



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

NADJMA SOUZA LEITE

DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE DERIVADO DA *CASUARINA*
EQUISETIFOLIA PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE EFLUENTES
AQUOSOS

Campinas

2017

NADJMA SOUZA LEITE

DESENVOLVIMENTO DE UM ADSORVENTE DERIVADO DA *CASUARINA*
EQUISETIFOLIA PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE EFLUENTES
AQUOSOS

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do título
de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: PROF. DR. ELIAS BASILE TAMBOURGI
Coorientador: PROF. DR. JOSÉ JAILTON MARQUES

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA NADJMA
SOUZA LEITE, E ORIENTADA PELO PROF. DR.
ELIAS BASILE TAMBOURGI.

Campinas

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 140427/2013-9

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

L536d Leite, Nadjma Souza, 1984-
Desenvolvimento de um adsorvente derivado da Casuarina equisetifolia para remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos / Nadjma Souza Leite. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Elias Basile Tambourgi.
Coorientador: José Jailton Marques.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Tratamento de efluentes. 3. Hidrocarbonetos. I. Tambourgi, Elias Basile, 1957-. II. Marques, José Jailton. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of an adsorbent derived from Casuarina equisetifolia for removal of hydrocarbons from aqueous effluents

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Wastewater treatment

Hydrocarbons

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Elias Basile Tambourgi [Orientador]

Gabriel Francisco da Silva

Roberto Rodrigues de Souza

Juliana Ferrari Ferreira Secado

Edgar Silveira Campos

Data de defesa: 06-04-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Najma Souza Leite em 06 de Abril de 2017 e aprovada pela Comissão Examinadora, cujos membros constam abaixo.

PROF. DR. ELIAS BASILE TAMBOURGI – ORIENTADOR

PROF. DR. GABRIEL FRANCISCO DA SILVA

PROF. DR. EDGAR SILVEIRA CAMPOS

PROF^a. DR^a. JULIANA FERRARI FERREIRA SECATO

PROF. DR. ROBERTO RODRIGUES DE SOUZA

A respectiva Ata da Defesa, assinada pelos membros da Comissão, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me manter sempre firme e determinada frente aos diversos obstáculos e por permitir a finalização deste trabalho.

Ao meu orientador Elias Basile Tambourgi e coorientador José Jailton Marques pela confiança, compartilhamento de valiosos conhecimentos científicos, incentivo e amizade; conceitos que me levaram à execução desse trabalho.

Ao Professor Gabriel pelos empréstimos de alguns equipamentos necessários para o desenvolvimento desta tese.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologias Alternativas que tornaram a caminhada mais agradável, Romário Ribeiro, Carla Bery, Adriane e Roberta Menezes Santos pelo convívio, simpatia e acima de tudo pela grande amizade.

Aos amigos, Marta Dourado, Gamaliel Maciel, Ícaro Mota, Alcione Carvalho, Juciara Nascimento, Litiane Pires, Evandro Santos, José da Paixão pelo convívio agradável e em especial João Baptista pelos ensinamentos científicos.

À toda minha família pelo apoio e torcida. À minha mãe, Maria Fonseca Pereira, que soube com paciência compreender os momentos de ausência em função do tempo dedicado ao doutorado. A todos que direta e indiretamente participaram desta etapa da minha vida.

Aos colegas de trabalho, Tasso Gabriel, Francisco Gumes e Isley Fehlberg pelo apoio e colaboração prestada.

Ao meu namorado, Luciano Pires Caetano, pela paciência, apoio e estímulo de sempre, tão necessários ao nosso longo tempo de convívio.

Às Universidades, Estadual de Campinas (UNICAMP) e Federal de Sergipe (UFS), por fornecer suporte institucional e instalações para o trabalho experimental.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Dedico este trabalho a Deus e às pessoas que de alguma forma me apoiaram nessa fase. Em especial, minha mãe e avó, Maria Fonseca Pereira e Elizabete Fonseca Pereira (*in memoriam*), que com seu amor, esforço e dedicação, possibilitaram que fosse possível eu chegar até aqui. Ao meu noivo, Luciano, por estar sempre ao meu lado.

