	299	303	313	323	
	0,266	0,0460	0,0460	0,0457	0,0444	
C_{inicial} (mol/L)	0,531	0,0895	0,0803	0,0736	0,0737	q_e (mol/g)
	0,797	0,1292	0,1184	0,1214	0,1204	
	1,063	0,1618	0,1558	0,1550	0,1508	
Langmuir						
q_{max} (mol/g)		0,2770	0,2471	0,2467	0,2693	
b_L (L/mol)		0,1778	0,2038	0,2283	0,2842	
K_L		0,0492	0,0504	0,0563	0,0765	
R_L		0,8964	0,8834	0,8713	0,8455	
R²		0,9976	0,8047	0,4976	0,5499	
Freundlich						
n		1,5312	1,7416	1,7683	1,6231	
K_F(L/g)		0,4227	0,2953	0,2768	0,2900	
R²		0,9844	0,9691	0,8654	0,9018	
Temkin						
B		0,0598	0,0492	0,0478	0,0512	
b		4,21E+05	5,12E+04	5,44E+04	5,25E+04	
A (L/g)		1,200	1,1642	1,1581	1,1566	
R²		0,9966	0,8844	0,7651	0,8191	
Dubinin-Radushkevich						
q_{max} (mol/g)		0,2339	0,1763	0,1664	0,1730	
K (L/g)		2,00E-08	2,00E-08	2,00E-08	2,00E-08	
E (KJ/mol)		5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	
R²		0,9999	0,9163	0,8058	0,8500	

A primeira análise feita a partir dos dados apresentados na TABELA 8.5, é a de que a capacidade de fenol adsorvido no equilíbrio pelo CA - q_e (mol/g) - tende a reduzir com o aumento da temperatura, confirmando que altas temperaturas prejudica o processo de adsorção de fenol, por motivos já descritos no capítulo 6 deste trabalho. Motivos estes que podem ser resumidos da seguinte forma:

- Redução dos efeitos de superfície química do CA.
- Aumento no volume dos poros.
- As estruturas dos poros passam a determinar o mecanismo de adsorção, através da média do diâmetro dos poros.
- Formação de ligações de hidrogênio mais favoráveis entre água e CA.

O primeiro modelo em estudo foi o de Langmuir, FIGURA 8.19, onde se observou uma variação do coeficiente de correlação (R^2) variando entre 0,4976-0,9976. O parâmetro que representa a capacidade máxima de adsorção por grama de CA q_e (mol/g) variou entre 0,2467-0,2770 mol/g entre os intervalos de temperatura analisados. Os valores, como já esperados, tenderam à redução com o aumento da temperatura. O parâmetro R_L , parâmetro de equilíbrio adimensional, variou de 0,8455-0,8964 estando dentro do intervalo de $0 < R_L < 1$, indicando isotermas favoráveis.

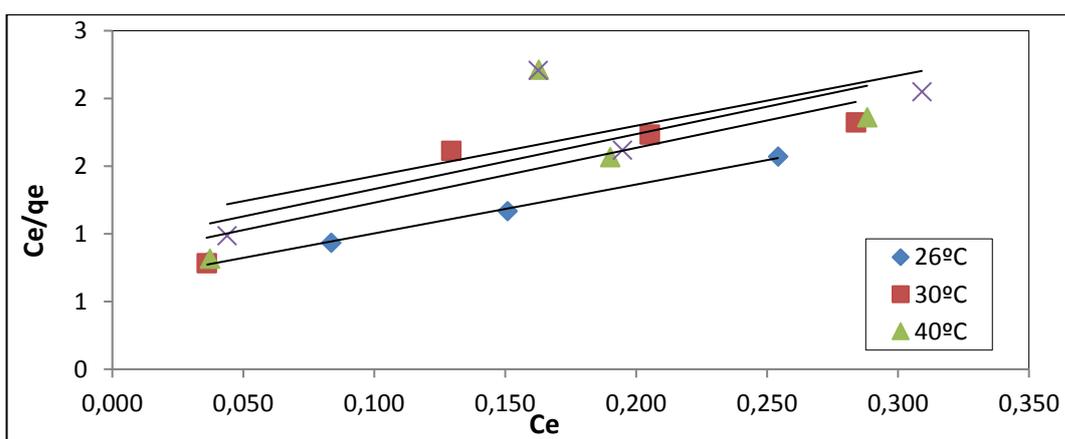


FIGURA 8.19: Isothermas para o modelo de Lagmuir, para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.

Já o modelo de Freundlich, FIGURA 8.20, apresentou coeficientes de correlação (R^2) variando entre 0,8634- 0,9844. Com o parâmetro n variando entre 1,5312 – 1,7683, representando condições de adsorção favorável.

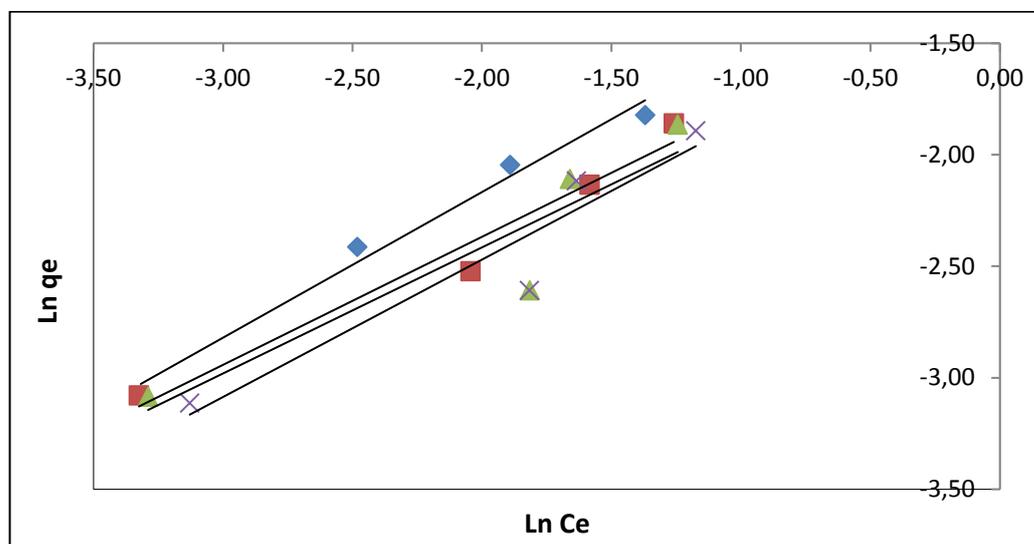


FIGURA 8.20: Isotermas para os modelos de Freundlich, para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.

O modelo de Temkin, FIGURA 8.21, apresentou coeficientes de correlação (R^2) variando entre 0,7651 -0,9966. É nítida a influência negativa da temperatura neste modelo, que considera a existência de igual distribuição de energia de ligação entre os sítios ativos na superfície do CA, e que considera também o aumento na energia entre as moléculas envolvidas na adsorção a partir do preenchimento da superfície do CA, observado pela aumento no parâmetro b .

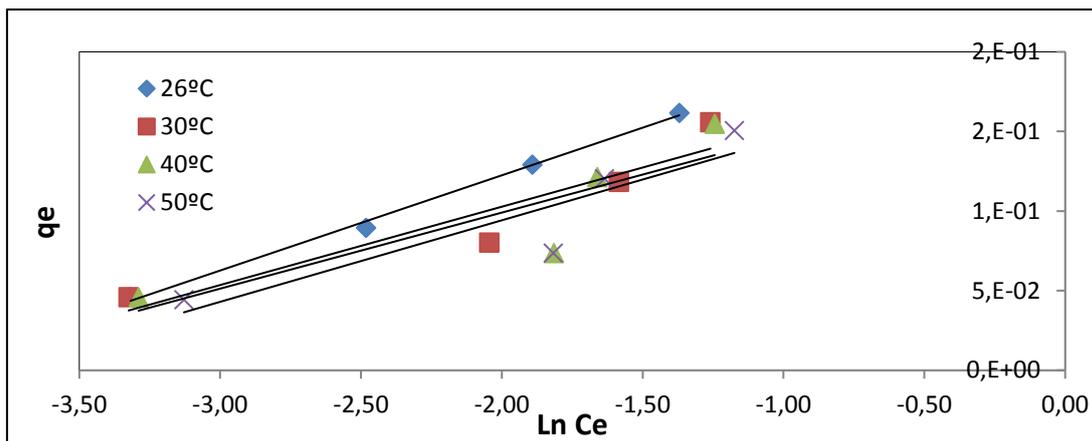


FIGURA 8.21: Isotermas para o modelo de Temkin para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.

Por último, têm-se os parâmetros obtidos para o modelo de Dubinin – Radushkevich, FIGURA 8.22. Os coeficientes de correlação (R^2) para este modelo variaram entre 0,8058-0,9999. A capacidade de saturação para este modelo q_{max} variou entre 0,1664-0,2339 mol/g. A constante de energia livre de adsorção K não sofreu variação ficando em 2,00 E-08 (mol^2/J^2). Conseqüentemente, os valores de E , energia livre média de adsorção por mol de adsorbato, também não variaram com a mudança de temperatura, permanecendo 5,0000 KJ/mol.

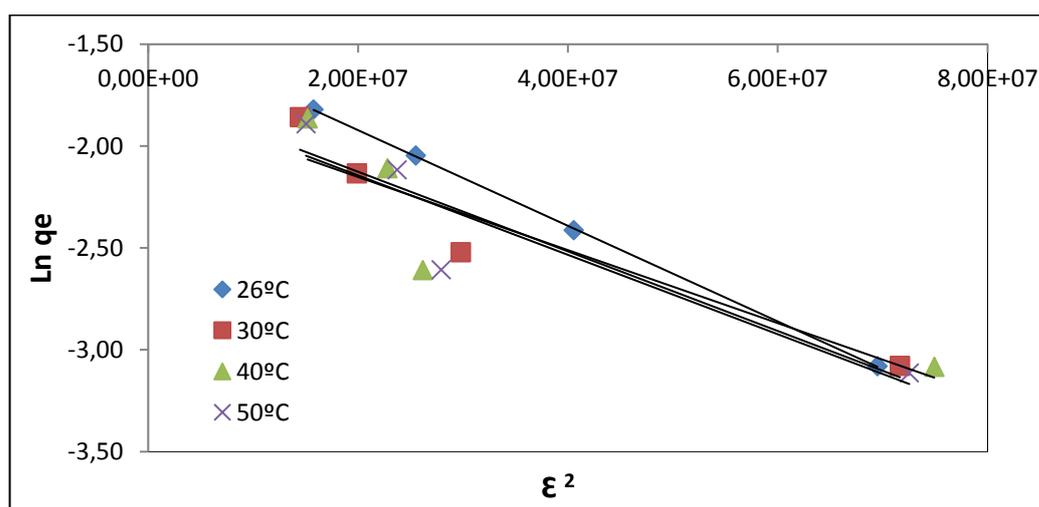


FIGURA 8.22: Isotermas para o modelo de Dubinin-Radushkevich para a variação da temperatura de 26, 30, 40 e 50°C.

Considerando todos os resultados dos coeficientes de correlação R^2 encontrados para os modelos acima, verifica-se que o modelo de Freundlich apresentou os melhores resultados, considerando todo o intervalo de temperaturas, não reduzindo esses valores nas temperaturas de 40 e 50°C, como ocorreu nos resultados do modelo de Dubinin-Radushkevich. Portanto, considera-se que o modelo de Freundlich é o que mais se aplica ao estudo em questão. Sugerindo assim que a adsorção no CA estudado ocorre em multicamadas e que a superfície deste é heterogênea, fato este comprovado pelos grupos funcionais encontrados tanto no ensaio de infravermelho como no de caráter ácido-base.

8.8 Influência da Temperatura

Após os ensaios realizados, variando-se a temperatura entre 26°C e 50°C no processo de adsorção de soluções de concentração de 0,266 -1,063 mol/L, os dados foram trabalhados de forma a se chegar ao cálculo da constante de equilíbrio K_c e então, se determinar os parâmetros termodinâmicos de Energia Livre de Gibbs (ΔG°), Entalpia (ΔH°) e de Entropia (ΔS°).

Na FIGURA 8.23 demonstra-se a influência da variação da temperatura no processo de adsorção. Observa-se, a partir dos dados apresentados, a redução da porcentagem de adsorção com o aumento da temperatura, fato este observado independente da concentração, porém mais expressivos em altas concentrações.

O aumento da temperatura provoca a expansão dos poros do CA e este interfere na adsorção por microporos. Ocorre que esta expansão interfere na competição entre a adsorção através do preenchimento dos microporos pequenos e dos sítios ativos localizados nos microporos maiores. Com o aumento da temperatura ocorre a expansão da estrutura porosa do carvão e, conseqüentemente, esta passa a ser, então, a etapa determinante do mecanismo de adsorção. Em resumo, percebe um aumento na cinética de permeação das moléculas de fenol pelo carvão, ocasionando uma redução no processo de sorção. Inclusive, o aumento de temperatura destrói a estrutura do CA e este, por sua vez, não retorna em sua forma original, reduzindo com isso a possibilidade de reuso do carvão.