RESUMO

A poluição dos recursos hídricos é um dos fatores que provoca diminuição da disponibilidade de água de boa qualidade e a crescente utilização de técnicas avançadas de tratamento. O presente trabalho aborda o uso de um material adsorvente de origem vegetal, produzido com tratamento térmico e ativação química com hidróxido de sódio (carvão ativado) e sem tratamento térmico (*in natura*) a partir dos frutos de pinheiro-da-praia (*Casuarina equisetifolia*) para o tratamento avançado de águas e efluentes contaminados com óleos e graxas por adsorção, adequando-o aos padrões de descarte estabelecido pela legislação vigente ou ao reuso. Para tanto, foram estudadas as isotermas de adsorção, variando-se a temperatura e a massa do bioadsorvente, comparando-se sua capacidade adsorptiva com a de outros adsorventes vegetais, sendo um deles um produto comercial. Além do mais, a economicidade do processo foi avaliada após a regeneração (dessorção) do adsorvente através de curvas de adsorção, o qual se mostrou eficiente nesse sentido com 89% de adsorção. Para avaliar o comportamento do carvão ativado produzido diante da adsorção, o processo de adsorção foi caracterizado e comparado com o carvão ativado comercial. As técnicas empregadas envolveram a difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio (BET), termogravimetria (TG), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), determinação da carga superficial (pH_{pcz}). Foi feito também um estudo estatístico para otimização do processo. O bioadsorvente *in natura* apresentou maior poder de adsorção em relação ao carvão ativado produzido, nas mesmas condições experimentais, conferindo-lhe o status de um bom adsorvente para o tratamento de efluentes e águas por adsorção.

Palavras-chave: bioadsorvente, adsorção, tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Pollution of water resources is one of the main factors that reduces the availability of fresh water and increases the use of advanced treatment techniques. This paper discusses the use of an adsorbent material produced through fast pyrolysis and chemical activation with sodium hydroxide (activated charcoal) and without thermal treatment (in natura) from the fruits of *Casuarina equisetifolia* for advanced water treatment and oily wastewater by adsorption, providing an effluent suitable to final disposal or reuse. The adsorption isotherms were obtained by varying the temperature and the mass of bioadsorbent, and comparing its adsorptive capacity with other vegetal adsorbents, among them a commercial product. Moreover, the economicity of the process was evaluated after adsorption curing (desorption) of the adsorbent, which was shown to be efficient in this sense with 89% adsorption. To evaluate the activated charcoal behavior in face of the adsorption process, the adsorbent process was characterized and compared to the activated charcoal. The techniques employed were the X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (MEV), nitrogen physisorption through the BET method, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), spectroscopy in the infrared region (FT-IR) and surface charge determination (pH_{zpc}). It was also developed a statistical analysis for process optimization. The bioadsorbent in natura showed greater adsorption capacity than the activated carbon, under the same experimental conditions, revealing that it has a good potential to be used as an adsorbent for water and wastewater treatment by adsorption.

Keywords: bioadsorbent, adsorption, wastewater treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA SEQUÊNCIA GENÉRICA PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO	23
FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS DIFERENTES MORFOLOGIAS DE MEMBRANAS .	24
FIGURA 3 - IMAGEM REPRESENTATIVA DE UM SISTEMA DE PERMEAÇÃO COM MEMBRANA COMPOSTO POR DUAS FASES	25
FIGURA 4 - FAIXA DE DIÂMETROS DE PORO E AS ESPÉCIES REMOVIDAS PELAS MEMBRANAS DE MICRO, ULTRA E NANOFILTRAÇÃO E PELO PROCESSO DE OSMOSE INVERSA.....	26
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURAÇÃO DE UMA MEMBRANA ASSIMÉTRICA	27
FIGURA 6 - MEMBRANA CERÂMICA DE CONFIGURAÇÃO CILÍNDRICA	27
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	30
FIGURA 8 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	37
FIGURA 9 - CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	38
FIGURA 10 – ADSORVENTE VEGETAL <i>IN NATURA</i>	43
FIGURA 11 – CARVÃO ATIVADO OBTIDO A PARTIR DOS CONES DO PINHEIRO-CASUARINA. A – ANTES DA MOAGEM E B – APÓS MOAGEM	43
FIGURA 12 - DESEMPENHO DOS ADSORVENTES <i>IN NATURA</i> E COMO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DO PINHEIRO-CASUARINA. AIN – ADSORVENTE <i>IN NATURA</i> E CAP – CARVÃO ATIVADO DE PINHEIRO	48
FIGURA 13 - ISOTERMAS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO VIRGEM COM CONCENTRAÇÕES DE QUEROSENE NA FAIXA DE 200 A 1000 MG.L ⁻¹ , NAS TEMPERATURAS DE 27, 35 E 45°C	50