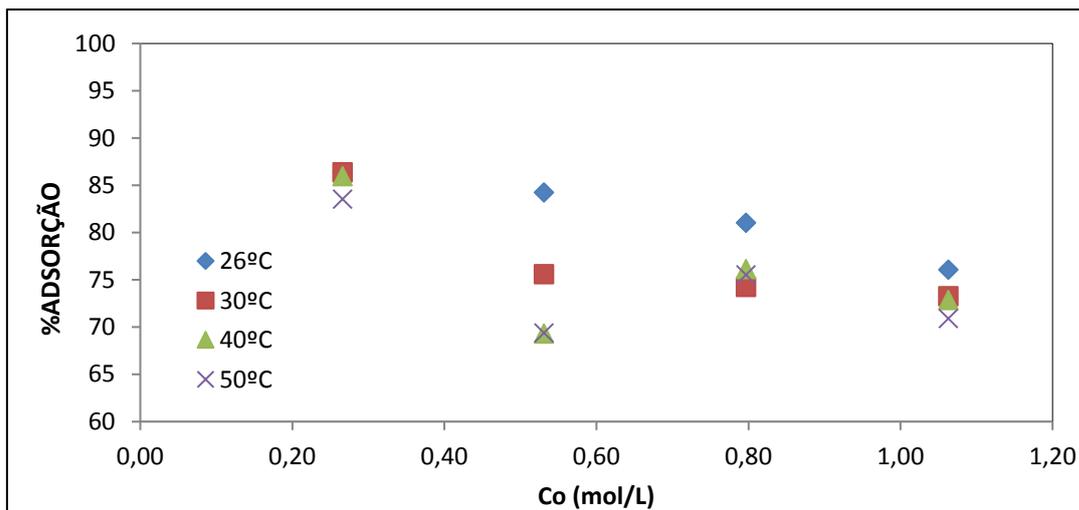


FIGURA 8.23: Influência da variação de temperatura no percentual de adsorção. ($V = 100 \text{ mL}$; $r = 150 \text{ rpm}$; $m_{CA} = 0,5000\text{g}$; $t = 7\text{h}$)

Na TABELA 8.10 estão os dados termodinâmicos calculados a partir da plotagem do logaritmo neperiano da constante de equilíbrio ($\ln k_c$) versus o inverso da temperatura ($1/T$).

TABELA 8.10: Parâmetros termodinâmicos do experimento.

$C_{inicial}$ (mol/L)	T (K)	Kc	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (J.mol/K)
0,266	299	6,341	-4,591	-7,269	-8,666
	303	5,351	-4,170		
	313	4,282	-3,615		
	323	3,183	-2,878		
0,531	299	6,391	-4,673	--25,917	-77,577
	303	3,103	-2,852		
	313	2,884	-2,668		
	323	2,745	-2,543		
0,797	299	6,136	-4,721	-6,734	-11,793
	303	2,261	-2,123		
	313	3,194	-3,022		
	323	2,688	-3,015		
1,063	299	5,076	-4,362	-7,477	-15,765
	303	2,267	-2,197		
	313	3,092	-3,031		
	323	2,440	-2,395		

Todos os ensaios apresentaram ΔG° negativos entre -4,721 e -2,123 Kj/mol⁻¹, indicando que o processo de adsorção de fenol é espontâneo. Conforme indicado por Jaycock *et al.* (1981), geralmente, energias livres no intervalo de -20 a 0 kJ/mol indicam um processo de fissionorção, enquanto que no intervalo de -20 a -80 kJ/mol indicam um processo de adsorção por fisissorção junto com quimissorção e no intervalo entre -80 e -400 kJ/mol indicam processo de quimissorção. Esta observação sugere a ocorrência de fisissorção para a adsorção ocorrida no referido estudo. Uma observação importante a se fazer é que com o aumento da concentração de fenol o ΔG° torna-se menor, ou seja, o aumento do gradiente de concentração no meio torna o processo ainda mais espontâneo.

Para todas as concentrações os valores tanto de (ΔH°) quanto de (ΔS°) foram negativos, variando entre -25,917 e -7,477 KJ/mol⁻¹ e -74,577 e -8,666 J/mol*K, respectivamente. Esses resultados indicam que a adsorção foi exotérmica e que o grau de liberdade entre as espécies envolvidas foi pequeno, ou seja, ocorreu um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas do adsorbato em camadas mais ordenadas da superfície do adsorvente. Apenas para a concentração de 0,531 mol/L se obteve um resultado de (ΔH°) e (ΔS°) discrepante das demais, que pode ser justificado pelo fato de que nas temperaturas de 40°C e 50°C não houve variação do percentual de fenol adsorvido no CA 69,34 e 69,39%, respectivamente. Aumentando com isso o potencial exotérmico e um grau de organização do processo.

8.9 Dessorção

O princípio para se estudar a recuperação de fenol partiu da escolha das soluções de NaOH 1,0 M, H₂O quente (80°C) e Álcool Etílico PA 95%, visto que cada uma representa um tipo de interação diferente com o fenol ou a superfície do CA. O hidróxido de sódio reage com o fenol facilitando assim a recuperação deste na forma do sal de fenolato de sódio. A água quente é utilizada para favorecer a abertura dos poros, comprovado anteriormente nos ensaios de temperatura, e permitir a remoção do fenol adsorvido nos poros. Não se considera aqui a solubilidade do fenol em água, tendo em vista que esta é limitada devido ao comportamento de ácido fraco que o fenol assume em soluções puramente aquosas. O álcool etílico possibilita uma remoção via solubilidade, tendo em vista que o fenol é muito solúvel em álcoois, éteres e em vários outros solventes polares, além de hidrocarbonetos, tais como benzeno (BUSCA *et al.*, 2008). Esta solubilidade é aumentada quando se tem soluções alcólicas diluídas, devido ao aumento de polaridade no meio (SOTO *et al.*, 2011). A partir daí surgiu o interesse em estudar uma amostra diluída deste (Álcool Etílico PA diluído 70%) e uma opção mais viável economicamente como o Álcool Etílico comercial (92,8° INPM). De modo geral, quando se fala de recuperação por solvente deve se levar em conta a acessibilidade do solvente nos microporos, a solubilidade do sorbato e as interações adsorbato-superfície do carvão.

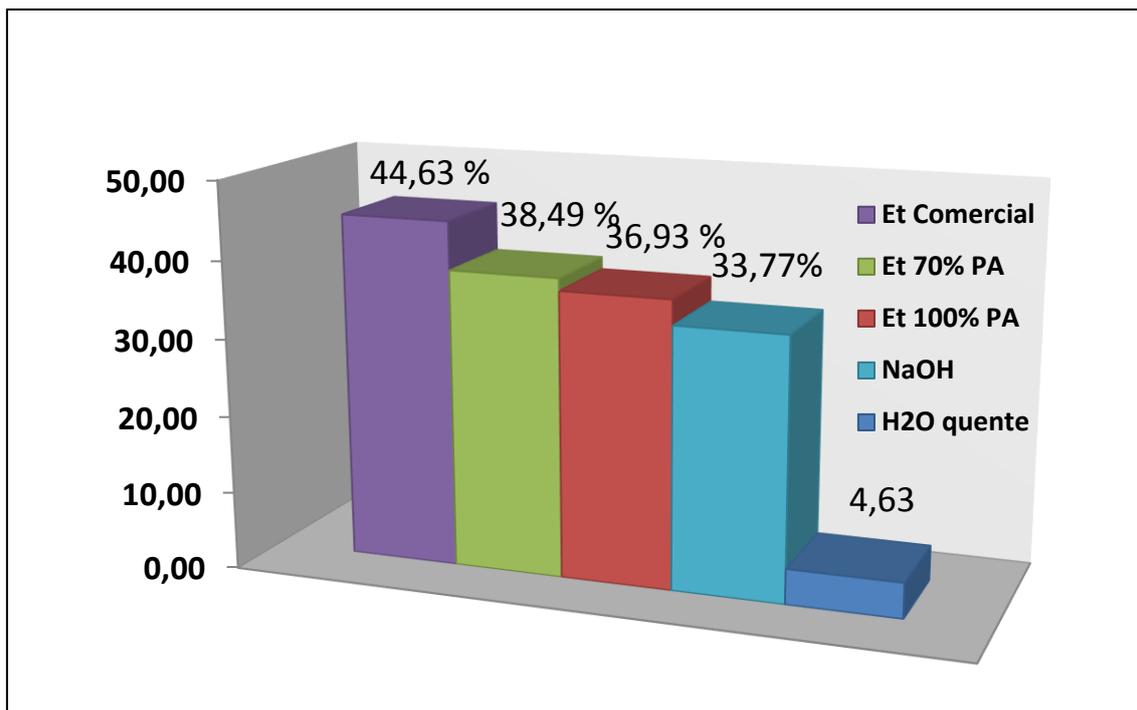


FIGURA 8.24 Dessorção de fenol usando H₂O quente, NaOH 1,0 mol/L, Álcool Etílico PA 95%, Álcool Etílico PA diluído 70% e Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM.

Na FIGURA 8.24, observa-se os resultados dos ensaios de avaliação da recuperação do fenol adsorvido no CA, a partir de soluções de NaOH 1,0 M, H₂O quente (80°) e Álcool Etílico PA 95%, Álcool Etílico PA diluído 70% e Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM. Como pode ser observada, a amostra que apresentou maior percentual de recuperação de fenol adsorvido foi a que usa Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM (44,63%). A água quente teve a menor eficiência, apenas 4,63%, a amostra de hidróxido foi capaz de recuperar apenas 33,77% do fenol, ficando as maiores porcentagens de recuperação por conta do álcool etílico que conseguiu 36,96, 38,49 e 44,63% para o Álcool Etílico PA 95%, o Álcool Etílico PA diluído 70% e o Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM, respectivamente. A diferença entre as amostras de Álcool Etílico PA 95% puro e da mesma amostra diluída a 70% e o Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM mesmo sendo pequenas demonstra o fato descrito por SOTO *et al.* em 2011 de que soluções alcóolicas diluídas favorecem a recuperação de fenol.

A quantidade de ciclos possíveis para recuperação total de fenol não foi avaliada no presente estudo ficando esta avaliação como sugestão para trabalhos futuros.

8.10 Coluna

O estudo de adsorção em coluna foi realizado considerando-se duas situações de variações. Primeiramente, mantiveram-se as concentrações de fenol bem próximas – 0,787 e 0,910 mol/L, respectivamente, variando a vazão de percolação de 12,0 mL/min para 17,0 mL/min. No segundo caso, variou-se significativamente a concentração de fenol de 0,910 para 2,031 mol/L, mantendo a vazão de percolação fixa em 17,0 mL/min. As vazões para a dessorção foi mantida fixa em 7,0 mL/min para todos os casos. Na TABELA 8.11, encontram-se os dados das condições nas quais foram realizados os ensaios em coluna.

TABELA 8.11: Dados das condições dos ensaios em coluna.

	1º Coluna	2ª Coluna	3ª Coluna
Altura da Coluna de CA (cm)	20	20	20
Diâmetro da Coluna	2,50	2,50	2,50
Massa de CA na coluna (g)	23,900	23,035	23,035
Concentração (mol/L)	0,787	0,910	2,031
Vazão de Entrada de Fenol (mL/min)	12,00	17,00	17,00
Vazão de Saída de Fenol (mL/min)	10,20	15,00	15,00
Tempo de percolação de Fenol (min)	960	680	720
Volume de solução de Fenol (L)	11,200	11,570	12,200
Quantidade de Fenol retido na coluna (mol)	8,816	10,528	24,778
Vazão de Entrada do Álcool (mL/min)	7,00	7,00	7,00
Vazão de Saída de Álcool (mL/min)	6,10	5,80	5,80
Tempo de percolação de Álcool (min)	420	300	600
Volume de Álcool (L)	2,950	2,100	3,950

As FIGURAS de 8.25 e 8.26 demonstram os dados obtidos nos ensaios conforme condições da TABELA 8.11 para uma solução sintética de fenol de 0,787 mol/L, considerando uma vazão de entrada de 12,0 mL/min e a dessorção do fenol adsorvido com Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM, na vazão de entrada de 7,0 mL/min, respectivamente.

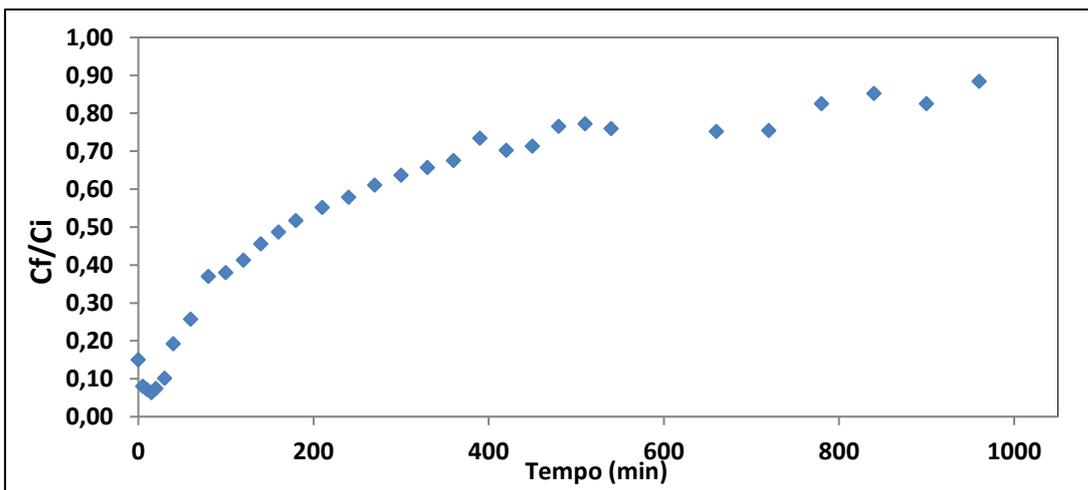


FIGURA 8.25: Cinética de adsorção em coluna considerando a concentração de fenol de 0,787 mol/L e vazão de 12 mL/min.

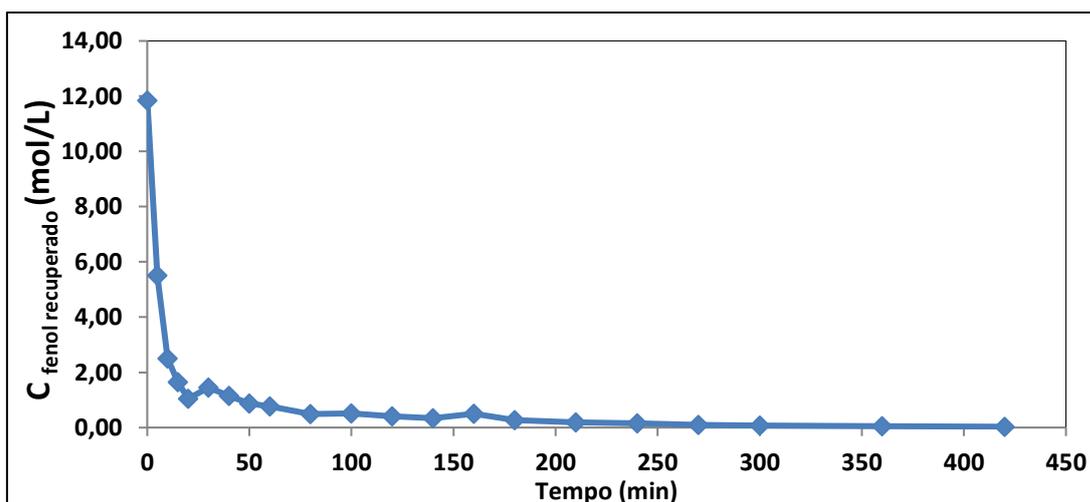


FIGURA 8.26: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,787 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.

Os resultados mostrados nas FIGURAS acima indicam que, a uma vazão de 12 mL/min, a adsorção de fenol 0,787 mol/L leva 510 min até se atingir o equilíbrio tendo sido preenchido uma razão de concentração final (**Cf**) de fenol que sai da coluna *versus* a concentração de fenol de entrada da coluna (**Ci**) - **Cf/Ci** – superior a 0,70. Observa-se que o preenchimento inicial toma a forma linear, atingindo gradativamente o formato de isoterma do Tipo I. Na FIGURA 8.23, observa-se que

do total de fenol que passou pela coluna (8,816 mol considerando o volume total de solução de 11,200L), uma quantidade acima deste valor foi encontrada já nos 5 minutos iniciais de passagem do Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM, que indicou uma concentração de fenol de 11,85 mol/L. A explicação para a ocorrência deste fato baseia-se na possível solubilização de grupos fenólicos presentes nos grupos funcionais de superfície do CA. A dessorção total da coluna foi obtida com 300 minutos de passagem de álcool pela coluna.

Em nenhum dos casos de estudo em colunas foi esperada a saturação completa da coluna, que geraria uma razão C_f/C_i igual a 1, devido ao fato do tempo experimental ser muito longo e, para tal, seria necessária a interrupção da análise, deixando de ser uma análise em fluxo contínuo. Ficará como proposta para trabalhos futuros com este CA o estudo de saturação em coluna.

Já nas FIGURAS 8.24 e 8.25 estão apresentados os resultados de cinética das condições da TABELA 8.7 para uma solução sintética de fenol de 0,910 mol/L, considerando uma vazão de entrada de 17,0 mL/min e a dessorção do fenol adsorvido com Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM na vazão de entrada de 7,0 mL/min, respectivamente.

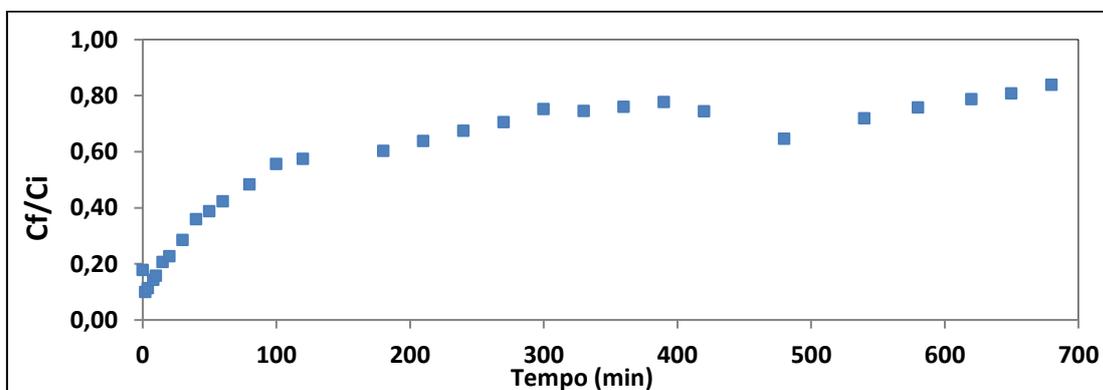


FIGURA 8.27: Cinética de adsorção em coluna considerando a concentração de fenol de 0,910 mol/L e vazão de 17 mL/min.

Na vazão de 17 mL/min observa-se também uma isoterma do Tipo I com resultados mais instáveis ao final da curva. O equilíbrio para este caso foi atingido com pelo menos 300 minutos de experimento preenchendo uma razão de C_f/C_i superior a 0,70.

Estas flutuações observadas nos resultados após atingir o estado de equilíbrio de adsorção podem ser devido ao aumento da vazão de entrada para sistemas em baixas concentrações, dificultando assim as interações fenol-carvão.

Considerando que a adsorção de fenol ocorre por dois princípios básicos de interação fenol-superfície e fenol - sítios ativos de poros, percebe-se que em baixas concentrações a vazão de entrada é fator importante para permitir o melhor contato fenol CA para que ocorra a adsorção.

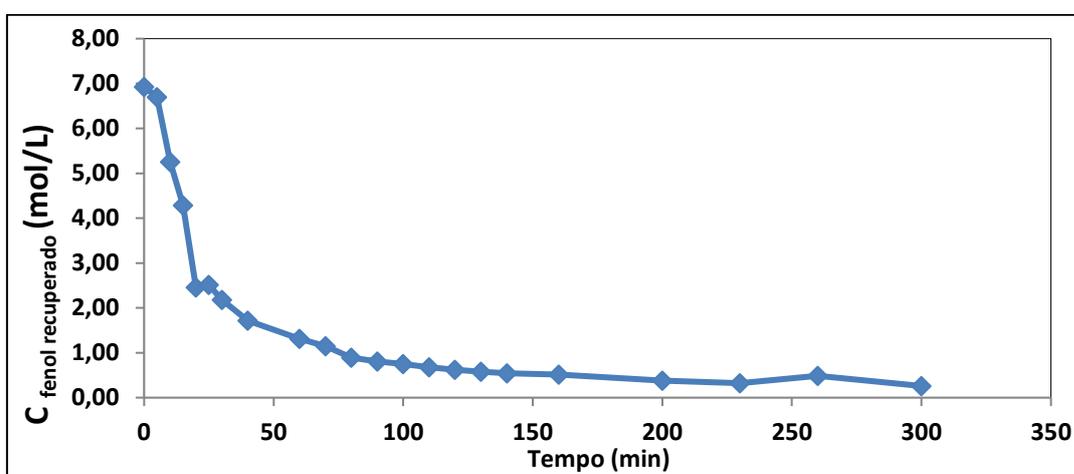


FIGURA 8.25: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,910 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.

No caso da dessorção com o Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM, observa-se que a dessorção já não foi imediata como na coluna a 0,787 mol/L e vazão de 12 mL/min. Do total de fenol que passou pela coluna, durante os experimentos (10,528 mol), a dessorção conseguiu recuperar de imediato uma concentração de 6,927 mol/L, inferior à eficiência observada no caso anterior. A dessorção total desta coluna foi obtida, também, com 300 minutos de passagem de álcool pela coluna.

Para se esclarecer melhor a questão da influência da vazão para baixas concentrações, foi realizado um ensaio em coluna considerando a concentração inicial da solução de fenol de 2,031 mol/L e vazão de entrada de 17 mL/min e também a dessorção desta

com Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM a 7,0 mL/min, conforme pode ser acompanhado nas FIGURAS 8.26 e 8.27, respectivamente.

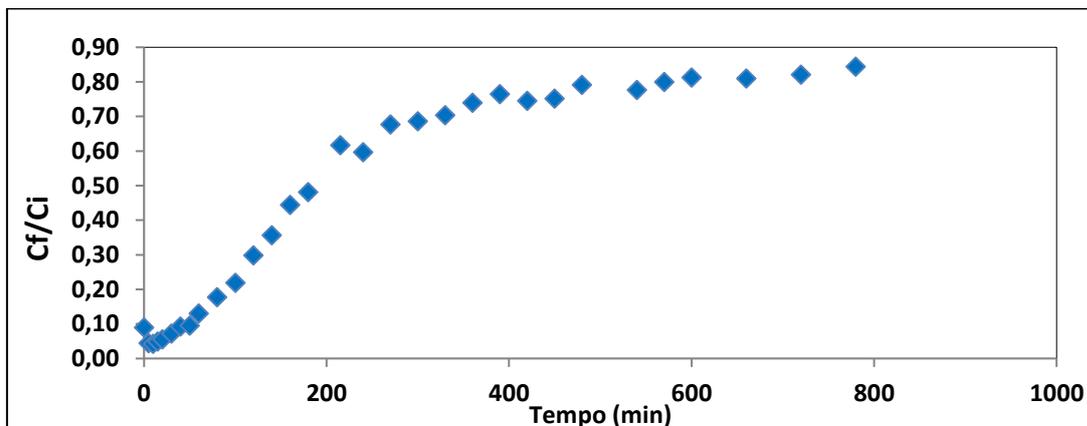


FIGURA 8.26: Cinética de adsorção em coluna considerando a concentração de fenol de 2,031 mol/L e vazão de 17 mL/min.

A cinética em coluna considerando uma solução sintética de fenol 2,031 mol/L, como pode ser percebido acima, apresenta um formato mais simétrico dos dados e atinge o equilíbrio, considerando-se uma razão de apenas 300 minutos de ensaio Cf/Ci superior a 0,70. Fato este que vem ao encontro com as considerações feitas a respeito das interferências que a vazão pode ocasionar no processo de adsorção em baixas concentrações.

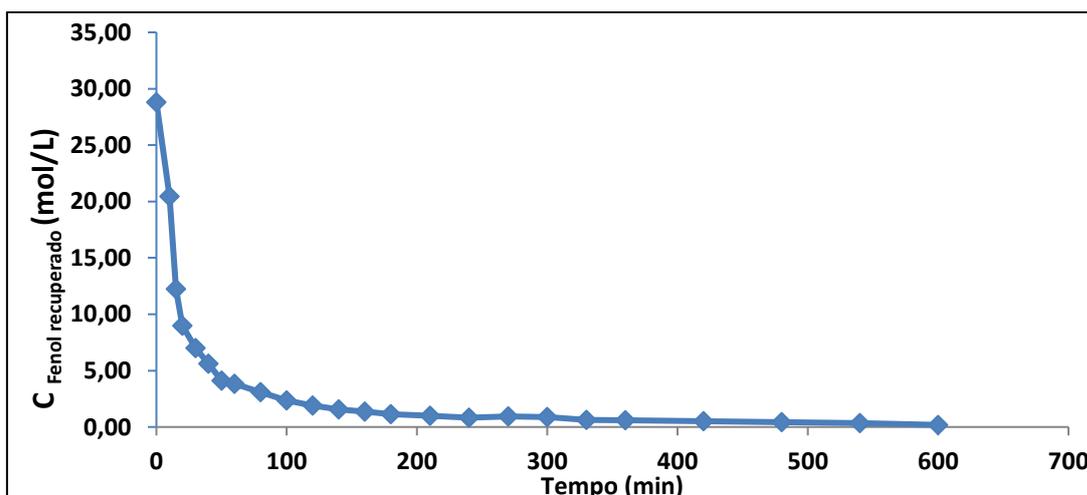


FIGURA 8.27: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 2,031 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.

Os resultados de dessorção para este ensaio em coluna mostrou um comportamento similar ao encontrado para o primeiro ensaio a 0,787 mol/L de fenol, nos quais nos primeiros 5 minutos de dessorção a concentração de fenol encontrada (28,809 mols/L) foi superior ao total de fenol que passou pela coluna (24,778 mols). Considera-se, nesse caso, a possibilidade de solubilização no álcool de fenol presente nos grupos funcionais de superfície do CA. Para este caso, a dessorção completa da coluna foi obtida com no mínimo 400 minutos de passagem de álcool pela coluna.