FIGURA 14 - DESEMPENHO DE ADSORÇÃO NAS DIFERENTES TEMPERATURAS EM 3,0 G DE CARVÃO ATIVADO.....	51
FIGURA 15 - DESEMPENHO DE ADSORÇÃO NAS DIFERENTES TEMPERATURAS EM 5 GRAMAS DE CARVÃO ATIVADO.....	53
FIGURA 16 - INFLUÊNCIA DA MASSA DO CARVÃO ATIVADO EM TEMPERATURA AMBIENTE	54
FIGURA 17 - DESEMPENHO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL E DO CARVÃO ATIVADO OBTIDO DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA. CAP – CARVÃO ATIVADO DO PINHEIRO E CAC – CARVÃO ATIVADO COMERCIAL.....	56
FIGURA 18 – COMPARAÇÃO DE DESEMPENHO DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO VIRGEM COM O CARVÃO ATIVADO REGENERADO OBTIDO DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA. CAV – CARVÃO ATIVADO VIRGEM E CAR – CARVÃO ATIVADO REGENERADO	57
FIGURA 19 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE NÍVEIS (B), CONSIDERANDO O VALOR DA MASSA DE CARVÃO IGUAL A 3,0 G	58
FIGURA 20 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA (A) E CURVAS DE NÍVEIS (B), CONSIDERANDO-SE O VALOR DA MASSA DE CARVÃO IGUAL A 1,0 G	59
FIGURA 21 - CURVAS DE NÍVEIS MOSTRANDO O COMPORTAMENTO DA QUANTIDADE ADSORVIDA (Q), PARA A TEMPERATURA DE 27°C.....	59
FIGURA 22 - TERMOGRAMAS DE TERMOGRAVIMETRIA DIRETA (TG) PARA AS AMOSTRAS DO CA 1, CA 2, CA 3; TAXA DE AQUECIMENTO 10 °C.MIN ⁻¹ , SOB FLUXO DE 100 mL.MIN ⁻¹ DE N ₂ , ENTRE 25 E 1000 °C. CA 1 – CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO, PRIMEIRA AMOSTRA, CA 2 - CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO, SEGUNDA AMOSTRA, CA 3 – CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO, TERCEIRA AMOSTRA.....	60
FIGURA 23 - TERMOGRAMAS DE TERMOGRAVIMETRIA DIFERENCIAL (DTA) PARA AS AMOSTRAS DO CA1, CA2, CA3 POR AQUECIMENTO A UMA TAXA DE 10 °C.MIN ⁻¹ , SOB FLUXO DE 100 mL.MIN ⁻¹ DE N ₂ , ENTRE 25 E 1000°C. CA1 – CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO (PRIMEIRA	