Em resumo às considerações feitas acima para o estudo de adsorção em coluna, pode-se concluir que o processo de adsorção em coluna é viável, porém, para concentrações baixas de fenol, recomenda-se trabalhar com vazões baixas se possível inferiores a 12 mL/min, para possibilitar o tempo de interação fenol – carvão, deixando vazões maiores para os casos em que estiver se trabalhando com concentrações altas de fenol. Em relação ao processo de dessorção de fenol em coluna, pode-se concluir que esta é muito rápida, atingindo alto percentual de pré-concentração nos minutos iniciais, podendo ocorrer a remoção via solubilização de grupos fenólicos presentes como grupos funcionais da superfície do CA. O que pode ocasionar a redução nas características iniciais do CA, reduzindo assim o número de ciclos possíveis de utilização do CA. A avaliação do número de ciclos de uso do CA não foi realizada no presente trabalho, mas ficará como proposta para trabalhos futuros.

8.11 Ensaio com o Efluente da Refinaria Gabriel Passos

O efluente denominado água de processo da Refinaria Gabriel Passos foi coletado, após a passagem pela primeira etapa da Estação de Tratamento de Resíduos Industriais – ETDI - Caixa Separadora de Água e Óleo, com o objetivo justamente de se coletar o menor teor de óleos e graxas possível. Na FIGURA 8.28, observa-se o ponto 036-AEF (nomenclatura dada pela refinaria), onde foi realizada a coleta do efluente.



FIGURA 8.28: Ponto de Amostragem do Efluente.

Fonte: REGAP, 2012.

Os resultados da caracterização inicial do efluente realizada pelo Laboratório GEOCHEMICAL Technology Serviços Analíticos e Ambientais S/A e pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química da UFMG e os resultados da análise de espectrofotometria UV-Vis, a 270 nm, realizada no Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da UFMG são apresentados na TABELA 8.12.

Inicialmente, o efluente apresentava-se com os seguintes aspectos: coloração marrom claro, turvo e odor característico de petróleo. A concentração de fenol analisada por espectrofotometria de UV-Vis foi de 0,688 mol/L. Essa concentração foi se reduzindo durante os dias de ensaio, mesmo com a amostra preservada em geladeira, chegando ao término dos experimentos com a concentração de 0,567 mol/L. Observa-se que o efluente apresentou valores, consideravelmente, desprezíveis dos metais analisados. O pH da amostra foi 7,68, bem próximo do pH neutro e também na faixa de pH ótimo para a adsorção de fenol que é, como visto nos experimentos anteriores, de 3,0 - 10,0. Um alto teor de sólidos dissolvidos foi encontrado, o que

explica a turbidez encontrada na amostra. A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi de 457,7 mg O₂/L, demonstrando uma concentração considerável de matéria orgânica presente e/ou a presença de espécies oxidadas como sulfetos ou sulfitos, características de amostras de petróleo.

TABELA 8.12: Caracterização do Efluente.

Parâmetros	Resultados Analíticos
pH	7,68
DQO	457,7 mg O ₂ /L
Fenol	0,688 mol/L
Sólidos Suspensos	41 mg/L
Sólidos Dissolvidos	572 mg/L
Metais	µg/mL
Cobalto	< 0,06
Níquel	< 0,06
Cádmio	< 0,02
Chumbo	<0,12
Zinco	0,077
Cobre	<0,04
Cromo	<0,1
Alumínio	< 0,9
Ferro	0,272

Nos itens a seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com o efluente.

8.11.1 Influência da Massa de CA

Na FIGURA 8.29, são apresentados os resultados da influência da massa de CA utilizada nos ensaios sobre a adsorção do fenol, utilizando-se o efluente da REGAP.

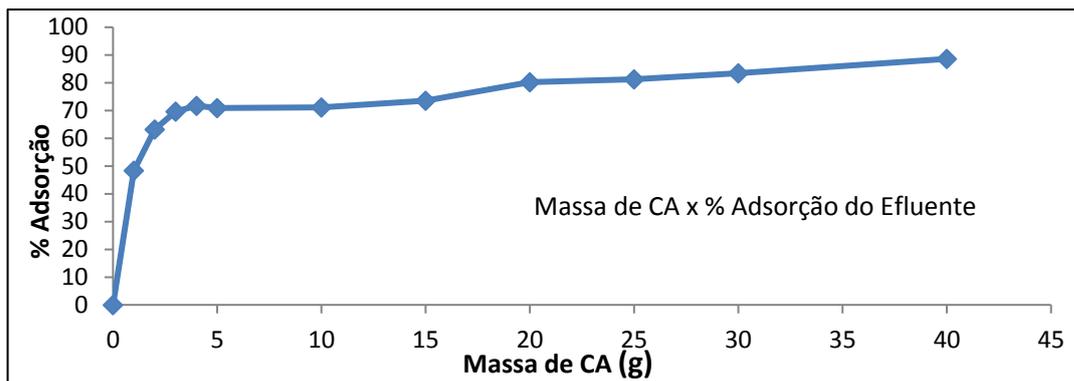


FIGURA 8.29: Variação da massa de CA para adsorção de fenol presente no efluente.

Com apenas 1g de CA o teor de fenol na amostra já havia sido adsorvida cerca de 50% da concentração inicial de 0,574 mol/L de fenol, chegando a atingir os 90% de adsorção com 40g de CA. O experimento procedeu-se até a massa de 40,0 g de CA, pelo fato de com essa massa já se ter sido obtido uma grande formação de cinzas de carvão nos ensaios devido à agitação. Percebe-se, então, que a remoção de fenol é ascendente com o aumento do teor de fenol na amostra, chegando próximo a 90% com 40g de CA. Para reduzir esse efeito, optou-se por uma rotação menor (130 rpm) que a utilizada para os ensaios a partir das soluções sintéticas (150 rpm). A maior massa de CA necessária para a adsorção do fenol presente no efluente em relação à massa necessária para soluções sintéticas, deve-se ao fato da presença de interferentes no meio que competem e/ou dificultam com o fenol no processo de adsorção.

As FIGURAS 8.30 a 8.32 mostram um comparativo dos espectros obtidos na análise via espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier para o CA considerando os 3 (três) casos em estudo: CA puro, CA impregnado com solução sintética de fenol e CA impregnado com efluente. Os resultados demonstram que para a amostra com o efluente a porcentagem de transmitância do pico que indica a presença de grupos OH de fenol diminui significativa em relação ao CA impregnado a com solução sintética. A explicação para este fato baseia-se, primeiramente, na menor concentração de fenol presente no efluente (0,574 mol/L) em comparação ao ensaio com solução sintética (1,063 mol/L), além da possibilidade de interferência na adsorção por outras espécies

presentes no efluente. Além dos picos já identificados no item 8.1.2 como característicos da presença de fenol na amostra de CA, pode-se perceber picos entre a região de 640-670 nm, que, por sua vez, são característicos de hidrocarbonetos de ligação dupla – alquenos presentes no petróleo (SILVERSTEIN, 1994).

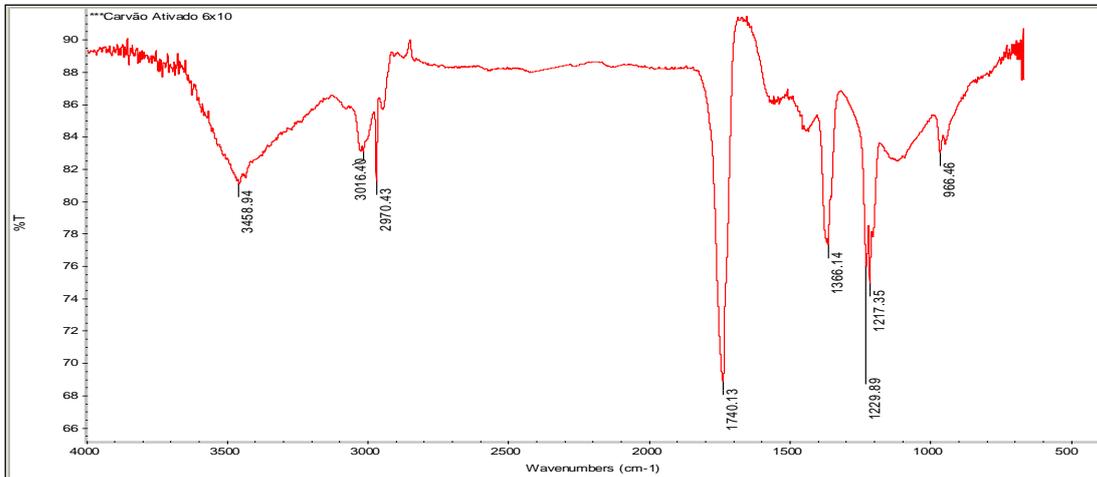


FIGURA 8.30: Espectros de infravermelho - FTIR para a amostra de CA puro.

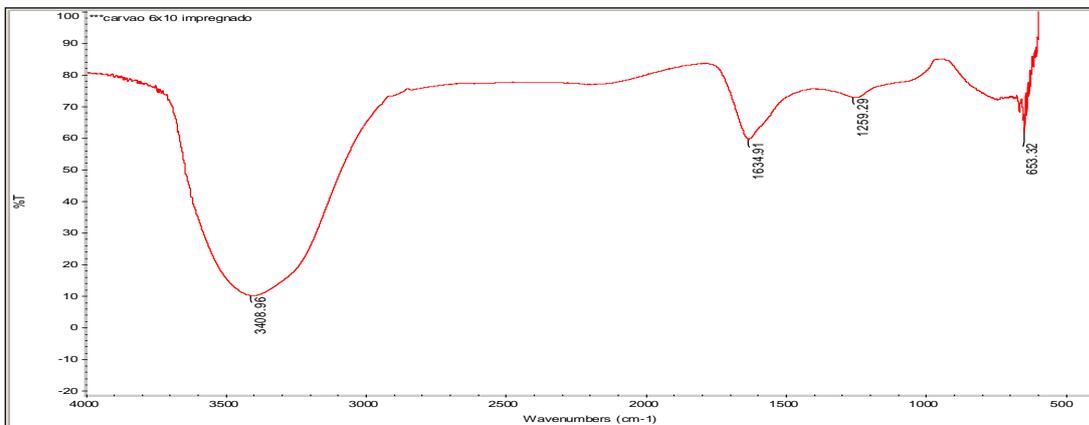


FIGURA 8.31: Espectros de infravermelho - FTIR para a amostra de CA impregnado com solução sintética de fenol 1,063 mol/L.

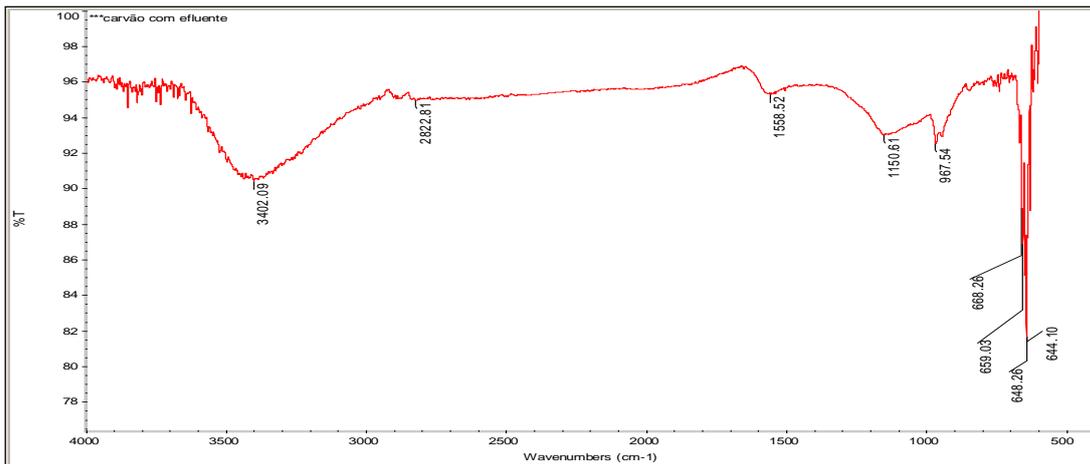


FIGURA 8.32: Espectros de infravermelho - FTIR para a amostra de CA impregnado com efluente 0,574 mol/L de fenol.

8.11.2 Dessorção de fenol impregnado no CA a partir de efluente

Após o ensaio de variação da massa de CA na eficiência de adsorção de fenol do efluente, avaliou-se a dessorção (recuperação) do mesmo utilizando-se solução de NaOH 0,1 mol/L, Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM e H₂O quente a 80 °C. Optou-se por não utilizar o Álcool Etílico PA 95% já que estava apresentando resultados inferiores ao Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM nos ensaios com solução sintética e pelo menor custo do comercial. Os resultados do experimento são apresentados na FIGURA 8.33:

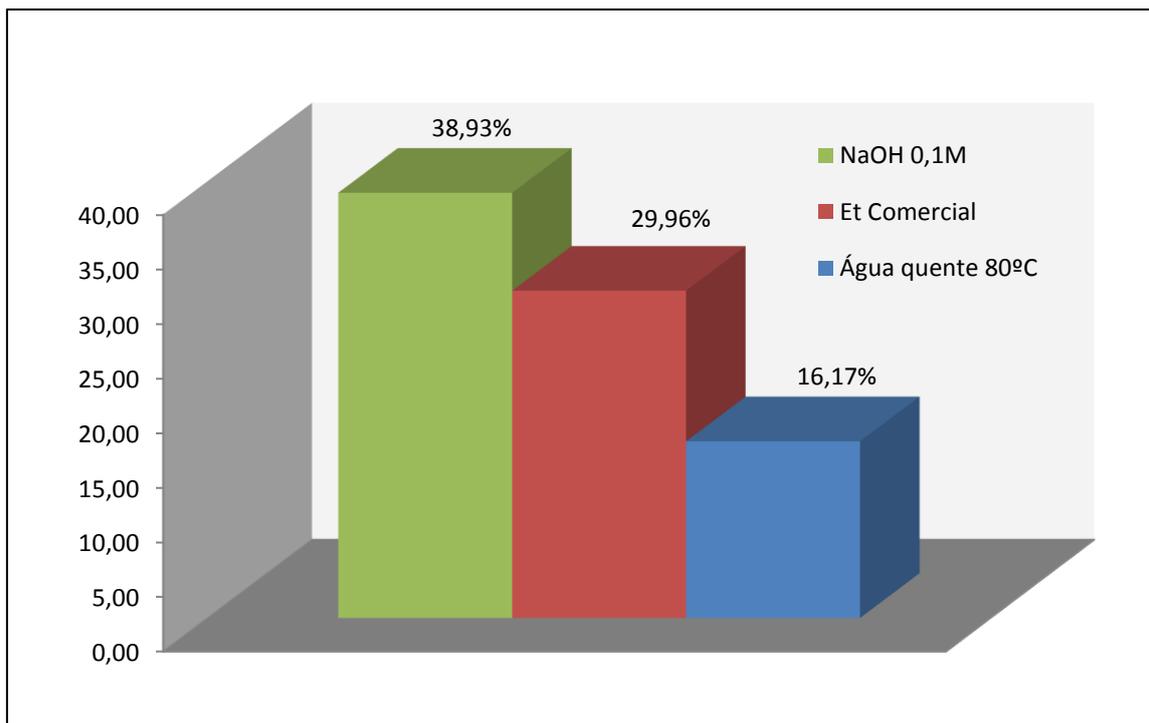


FIGURA 8.33: Resultados do ensaio de dessorção para a amostra de efluente.

Percebe-se que o melhor percentual de dessorção foi quando se utiliza solução de NaOH 0,1 mol/L (38,93%), seguida do Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM (29,96%) e de H₂O quente (16,17%). Ao contrário do que foi observado para o ensaio com solução sintética, o percentual de dessorção, quando se utiliza o Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM, foi inferior ao percentual obtidos para NaOH 1,0 mol/L. Fato este justificado pela possível interferência de outros contaminantes no efluente (hidrocarbonetos, sulfetos e sulfitos oxidados, metais e etc.) que reduziram a solubilidade de fenol no álcool. O percentual de recuperação com NaOH 1,0 mol/L para o efluente (38,93%) se mostrou próximo ao obtido para solução sintética (33,77%). Já a dessorção por H₂O quente foi cerca de 4 (quatro) vezes maior (16,17%) do que para soluções sintéticas (4,63%), provavelmente pelo fato de o fenol sofrer competição por espécies interferentes no preenchimento dos poros, somado ao fato de, na dessorção, este ser mais facilmente removido que no caso de soluções de fenol puras. A maior dessorção por NaOH pode ser compreendida por esta ser uma base forte que remove o fenol adsorvido na forma de íon fenolato independente da presença de espécies interferentes como no caso do efluente. Ao contrário dos efeitos

gerados pelo álcool etílico e H₂O quente, que remove o fenol adsorvido por solubilidade e expansão de poros, respectivamente.

8.11.3 Cinética de Adsorção do Efluente

Na FIGURA 8.34 é possível observar os resultados do ensaio de cinética para a adsorção de fenol na concentração de 0,570 mol/L presente no efluente. O tempo para se atingir o equilíbrio cinético foi de 300 min (5h), coerente com o resultado obtido para os ensaios com solução sintética (360 min – 6h).

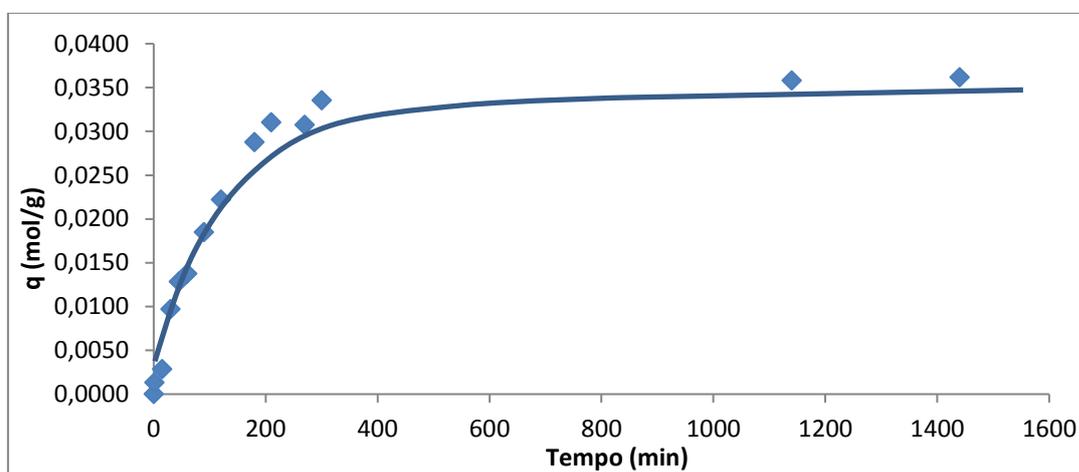


FIGURA 8.34: Cinética de adsorção de fenol com o efluente em teste de bancada.

Os modelos cinéticos aplicados para os resultados obtidos com o efluente foram os mesmos utilizados com as soluções sintéticas, ou seja, modelo de Pseudo 1^a Ordem, Pseudo 2^a Ordem, Elovich e por Difusão Intrapartícula. A TABELA 8.9 contempla os parâmetros calculados para cada modelo, considerando-se os resultados do experimento demonstrado na FIGURA 8.34.

TABELA 8.13: Resultados dos parâmetros dos modelos cinéticos para adsorção do efluente.

Pseudo 1ª Ordem						
R ²	K ₁ (L/min)	q _e (mol/g) exp.	q _e (mol/g) teórico.	Erro Absoluto (%)	Erro Padrão	
0,4673	0,0032	0,0336	0,0138	58,78	0,0055	
Pseudo 2ª Ordem						
R ²	K ₂ (g/mol.min)	h (mol/g.min)	q _e (mol/g) exp.	q _e (mol/g) teórico.	Erro Absoluto (%)	Erro Padrão
0,9906	0,3534	0,0005	0,0336	0,0379	12,81	0,0012
Elovich						
R ²	α (mol/g.min)		β (g/mol)			
0,8611	0,0021		166,67			
Difusão Intrapartícula						
R ²	K _i (mol/g.min ^{0,5})		c			
0,7380	0,0010		0,0069			

Os gráficos gerados quando da aplicação de cada modelo e que resultaram nos parâmetros calculados acima podem ser observados na FIGURA 8.35 a seguir:

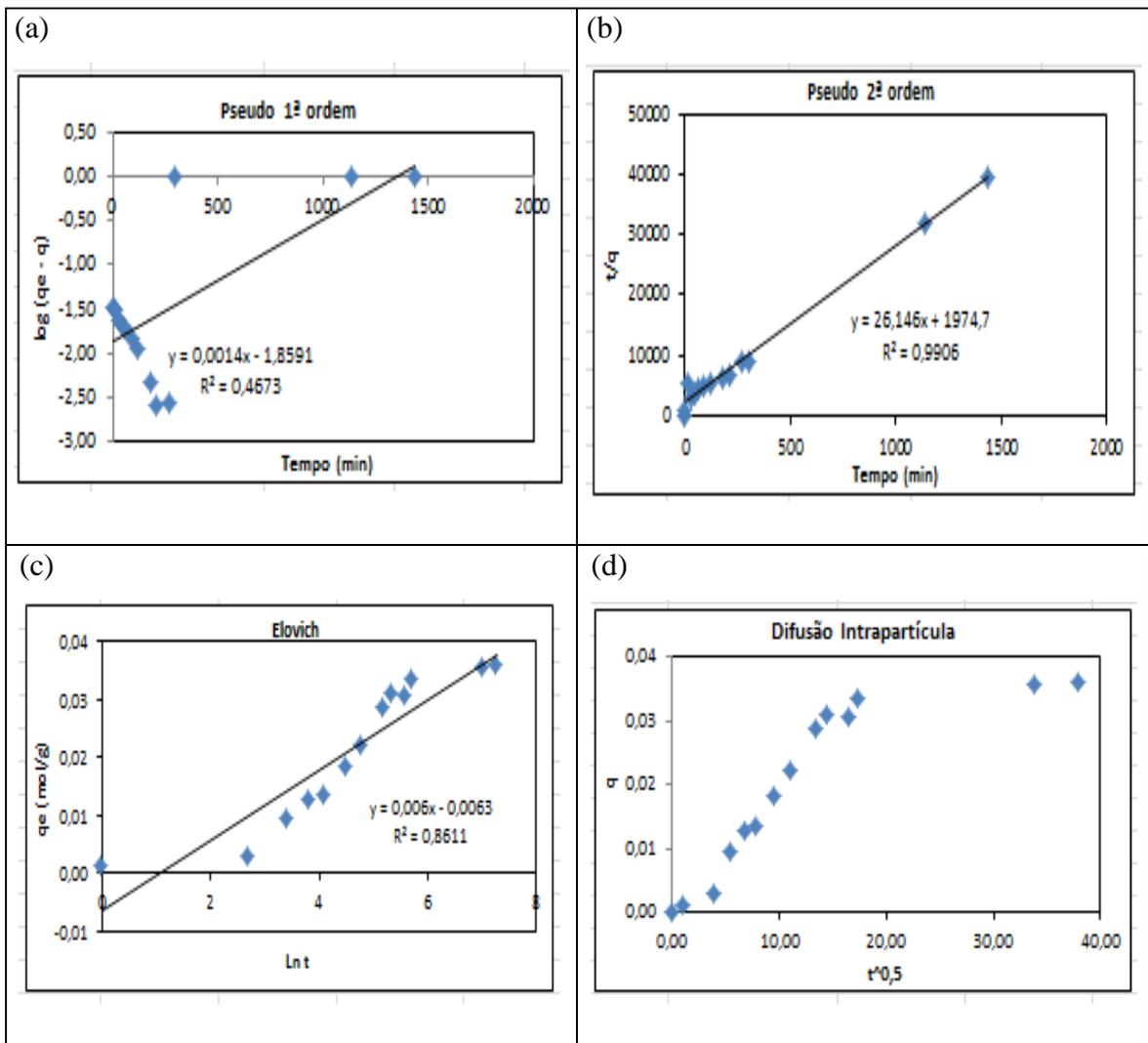


FIGURA 8.35: Gráficos dos modelos de cinética para o efluente: (a) Pseudo 1ª Ordem, (b) Pseudo 2ª Ordem, (c) Elovich e (d) Difusão Intrapartícula.

FONTE: Dados da pesquisa

O modelo de Pseudo 2ª Ordem foi o modelo que apresentou o maior R^2 de 0,9906, com o valor de $q_{e\text{teórico}}$ bem próximo ao $q_{e\text{exp}}$, respectivamente 0,0379 e 0,0336 mol/g. O que permitiu um erro absoluto (%) e erro padrão da ordem de 12,81% e 0,0012, respectivamente. Representando, portanto, a melhor cinética para fenol do efluente, mesmo na presença de interferentes. A quimissorção pode ser considerada como a etapa limitante do processo, indicando que a adsorção de fenol ocorre por reações de superfície até que a ocupação completa dos sítios ocorra (BULUT *et al.*, 2008). As observações feitas por Ho *et al.*, em 1999, de que os sistemas que ocorrem

em longos períodos até que se atinja o equilíbrio são melhor representados pelo modelo de Pseudo 2ª Ordem do que o modelo Pseudo 1ª Ordem, pode ser confirmado tanto para soluções sintéticas de fenol como também para o efluente em questão. Na TABELA 8.10 e FIGURA 8.36 encontram-se os resultados do cálculo teste para os parâmetros do modelo Pseudo 1ª Ordem, considerando-se apenas os 300 min iniciais de adsorção. Realmente, este modelo se aplica bem para o tempo inicial de ensaio antes de se atingir o equilíbrio, com um R^2 de 0,964, ou seja, nos momentos iniciais, considera-se que ainda não se estabeleceu interações de superfície entre o CA e o fenol.

TABELA 8.14: Modelo Pseudo 1ª Ordem considerando os 300 minutos iniciais de cinética.