AMOSTRA), CA2 - CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO (SEGUNDA AMOSTRA), CA3 – CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO (TERCEIRA AMOSTRA).....	62
FIGURA 24 - TERMOGRAMAS DE TERMO GRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) PARA AS AMOSTRAS DO CA1, CA2, CA3 POR AQUECIMENTO A UMA TAXA DE 10 °C.MIN ⁻¹ , SOB FLUXO DE 100 ML.MIN ⁻¹ DE N ₂ , ENTRE 25 E 1000°C. CA1 – CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO (PRIMEIRA AMOSTRA), CA2 - CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO (SEGUNDA AMOSTRA), CA3 – CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO (TERCEIRA AMOSTRA).....	64
FIGURA 25 - ESPECTRO FT-IR DO CARVÃO ATIVADO VIRGEM PROVENIENTE DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA. CA- CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO.....	65
FIGURA 26 - COMPARAÇÃO DO ESPECTRO FT-IR DO CARVÃO ATIVADO VIRGEM PROVENIENTE DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA E DO CARVÃO ATIVADO DA MARCA SIGMA-ALDRICH. CA- CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO E CC- CARVÃO COMERCIAL.....	67
FIGURA 27 – DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS DO CARVÃO ATIVADO DERIVADO DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA. CA- CARVÃO ATIVADO EM ESTUDO.....	67
FIGURA 28 - ANÁLISE DE BET PARA ADSORÇÃO DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO. CA – CARVÃO ATIVADO VIRGEM DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA.....	68
FIGURA 29 - IMAGENS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO BIOSORVENTE DOS FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA (A.1 E A.2 = 2K, A.3 E A.4 = 1K, A.5 = 250X, A.6 =500X).	71
FIGURA 30 - CURVA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO pHPCZ DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO DE FRUTOS DE PINHEIRO-CASUARINA.....	72
FIGURA 31 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CARVÃO ATIVADO VIRGEM E DO CARVÃO ATIVADO REGENERADO. CAR – CARVÃO ATIVADO REGENERADO E CAV- CARVÃO ATIVADO VIRGEM.....	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- NÍVEIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	21
TABELA 2 - SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	29
TABELA 3 - EQUAÇÕES DOS MODELOS CINÉTICOS AVALIADOS NA MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO.....	45
TABELA 4 - DOMÍNIOS EXPERIMENTAIS INVESTIGADOS (VARIÁVEIS E SEUS NÍVEIS)	46
TABELA 5 - PARÂMETROS CINÉTICOS PARA A ADSORÇÃO DO QUEROSENE PELO BIOADSORVENTE PARA OS MODELOS DE PSEUDO 1ª ORDEM IRREVERSÍVEL E PSEUDO 2ª ORDEM, NAS TEMPERATURAS DE 27, 35 E 45°C; CONCENTRAÇÃO INICIAL DE QUEROSENE: 200 MG/L	53
TABELA 6 - RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL TIPO FRACIONADO (3^{3-1}) COM PONTO CENTRAL PARA A REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS POR ADSORÇÃO.....	56
TABELA 7 - TEOR DE CINZA, UMIDADE, OXIGÊNIO, CARBONO, HIDROGÊNIO E NITROGÊNIO ELEMENTAR NAS AMOSTRAS DE CARVÃO ATIVADO PREPARADOS A PARTIR DE FRUTOS DE BIOMASSA COM OU SEM ATIVAÇÃO QUÍMICA E CARVÃO ATIVADO REGENERADO.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

P_f :pressão de filtração

pH_{PCZ} : pH do ponto de carga zero

T: temperatura absoluta em K

t: tempo (min)

ΔH_{ads} : variação de entalpia

ΔS_{ads} : variação de entropia

ΔG_{ads} variação da energia livre de Gibbs

LISTA DE SÍMBOLOS

C_e : concentração de equilíbrio do adsorbato no líquido (mg.L^{-1})

dt/dq : taxa de adsorção do adsorbato no adsorvente

f : porosidade

J : representa o fluxo

k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1})

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

K_f : constante de Freundlich (mg.g^{-1})

K_h : constante de partição entre as fases (L.g^{-1})

K_L : constante de Langmuir (L.g^{-1})

μ : viscosidade absoluta da água

n : constante que representa a intensidade do processo de adsorção

θ : fator de tortuosidade do poro

q_e : quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1})

Q_0 : quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

q_t : concentração do adsorvido por grama de adsorvente no tempo t (mg.g^{-1})

r_p : raio médio

R : constante dos gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

δ_m : espessura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
2.1. OBJETIVO GERAL.....	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. USOS DA ÁGUA NA INDÚSTRIA E TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	20
3.2. TRATAMENTO AVANÇADO DE EFLUENTES	22
APLICAÇÃO DE MEMBRANAS	22
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	27
ADSORÇÃO	29
3.3. CARVÃO ATIVADO	31
3.3.1. SÍNTESE	32
3.3.2. PROCESSO DE ATIVAÇÃO.....	32
3.3.3. CARACTERIZAÇÃO.....	32
3.4. REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO.....	35
3.4.1. MECANISMO	35
3.4.2. TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO.....	35
3.4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	36
3.5. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO	40
3.5.1. CINÉTICA DO PROCESSO.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1. PRODUÇÃO DO BIOADSORVENTE	42
4.2. TESTE DE ADSORÇÃO.....	43
4.3. EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE	44
4.4. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO ADSORVENTE ATIVADO	44
4.5. ESTUDO DA VIABILIDADE PARA UTILIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE PRODUZIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES	45
4.6. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	45
4.7. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA REMOÇÃO DO CONTAMINANTE.....	45

4.8. COMPORTAMENTO TÉRMICO (TG/DTG E DTA)	46
4.9. DETERMINAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS (FT-IR)	46
4.10. DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (BET).....	47
4.11. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MEV).....	47
4.12. DETERMINAÇÃO DO PH DO PONTO DE CARGA ZERO (PH _{pcz}).....	47
4.13. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1. TESTE DE ADSORÇÃO.....	48
5.2. EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE	50
5.3. EFEITO DA MASSA DO ADSORVENTE SOB TEMPERATURA AMBIENTE.....	54
5.4. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO COM OS CONES DA CASUARINA	
55	
5.5. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES PARA MAXIMIZAR A REMOÇÃO DO CONTAMINANTE.....	56
5.6. COMPORTAMENTO TÉRMICO	60
5.7. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE SUPERFÍCIE	65
5.8. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL (BET)	67
5.9. DETERMINAÇÃO DO PH DO PONTO DE CARGA ZERO (PH _{pcz})	70
5.10. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	72
6. CONCLUSÕES	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1. INTRODUÇÃO

A água encontrada na natureza possui uma série de impurezas, que definem suas características físicas, químicas e biológicas, as quais podem torná-la imprópria para o consumo. Uma água para ser considerada potável, isto é, com qualidade adequada ao consumo humano, deve atender a padrões definidos por legislação própria.

Por outro lado, nos países em desenvolvimento, cerca de 70% dos efluentes industriais ainda são descartados no ambiente sem tratamento (BRASIL, 2006). Os efluentes mais relevantes nesse contexto são os da indústria de petróleo e petroquímica, da indústria alimentícia e da indústria têxtil, os quais contêm desde compostos orgânicos residuais solúveis até metais pesados que provocam uma miríade de problemas ambientais específicos e exigem estratégias de tratamento às vezes específicas para determinados tipos de poluentes.

O efluente de refinarias de petróleo contêm compostos orgânicos residuais de difícil degradação ou até mesmo não biodegradáveis, como hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos, provenientes do processo de refino de petróleo.

Os problemas hídricos atuais são suscetíveis de serem agravados pelo crescimento da população, pelas alterações climáticas e pela perturbação adicional de captação. Além do mais, é amplamente aceito que os padrões atuais de uso e gestão da água são insustentáveis em muitas partes do mundo (VOROSMARTY, 2010).

Diante desse panorama, vem crescendo a necessidade de encontrar meios de preservar os mananciais de água, sendo que uma das metas da atualidade é a busca por práticas que aprimorem o uso da água, como programas de conservação, baseados em medidas técnicas e em mudanças de comportamento, motivadas por incentivos que vão desde a educação ambiental até a regulamentação de leis e de estrutura tarifária (VICKERS, 2001).

O reaproveitamento de efluentes é outra importante alternativa para minimizar a demanda dos recursos hídricos, além da redução na hostilidade ao ambiente ocasionada pela poluição associada ao lançamento dos mesmos. Sendo assim, existe uma tendência progressiva para reuso de efluentes no mundo devido ao alto dispêndio no abastecimento de água, à carência do recurso hídrico e à exigência nas legislações, limitando as cargas poluentes nos corpos receptores.

Sendo assim, as alternativas de tratamentos que visam remover e/ou reduzir o excesso de contaminantes, tais como: nitrato, flúor, metais e compostos orgânicos em águas superficiais e subterrâneas, adequando-as aos padrões de potabilidade, tornam-se de fundamental importância entre as pesquisas relacionadas ao tratamento de águas para o

abastecimento público bem como no tratamento de efluentes. Entre as tecnologias mais atuais empregadas na remoção de contaminantes de águas, têm-se destacado os processos de adsorção, troca iônica, eletrocoagulação, eletroflotação, e os de separação por membranas (CHEN et al., 2011; BEHBAHANI et al., 2011).

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde há transferência de massa de uma fase gasosa ou líquida para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que estão unidos na superfície são chamados adsorbatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente. Já a dessorção é a remoção das moléculas da superfície sólida (MASEL, 1996), tema de interesse para regeneração dos adsorventes.

Um aspecto importante no estudo da adsorção é a área superficial interna de um sólido poroso, que muitas vezes é difícil de mensurar. A escolha do adsorbato é uma etapa crítica na medida da área superficial, pois, caso o tamanho da molécula de adsorbato usada for grande, logicamente, os espaços menores serão excluídos do processo, o que leva a um resultado não representativo para a área superficial (SCHETTINO Jr, 2007).