Pseudo 1ª Ordem						
R^2	K_1 (L/min)	q_e (mol/g) exp.	q_e (mol/g) teórico	Erro Absoluto (%)	Erro Padrão	
0,964	-0,0104	0,0336	0,0341	1,51	0,00014	

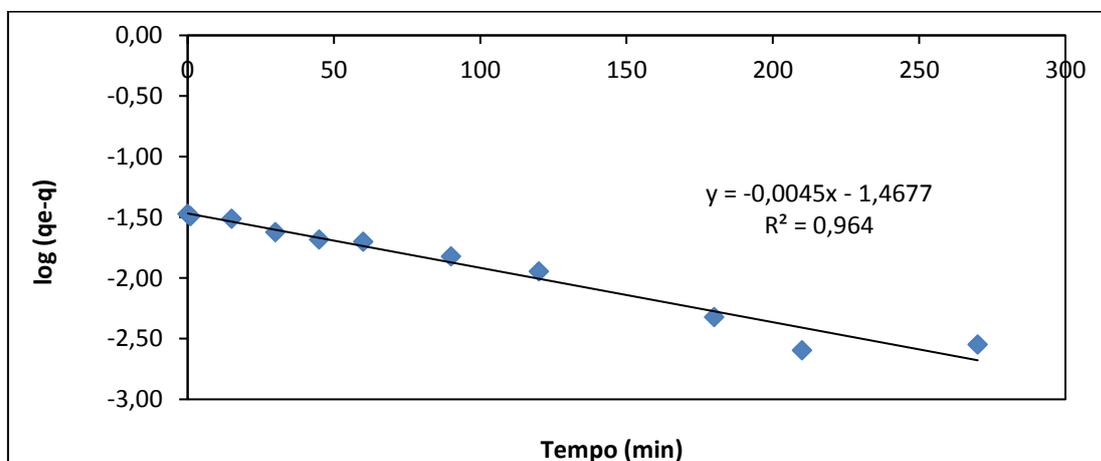


FIGURA 8.36: Modelo Pseudo 1ª Ordem para os 300 min. iniciais.

8.1.1 Colunas com Efluente

O estudo de adsorção em coluna para o efluente foi realizado considerando as condições conforme TABELA 8.12 a seguir:

TABELA 8.15: Dados de realização do experimento em coluna para o efluente.

	1º Coluna	2ª Coluna
Altura da Coluna de CA (cm)	45	45
Diâmetro da Coluna	2,50	2,50
Massa de CA na coluna (g)	52,35	52,35
Concentração de Fenol no Efluente (mol/L)	0,589	0,565
Vazão de Entrada de Efluente (mL/min)	12,00	17,00
Vazão de Saída de Efluente (mL/min)	9,30	14,60
Tempo de percolação de Efluente (min)	1.080	600
Volume de Efluente (L)	12,550	10,200
Quantidade de Fenol retido na coluna (mol)	7,392	5,763
Vazão de Entrada do Álcool (mL/min)	7,00	7,00
Vazão de Saída de Álcool (mL/min)	4,60	4,60
Tempo de percolação de Álcool (min)	540	690
Volume de Álcool (L)	3,80	4,85

A altura de massa de CA na coluna para o efluente foi maior que a considerada para a amostra sintética de fenol, tendo em vista que no efluente estão presentes outras espécies que podem adsorver no CA, saturando-o mais rapidamente.

Apesar de os resultados de dessorção terem indicado uma maior eficiência de recuperação de fenol utilizando-se NaOH 0,1 M, optou-se por realizar os ensaios de dessorção em coluna com o Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM, justamente por este ter sido utilizado nos ensaios em coluna, a partir de solução sintética, para que

fosse possível comparar a eficiência e o tempo de dessorção da coluna mesmo quando se se adsorve o efluente.

As FIGURAS 8.37 e 8.38 representam os resultados de cinética em coluna para o efluente considerando a vazão de entrada de 12,0 mL/min e a recuperação do fenol adsorvido na mesma com Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM na vazão de entrada de 7,0 mL/min, respectivamente.

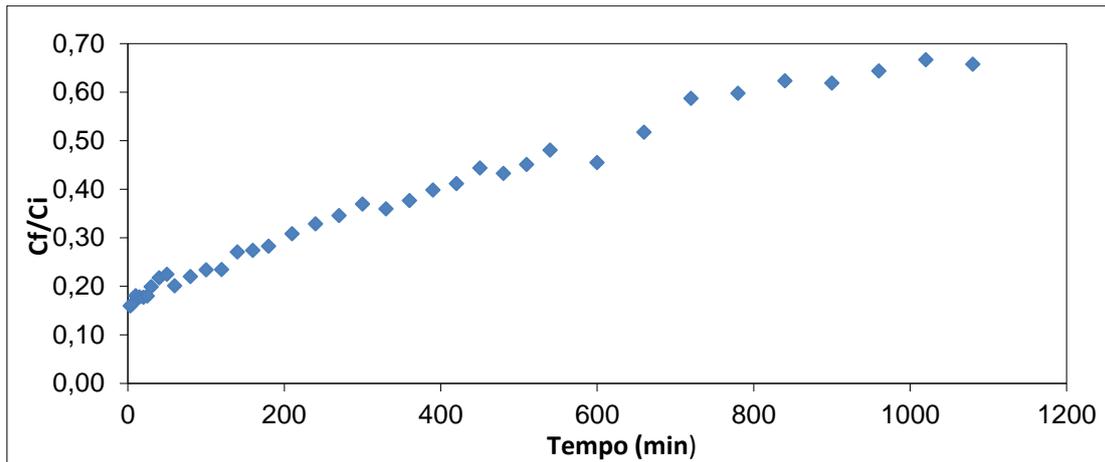


FIGURA 8.37: Cinética de adsorção em coluna considerando efluente de refino com concentração de fenol de 0,589 mol/L e vazão de 12 mL/min.

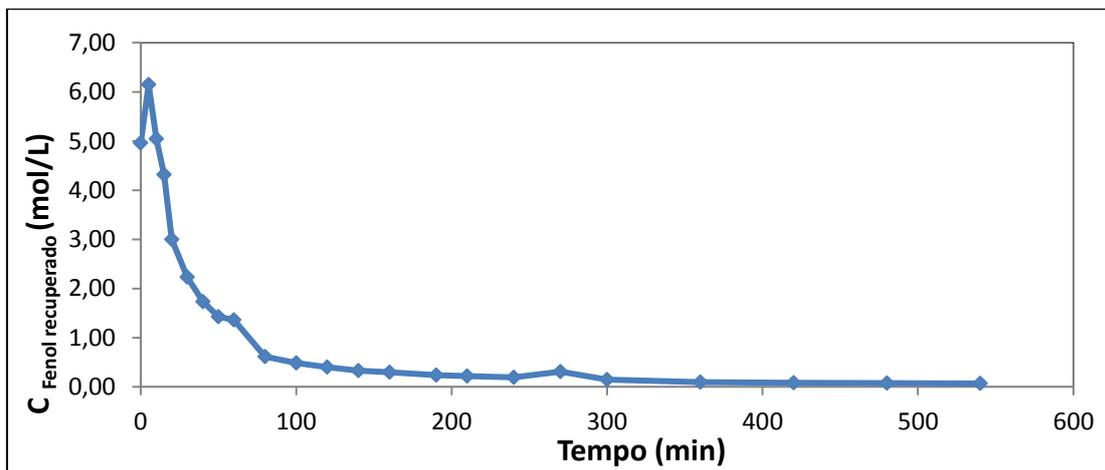


FIGURA 8.38: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,589 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.

Os resultados de cinética da FIGURA 8.37 indicam que a uma vazão de 12 mL/min a remoção de fenol no efluente, considerando a concentração inicial de 0,589 mol/L, demora cerca de 850 min até que se atinja o equilíbrio do sistema em coluna e o preenchimento desta atinja pelo menos uma razão de concentração final (Cf) de fenol que sai da coluna *versus* a concentração de fenol de entrada da coluna (Ci) - Cf/Ci - igual a 0,60. Observa-se que o preenchimento inicial toma a forma linear, atingindo gradativamente o formato de isoterma do tipo I (Langmuir). Na FIGURA 8.38, observa-se que nos 10 minutos iniciais de passagem do álcool pela coluna já foi possível remover 70-80% da concentração de fenol adsorvido na coluna.

Já nas FIGURAS 8.39 E 8.40 estão representados os resultados de cinética de adsorção em coluna para o efluente, considerando vazão de entrada de 17,0 mL/min e a recuperação do fenol adsorvido com Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM em uma vazão de entrada de 7,0 mL/min, respectivamente.

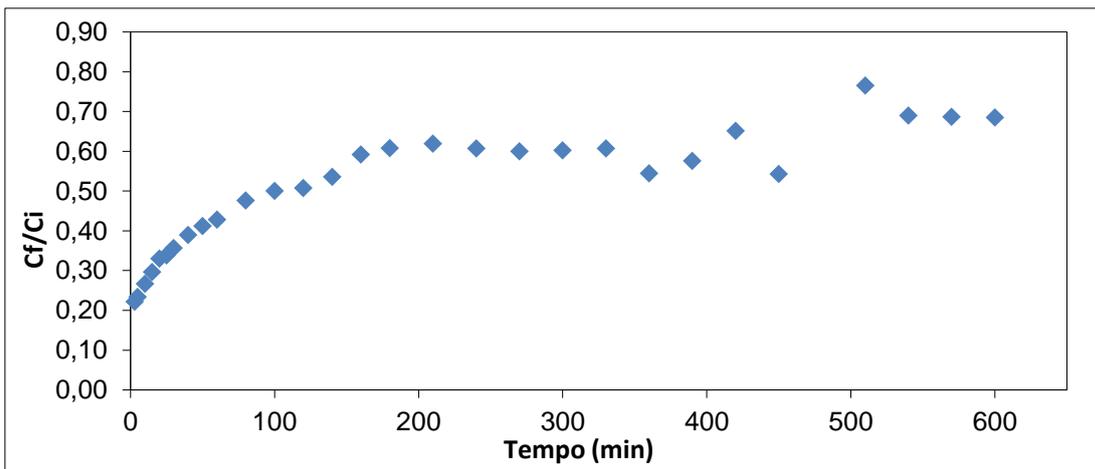


FIGURA 8.39: Cinética de adsorção em coluna considerando efluente de refino com concentração de fenol de 0,565 mol/L e vazão de 17 mL/min.

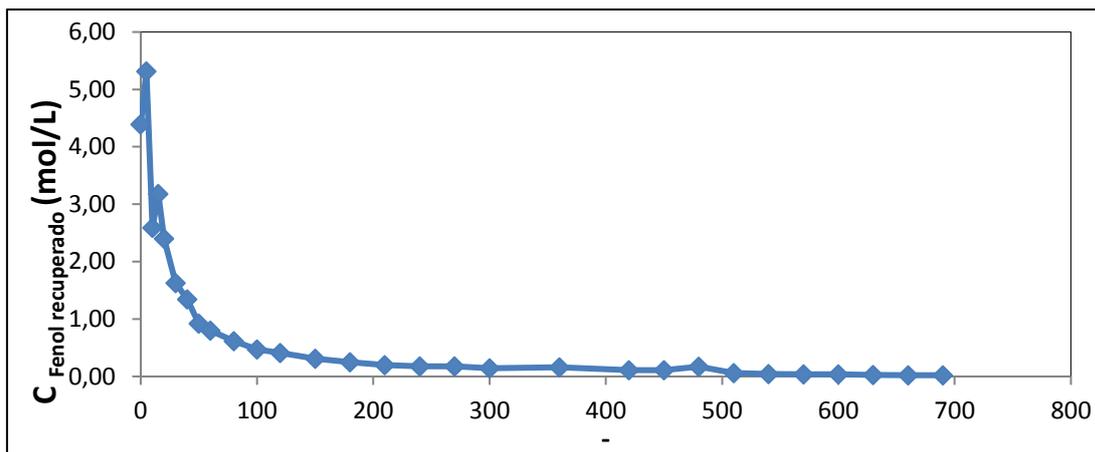


FIGURA 8.40: Dessorção do fenol retido na coluna considerando concentração inicial de 0,565 mol/L e vazão de dessorção de 7,0 mL/min.

Para a vazão de 17,0 mL/min de entrada de efluente na coluna, observa-se uma isoterma do tipo I, desde o início do preenchimento da coluna, ficando os resultados mais variáveis ao final da curva. O equilíbrio para esta coluna foi atingido já nos 200 minutos iniciais de ensaios preenchendo uma razão de C_f/C_i igual a 0,60.

A ocorrência de flutuações nos resultados próximo de atingir o equilíbrio, tanto para coluna quando se usou solução sintética de fenol a 0,910 mol/L e vazão de 17 mL/min como também quando se usou o efluente a 17 mL/min, demonstra que ao se aumentar a vazão de entrada para sistemas com baixas concentrações o percentual de adsorção se torna instável. Considerando-se que a adsorção de fenol ocorre por dois princípios básicos de interação fenol-superfície e fenol-sítios ativos em poros, percebe-se que em baixas concentrações a vazão de entrada é fator importante para permitir o melhor contato fenol CA, para que ocorra a adsorção. Quando se aumenta a concentração de fenol no meio, essa dificuldade de interação é menos expressiva.

Assim como no experimento em coluna para solução sintética não foi esperada a saturação completa da coluna, que geraria uma razão C_f/C_i igual a 1, devido ao fato de o tempo experimental ser muito longo e seria necessária a interrupção da análise e deixaria de ser uma análise em fluxo contínuo. Ficará como proposta para trabalhos futuros com o este CA o estudo de saturação em coluna.