A adsorção depende, principalmente das propriedades do adsorbato e da estrutura química da superfície do adsorvente. Nos processos industriais, os principais parâmetros a serem considerados são: concentração da solução, temperatura, pH, tempo de contato e velocidade de agitação. Então, faz-se necessário investigar as relações entre a eficiência de adsorção e os parâmetros que a afetam (ROCHA *et al.*, 2012).

A adsorção é uma das técnicas mais empregadas na remoção de contaminantes de águas que vem ganhando bastante destaque ultimamente. Para tornar o processo de adsorção viável, faz-se necessário o uso de um adsorvente com grande capacidade de remoção e de baixo custo (DONG *et al.*, 2010).

Diante dessa problemática, justifica-se o presente estudo como uma alternativa de tratamento de águas e efluentes utilizando um bioadsorvente de elevada eficiência na remoção de contaminantes orgânicos, visando atingir os parâmetros estabelecidos pela legislação, sobretudo pelas Resoluções CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) e 430/11 (BRASIL, 2011).

Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um bioadsorvente proveniente da *Casuarina equisetifolia* e investigar seu potencial na remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos gerados nas indústrias de petróleo e petroquímica, especialmente, no processamento primário e no processo de refino do petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver um adsorvente derivado da *Casuarina equisetifolia* e avaliar sua eficiência na remoção de compostos orgânicos presentes em efluentes oleosos, a exemplos dos que são gerados nas indústrias do petróleo e petroquímica.

2.2. Objetivos Específicos

- Produzir um bioadsorvente a partir do material natural, *Casuarina equisetifolia*, adequado para remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos;
- Caracterizar o bioadsorvente quanto aos parâmetros termogravimétricos (TG/DTG), área superficial (BET), porosidade (MEV), estrutura cristalina (DRX) e identificação de grupos químicos de superfície por espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- Comparar o bioadsorvente produzido com um adsorvente comercial similar;
- Avaliar a capacidade do bioadsorvente na remoção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes sintéticos, comparando com o comercial, avaliando a influência de algumas variáveis, como: concentração inicial do querosene, temperatura, concentração do adsorvente;
- Estudar a cinética do processo de adsorção utilizando o bioadsorvente obtido;
- Estudar a viabilidade de regeneração do adsorvente;
- Otimizar as condições experimentais para maximizar a adsorção dos contaminantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Usos da Água na Indústria e Tratamento de Efluentes Industriais

As indústrias, em especial as de petróleo e petroquímica, foram ampliadas significativamente devido às descobertas de petróleo no Brasil. Assim, algumas tiveram que se adequar a matriz energética, atualizar processos para garantir a concorrência e atender a condições ambientais.

Em decorrência dessa grande expansão dos parques de refino, a análise das questões do uso suportável dos recursos hídricos se manifesta como um fator de extrema importância a ser discutido. Além do mais, deve-se levar em consideração que as indústrias, principalmente as refinarias de petróleo são amplas consumidoras de água, logo, grandes produtores de efluentes, sendo alguns deles de difícil tratamento (COUTO, 2014).

Durante o processo de refino do petróleo, são utilizados em média 340 litros de água por barril de petróleo, gerando uma quantidade considerável de água residuária em torno de 1,2 vezes o volume de óleo processado. Assim, a quantidade de consumo médio de água das refinarias brasileiras de petróleo é estimada em 254.093 m³ de água / dia (corresponde a demanda de água de mais de 1 milhão de habitantes) (POMBO, 2011).

De acordo com relatório emitido pela Petrobras (2015), as suas refinarias distribuem o consumo de água em 46% para reposição de água de resfriamento; 26% para água de caldeira; 19% para água potável e serviço e 9% para água de incêndio. Dessa forma, é notório que os maiores consumidores de água são os sistemas de refrigeração e geração de vapor, conseqüentemente, gera mais efluente. Ademais, Dupuit e colaboradores (2007) afirmaram que a água utilizada nas variadas operações de processamento também contribui consideravelmente para a geração de efluentes, uma vez que essa água entra em contato com o óleo decorrente dos fluxos de processos, sendo, conseqüentemente, contaminadas.