O percentual de recuperação de fenol adsorvido na coluna com vazão de 17 mL/min foi de 90% já nos primeiros 5 minutos iniciais de passagem de Álcool Etílico Comercial a 92,8° INPM pela coluna. Resultado superior ao encontrado para a coluna preenchida com vazão de 12 mL/min, já que maior número de mols de fenol estavam adsorvidos na coluna a 17 mL/min.

9 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados neste trabalho, com uma caracterização prévia de algumas das propriedades do CA produzido da casca de coco de dendê (adquirido da empresa Carbonmar Comércio e Serviços de Carvão Ativado Ltda), e análise dos principais fatores interferentes no processo de adsorção, bem como pelo estudo em coluna e pelo estudo de caso com o efluente de processo de refino da Refinaria Gabriel Passos, percebe-se que o CA apresentou características físicas e químicas em comum com a maioria dos carvões ativados encontrados no mercado e em revisões bibliográficas.

Quanto à caracterização do CA em estudo, os resultados obtidos pela análise de BET indicaram uma área superficial específica de $503,48 \text{ m}^2/\text{g}$, porém pelo fato do método de BET não se aplicar para isoterma do Tipo I encontrada para o CA, aplicou-se o método de Dubinin- Radushkevich (D-R), o que permitiu obter-se uma área superficial específica de $733,00 \text{ m}^2/\text{g}$, coerente com dados da literatura e próximos da faixa fornecida pelo fabricante $850\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

A Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) mostra tanto a presença de grupos funcionais que conferem acidez (ácidos carboxílicos, fenóis, δ -lactonas, ésteres) quanto a de grupos que dão um caráter básico à superfície do CA, além de presença de alcenos, que podem se referir à parte da estrutura de alguns grupos funcionais encontrados. O caráter ácido-base confirmou a presença dos grupamentos carboxílicos, lactonas fenólicos e grupos básicos, com maior concentração para os grupos básicos comprovando a pouca oxidação do CA.

Já em relação ao estudo dos fatores de influência no processo de adsorção, tem-se que, com apenas $1,0\text{g}$ de CA já se obtêm um percentual de cerca de 90% de adsorção mesmo em baixas concentrações ($0,266$ a $0,797 \text{ mol/L}$), percentual este que reduz com o aumento de massa de CA e que se mantêm alto para altas concentrações ($1,063 \text{ mol/L}$). O aumento da concentração do soluto no meio favorece a eficiência no processo de adsorção, porém altas porcentagens de adsorção já são observadas

mesmo em baixas concentrações (0,106 mol/L – 84,86%), para uma massa fixa de CA de 0,50000g.

A influência do pH no meio com 0,531 mol/L e 1,063 mol/L de fenol indicou influência em pH acima de 10,0 causada pela redução das interações CA-fenol na presença de cargas negativas, e também há ocorrência em $\text{pH} > \text{pK}_a$ de formação de íon fenolato, que repulsa as superfícies do CA. O Potencial de Carga Zero (PCZ) foi encontrado ser em pH 8,0.

O estudo de cinética, determinação de parâmetros termodinâmicos e de isoterma foram realizados para as concentrações entre 0,266 e 1,063 mol/L de fenol. O modelo cinético encontrado foi o Pseudo 2ª Ordem, com o equilíbrio de adsorção atingido em 6 horas de experimento e R^2 variando entre 0,9664 a 0,9848. O modelo de Freundlich com R^2 variando entre 0,8634 e 0,9844 indicou ser o mais aplicável para isoterma. Já no estudo de termodinâmica o ΔG° ficou entre -20 a 0 kJ/mol indicando que o processo é espontâneo e a ocorrência de fisissorção, o ΔH° e ΔS° apresentaram-se negativos variando entre -25,917 e -7,477 KJ/mol⁻¹ e -74,577 e -8,666 J/mol*K, respectivamente, indicando que todo o processo gera uma adsorção exotérmica e com menor grau de liberdade entre as espécies.

O Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM conseguiu recuperar 44,63% do fenol adsorvido em batelada e, por isso, foi utilizado nos ensaios em coluna. Estes por sua vez, foram avaliados através das vazões de 12,0 e 17,0 mL/min de para soluções de fenol nas concentrações de 0,787, 0,910 e 2,031 mol/L. As melhores condições para o estudo em coluna considera 12,0 mL/min a melhor vazão para concentrações baixas e, no caso de 17,0 mL/min, o melhor resultado é para a concentração de 2,031 mol/L. A dessorção em coluna é rápida, porém esta pode gerar a solubilização de grupos fenólicos presentes na superfície do CA, reduzindo desta forma o número de ciclos para uso do CA.

Os resultados com o efluente também se mostrou viável na adsorção, a começar pelo estudo da quantidade de carvão utilizado que com apenas 1,0 g conseguiu adsorver 50% do fenol, chegando a 90% de adsorção com 40g de CA. O melhor dessorvente para o efluente foi o NaOH 0,1M com 38,93% de recuperação, porém para o estudo

em coluna mesmo com uma recuperação de apenas 29,96%, optou-se em utilizar o Álcool Etílico Comercial 92,8° INPM para ver se o comportamento deste é semelhante ao utilizado para solução sintética. A cinética para a amostra de efluente também foi acompanhada pelo modelo Pseudo 2ª Ordem com R^2 de 0,9906. O estudo em leito fixo foi realizado, também, nas vazões de 12 e 17 mL/min, tendo sido obtido bons resultados para ambas com um tempo de equilíbrio menor para a vazão de 17 mL/min, porém mais perturbador para o sistema.

Portanto, feitas todas as considerações acima, temos que o CA de casca de coco de dendê é promissor no uso para remoção de fenol a partir de amostras de efluentes e soluções sintéticas mesmo tendo uma área superficial baixa.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros em adsorção com o CA de casca de dendê, propõem-se as seguintes análises:

- Tratamento do CA com ureia, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, separadamente, como citado por STAVROPOULOS (2008), para aumentar a área superficial deste e imprimir, à sua superfície, um caráter mais básico, visando à melhoria da eficiência de remoção de fenol por adsorção no CA;
- Estudo da adsorção de outros contaminantes;
- Caracterização química elementar do CA;
- Análise de Raios-X do CA;
- Estudo do potencial de utilização do CA após sucessivas dessorções;
- Estudo da aplicação de outros dessorventes para o CA;
- Estudo aprofundado da Zona de Transferência de Massa (ZTM) de saturação do CA em coluna;
- Estudo comparativo da adsorção de fenol, utilizando outros materiais adsorventes;
- Utilização de um leito misto para o caso;
- Variação da altura e diâmetro do leito em coluna;
- Simulação, dimensionamento e otimização de uma coluna de adsorção em leito fixo para uso industrial.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR, M.R.M.P.D.; NOVAES, A.C.; GUARINO, A.W.S.; Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quim. Nova* 25, 2002, p.1145-1154.
- AKHTAR, M., BHANGER, M.I., IQBAL, S., HASANY, S. M., Sorption potential of rice husk for the removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B128, 2006, p. 44-52.
- ANP - Agência Nacional de Petróleo, 2012, Disponível em <www.anp.gov.br>. Acesso em 17 abril de 2012.
- APHA , American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14th Edition. Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 14.ed., 1976, p. 1193.
- BAUP, S.; JAFFRE C.; WOLBERT D. and LAPLANCHE A. – Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments – *Adsorption* 6, 2000, p. 219-228, *apud* COLIN, D.M., 2007.
- BOEHM, H.P., Some Aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* Vol. 32, 1994, p. 759-764.
- BORGES, A.M., Utilização do Resíduo do Processamento do Camarão na Adsorção de Ânions, Dissertação (Mestrado em Engenharia), UFRG, Porto Alegre, 2002.
- BRANDT, Meio Ambiente, Relatório de Avaliação de Desempenho Ambiental – RADA, Atividades Industriais Classe III – Petróleo Brasileiro S.A Petrobrás, Brandt Meio Ambiente, 2010, p. 11-45.

BRASIL, Lei Federal nº 6.938 de 31 de agosto de 1981 – CONGRESSO NACIONAL.

BRASIL, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, Ministério do Estado da Saúde – MS, 2004.

BRASIL, Resolução Conama 357, de 17 de março de 2005, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, 2005.

BRASIL, Resolução Conama 430, de 13 de maio de 2011, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, 2011.

BRASIL, Resolução Conama 357, de 17 de maio de 2005, - Conselho Nacional De Meio Ambiente – CONAMA, 2005.

BRASIL, Resolução Conama 436, de 22 de dezembro de 2011, Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, 2011.

BRITO.F.D, Toxicologia humana e Geral, 2ª edição, Livraria Atheneu - Rio de Janeiro- São Paulo, 1988, p. 240 – 247, apud FERNANDES, 2005.

BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W.E, TELLER, E., On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc., v. 62, 1940, p. 1723-1732.

BULUT, E., OZACAR, M., SENGIL, I. A., Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, Journal of Hazardous Materials, V.ol. 154, 2008, p. 613-622.

BUSCA, G., BERARDINELLI, S., RESINI, C., ARRIGHI, L., Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, Journal of Hazardous Materials, vol. 160, 2008, p. 265-288.

- CETESB, Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, 2009, p. 13-14.
- CHRISTIAN, G. D. Analytical Chemistry., 5 ed. John Wiley & Sons. Inc. New York, 1994, p. 812.
- COMISSION EUROPEAN, Best Available Techniques (BAT) - Reference Document for the Refining of mineral oil and gas, Institute for Prospective Technological Studies Sustainability Production and Consumption Unit, European IPPC Bureau, Espanha, 2012, p. 32-44.
- COPAM, Deliberação Normativa 01, de 05 de maio de 2008, - Conselho Estadual de Políticas Ambientais do Estado de Minas Gerais - COPAM, 2008.
- CRISPIM, S. C. L., Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativados submetidos a tratamentos superficiais, Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009, p. 44.
- DABROWSKI, A., Adsorption and its applications in industry and environmental protection, Vol.I: Applications in Industry, Poland., Elsevier, 1999, p. 753.
- DABROWSKI, A., PODKOSCIELNY, P., HUBICKI, Z., BARCZAK, M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review, Chemosphere, vol. 58, 2005, p. 1049-1070.
- DANIEL, C. I. L., Remoção do Fenol em Solução Aquosa por Adsorção em Carvão Ativado, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.
- DO, D.D., Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press, Londres, 1998.
- EFREMENKO, I., SHEINTUCH, M., Predicting Solute Adsorption on Activated Carbon: Phenol, Langmuir, vol. 22, 2006, p. 3614-3621.

- EL-NAAS, M. H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M.A., Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, 2010, p. 997- 1005.
- FCTUC, Adsorção e Permuta Iônica, Faculdade de Ciência e Tecnologia de Coimbra, FCTUC, 2007, Apostila retirada da internet na página <<http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php>> Acesso: 20 set. 2010.
- FERNANDES, R., Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, 2005, p. 8.
- FIERRO, V., FERNANDEZ, V.T., MONTANÉ, D., CELZARD, A., Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, 2008, p. 276-284.
- FRITZ, W., SCHLÜNDER, E.U., Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria , *Chemical Engineering Science*. v. 36, 1981, p. 721-730, *apud* SOARES 1998.
- GOLIN, D.M., Remoção de Chumbo de Meios Líquidos Através de Adsorção Utilizando Carvão Ativado de Origem e Resíduos Vegetais, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) UFPA, Curitiba, 2007.
- GREGG, S.J., SING, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edition, Academic Press, London, 1982, p. 41-44.
- GUILARDUCI, V. V. D. S., Adsorção de Fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, *Quim. Nova*, Vol. 29 Nº. 6, 2006, p. 1226-1232.

- HAMEED, B.H., RAHMAN, A.A., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.160, 2008, p. 576–581.
- HAMMACHE, F. O., MAOUCHE, N. H., BENISSAD F. A., and BACHA, S. B., Central Composite Design for the Modeling of the Phenol Adsorption Process in a Fixed-Bed Reactor, *J. Chem. Eng.*, Vol. 55, 2010, p. 2489–2494.
- HASSLER, J. W., Purification with Activated Carbon, Chemical Publishing, New York, NY, 1974 *apud* COLIN, D.M, 2007.
- HO, Y.S., MCKAY, G., Pseudo- second order model for soption processes, *Process Biochemistry* Vol.34, 1999, p. 451-465.
- JAYCOCK, M. J., PARFITT G.D., Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood, Ltd., Onichester, 1981 *apud* SÖLENER *et al*, 2007.
- JOINT MINISTERIAL GAZETTE, First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act, Technical Instructions on Air Quality Control – TA Luft, Alemanha, 2002, p. 60.
- KHENNICHE, L., and AISSANI, F. B., Adsorptive Removal of Phenol by Coffee Residue Activated Carbon and Commercial Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics, *J. Chem. Eng.*, Vol. 55, 2010, p. 4677–4686.
- MARIANO, J.B., Impactos Ambientais no Refino do Petróleo, Editora Interciência, 2005.
- METCALF E EDDY – Wastewater Treatment and Reuse – 4Ed – New York – Mc Graw Hill, 2003 *apud* COLIN, D.M. em 2007.
- MORÃES, L. C. D. P., Tratamento de efluentes têxteis simulados usando técnicas de adsorção, Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente), Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP, 1996, p. 19-20.

NETO, A.A.D. “Refino de Petróleo e Petroquímica”, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrnfinal_1.pdf.

Acesso em: 27 abril 2012.

NEVSKAIA, D. M., LOPEZ, E. C., MUNÓZ, V., RUIZ, A. G., Adsorption of aromatic compounds from water by treated carbon materials, *Journal Environmental Science Technologic*, vol. 38, 2004, p. 5786-5796.

OLIVEIRA, V.F., FRANCA, A.S., Estudo da Cinética e da Termodinâmica de adsorção da torta prensada de Crambe (*Crambe Abyssinica*) em sua aplicação como Biosorvente em soluções aquosas de corante, VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, 2009.

OSÓRIO NETO, E., Espectrofotometria de Absorção Atômica. Belo Horizonte: Departamento de Química da UFMG, 1996, p. 160.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H., *Chemical Engineers Handbook*, 5.ed. Tokyo: McGraw-Hill, 1973, p. 547, *apud* BORGES, A.M, 2002.

PETROBRÁS, 2012. Acesso em 27 de junho de 2012:

<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principaisoperacoes/?category=2>.

PETROBRÁS, Plano de Controle Ambiental, Refinaria Gabriel Passos, 2008, p.6.

PROENÇA, M. S. F., Preparações de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeólitas, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica), Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011, p. 14-23.

- RIBEIRO, J. T., JÚNIOR, R. B., Influência da Variação do Valor do pH das Soluções Aquosas de Ácidos Húmicos sobre sua Taxa de Remoção em Carvão Ativado em Pó, XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, s. d..
- ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A.; Introdução a química ambiental. Bookman, Porto Alegre, 2005, p. 37.
- RUTHVEN, D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, John Wiley & Sons, 1984.
- SAFA, Y., BHATTI, H. N., Adsorptive removal of direct dyes by low cost rice husk: Effect of treatments and modifications, African Journal of Biotechnology, Vol. 10, 2011, p. 3128-3142.
- SCHMAL, M., Catálise Heterogênea, Rio de Janeiro: Synergia, 2010, p. 181-194.
- SHARMA, Y.C.; UMA; UPADHYAY, S. N., Removal of a Cationic Dye Wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir, Energy & Fuels, Vol. 23, 2009, p. 2983-2988.
- SILVERSTEIN, R.M., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Tradução da 5ª Ed. norte americana, Editora Guanabara Koogan S.A, Rio de Janeiro, 1994, p. 93-108.
- SKOOG, D.A., Fundamentals of analytical chemistry. 7 ed. Orlando: Donald M, 2000.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T.A., Princípios de Análise Instrumental, 5ª Edição, Bookman, Porto Alegre, 2002, p. 342-385.

- SOARES, J.L., Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, 1998, p. 22.
- SOBRINHO, P.A., FILHO, S.S.F., Aspectos Cinéticos Envolvidos no Processo de Adsorção em Meios Adsorvedores Fixos Utilizados no Tratamento de Água, 19o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental - ABES , s. d..
- SÖLENER, M., TUNALI, S., OZCAN A.S., OZCAN, A., GEDIKBEY, T., Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly (metholyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions, Elsevier, Desalination V. 223, 2008, p. 308-322.
- SOLOMONS, T.W.G, Química Orgânica I, 6ª Edição, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro, 1996, p. 560-564.
- SONTHEIMER,H.;CRITTENDEN,J.C.;SUMMERS,R.S. Activated carbon for water treatment. DVGW Forschungsstelle Engler-Bunte-Institut Universitat Kalsruhe, 1988, 722 p., *apud* SOBRINHO s.d..
- SOTO, M.L., MOURE, A., DOMÍNGUEZ, H., PARAJÓ, J.C., Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review, Journal of Food Engineering, Vol. 105, 2011, p.1-27.
- STAVROPOULOS, G.C., SAMARAS, P., SAKELLAROPOULOS, G. P., Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption, Journal of Hazardous Materials, vol.151, 2008, p. 414-421.
- SUBHA, R., NAMASIVAYAM, C., Kinetics and isotherm studies for the adsorption of phenol using low cost micro porous ZnCl₂ activated coir pith carbon, Journal of Civil Engineering, Canadá Vol. 36, 2009, p. 148-159.

SUNDSTROM, D.W.; KLEI, H.E. Wastewater Treatment. New York: Prentice-Hall, 1979, p. 241-273.

SUZUKI, M., Adsorption Engineering, Chemical Engineering Monographs, vol 25, Elsevier, Kodansha, 1990.

www.thewatertreatmentplant.com, Indiamart Sourcing Guide, página da internet. Acesso em: 24 maio 2011.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B, GOMES, A. S., Principais métodos de caracterização de porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, Química Nova, Vol. 24, nº 06, São Paulo, Nov – Dec, 2001.

TERZYK, A. P., Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 275, 2004, p. 9-29.

TERZYK, P. A., The impact of carbon surface chemical composition on the adsorption of phenol determined at the real oxic and anoxic conditions, Applied Surface Science vol. 253, 2007, p. 5752–5755.

TERZYK, P. A., Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 268, 2003, p. 301-329.

USEPA, Technical support document for water quality based toxics control, EPA/440/485032, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 1985 apud EL-NAAS *et al*, 2010.

VERITAS, D. N. Estudo de Impacto Ambiental – Ampliação da Refinaria Gabriel Passos, Volume I, Relatório Det Norske Veritas N° SPA05/2007, Revisão N°03, São Paulo, 2007, p.17-26.

VOGEL, A.I., Análise Química Quantitativa. Traduzido por Júlio Carlos Afonso. 6

ed. Rio de Janeiro: Editora LTC S/A, 2002.

WEBER, Physicochemical Process for Water Quality Control, Wiley-Interscience, 1972.

WORLD BANK GROUP. “Pollution Prevention and Abatement Handbook – Petroleum Refining”, 1998. Disponível em: www.miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf. Acesso em: 27 de abril 2012.

APÊNDICE A - ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO UV-VISÍVEL

A espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) baseia-se na capacidade das moléculas em solução de absorverem a radiação em um comprimento de onda específico. A quantidade de radiação absorvida é proporcional ao número de moléculas na solução, sendo possível, assim, relacionar a concentração de uma espécie com a quantidade de radiação absorvida.

As moléculas absorvem radiação porque possuem elétrons que podem ser excitados a níveis mais elevados de energia por absorção de luz. A energia absorvida no processo pode ter comprimento de onda na região do visível (produz-se um espectro de absorção na região do visível) ou pode ter comprimento de onda de absorção na região do ultravioleta.

Define-se a região ultravioleta-visível como o conjunto de radiações associadas à absorção na banda de 200nm a 760nm, banda espectral do espectrofotômetro convencional para as medidas no ultravioleta-visível. Na FIGURA A.1, é indicada a parte correspondente ao ultravioleta-visível no espectro eletromagnético. Os comprimentos de onda na região do ultravioleta-visível são geralmente expressos em nanômetros ($1\text{nm} = 10^{-7}\text{ cm}$) ou em angstroms, Å ($1\text{ Å} = 10^{-8}\text{ cm}$).

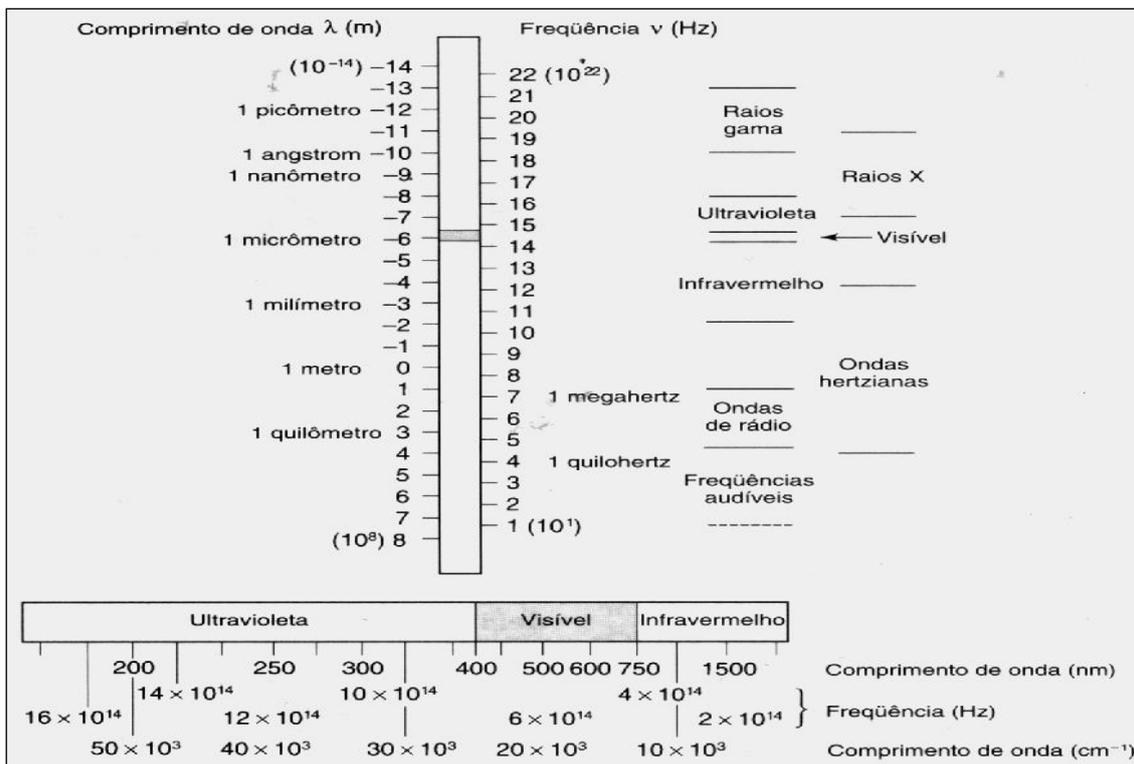


FIGURA 0.1: O Espectro Eletromagnético.

FONTE: VOGEL, 2002.

Para as análises espectrométricas, é necessária a definição do comprimento de onda da radiação e da largura da banda a ser trabalhada, exigindo, então, o emprego de espectrofotômetro óptico. Esse aparelho é um instrumento que possui um sistema óptico que dispersa a radiação eletromagnética incidente e permite a medida da quantidade de radiação transmitida em determinados comprimentos de onda, selecionados da faixa espectral. O fotômetro mede a intensidade da radiação transmitida ou uma função dessa quantidade. Quando combinados em um espectrofotômetro, o espectrômetro e o fotômetro produzem um sinal que corresponde à diferença entre a radiação transmitida por um material de referência e a radiação transmitida por uma amostra em comprimentos de ondas selecionados. Essas medidas de absorção envolvem a determinação da diminuição da energia que sofre um feixe de radiação ao atravessar o meio absorvente. O comprimento de onda para o qual se observa um máximo de absorção depende da quantidade de energia associada à determinada transição eletrônica que é independente da estrutura eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos

elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado.

Existem dois tipos de espectrofotômetros: o de feixe simples e o de feixe duplo. Em um espectrofotômetro UV/VIS de feixe simples, a luz passa diretamente pela amostra. Em um de feixe duplo, a luz passa por um divisor de feixe, que direciona, alternadamente, o feixe de luz ou para a amostra ou para uma cela de referência, várias vezes por segundo.

O tratamento quantitativo da absorção de energia radiante pela matéria depende do princípio geral conhecido como Lei de Beer: “Incrementos sucessivos no número de moléculas de igual poder de absorção situadas no percurso de um feixe de radiação monocromática absorvem iguais frações da energia radiante que os atravessa” (OSÓRIO NETO, 1996). Em linha mais geral, o feixe de radiação diminui sua potência proporcionalmente ao número de moléculas absorventes.

A forma de uma curva de absorção pode variar com mudanças na concentração da solução e, a menos que se tomem precauções, resultarão desvios aparentes da lei de Beer. O fenômeno pode ser devido à interação das moléculas do soluto entre si ou com o solvente (SKOOG, 2000). Outros aspectos podem ser citados como interferentes nas formas de absorção tais como a mudança de energia eletrônica que segue a absorção de radiação, variações de energia vibracional dos átomos da molécula e energia rotacional. Isto significa que quantidades de energia diferentes são absorvidas dependendo dos níveis vibracionais que os elétrons podem atingir, e o resultado é que não se observa uma linha de absorção, mas uma banda de absorção comparativamente larga (CHRISTIAN, 1994).

Algumas interferências devido a problemas na instrumentação também podem ocorrer na medição da absorbância, tais como: largura finita da faixa espectral escolhida, radiação estranha refletida dentro do equipamento que alcançou o detector, variação da resposta do detector e flutuação da fonte.

Um espectro UV/Visível é nada mais que um gráfico da absorbância *versus* o comprimento de onda (λ), na faixa do ultravioleta e/ou visível. Tal espectro pode facilmente ser produzido computacionalmente pelos espectrofotômetros mais

sofisticados. Assim, para uma dada substância, um gráfico de absorvância *versus* comprimento de onda pode ser conseguido. Para uma dada substância, o comprimento de onda no qual ocorre o máximo de absorção é chamado de λ_{max} .