Por exemplo, no decorrer da produção de gasolina, nafta, diesel, querosene, lubrificantes etc. a partir do material bruto, empregam-se para o refino, ampla variedade de solventes com distintos graus de solubilidade para extrair substâncias desejáveis (ALVARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007). Por conseguinte, essas atividades produzem efluentes que possuem grande diversidade de poluentes orgânicos e inorgânicos, dentre eles os compostos sulfetos, fenólicos, cianetos, amônia, hidrocarbonetos poliaromáticos e

alifáticos (ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007; STRINGFELLOW; ALVAREZ-COHEN, 1999). Esses contaminantes podem apresentar toxicidade para diversos organismos e potencialmente cancerígenos (BARRON et al, 1999; MARIANO, 2001).

Diante desse panorama, é essencial que haja esforços intensivos por parte dos industriais para investigar os impactos ambientais de quaisquer compostos, presente no corpo hídrico, que possam entrar no fluxo de águas residuais antes de serem aprovados para uso e/ou reuso. Caso em efluente não seja efetivamente tratado com as tecnologias existentes, o mesmo não poderá ser reutilizado.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), o reuso de água equivale à recuperação de efluentes de modo a utilizá-la em atividades menos exigentes. Sendo assim, o balanço energético é favorecido pela redução da escala do recurso hídrico. Então, para que o efluente seja verdadeiramente tratado, o mesmo deve passar por alguns níveis de tratamento. Os vários níveis de tratamentos são: preliminar, primário, primário avançado, secundário, secundário avançado, terciário e avançado, conforme Tabela 1.

Tabela 1- Níveis de tratamento de efluentes

Nível de tratamento	Descrição
Preliminar	Remoção de constituintes de efluentes líquidos, tais como pedaços de madeiras, grão e graxa que podem causar problemas de manutenção ou operação de tratamento.
Primário	Remoção de uma quantidade de matéria orgânica e sólidos suspensos presentes nas águas residuais.
Primário avançado	Destacar remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica dos efluentes líquidos. Usualmente realizado por adição de produtos químicos ou filtros.
Secundário	Remoção de matéria orgânica biodegradável e sólidos em suspensão. Desinfecção também é utilizada na desinfecção de tratamento secundário convencional.
Secundário com remoção de nutrientes	Remoção de sólidos suspensos, orgânicos biodegradáveis e nutrientes (fósforo e/ou nitrogênio).
Terciário	Remoção de sólidos suspensos residual (após tratamento secundário), Usualmente por filtração média granular ou micro telas. Desinfecção também se aplica no tratamento terciário. Além disso, nutrientes também são incluídos nessa definição.
Avançado	Remoção de materiais suspensos e dissolvidos remanescentes após o tratamento biológico normal quando necessário para várias aplicações de reutilização de água.

Fonte: Metcalf e Eddy, 2003

No tratamento preliminar ocorre a remoção de sólidos grossos, pois podem danificar os equipamentos. No tratamento primário, usualmente utiliza a sedimentação para remover os materiais flutuantes e sedimentáveis. Para tratamento primário avançado, produtos químicos são adicionados com a finalidade de realçar a remoção de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos, em menor grau. No tratamento secundário, processos químicos e biológicos são usados para remover a maioria da matéria orgânica. Já para o tratamento avançado, combinações adicionais de operações e processos unitários são utilizados para remover sólidos suspensos residuais e outros constituintes que não são significativamente reduzidos pelo tratamento secundário normal.

3.2. Tratamento Avançado de Efluentes

Com a finalidade de reuso de efluentes, são necessários estudos científicos para diferenciar entre o tratamento de efluentes de refinarias com propósito de descarte em corpos hídricos e com propósito de reuso em outras unidades da mesma. Para o último exemplo citado, é fundamental sistemas de tratamento mais avançados, pois o mesmo requer água de qualidade mais elevada, a citar alguns processos de tratamentos: filtração por membranas, oxidação avançada e adsorção, sendo os custos uma das maiores barreiras a serem vencidas pela refinaria. Já o primeiro caso requer sistemas de tratamento mais básicos, por exemplo: floculação, sedimentação e filtração com filtros de areia.

O tratamento avançado tem como objetivo diminuir o nível de contaminação do efluente para limites permitidos para despejar em fluxos de água. Algumas técnicas utilizadas nos métodos de tratamento avançado são agora brevemente descritas na Figura 1.

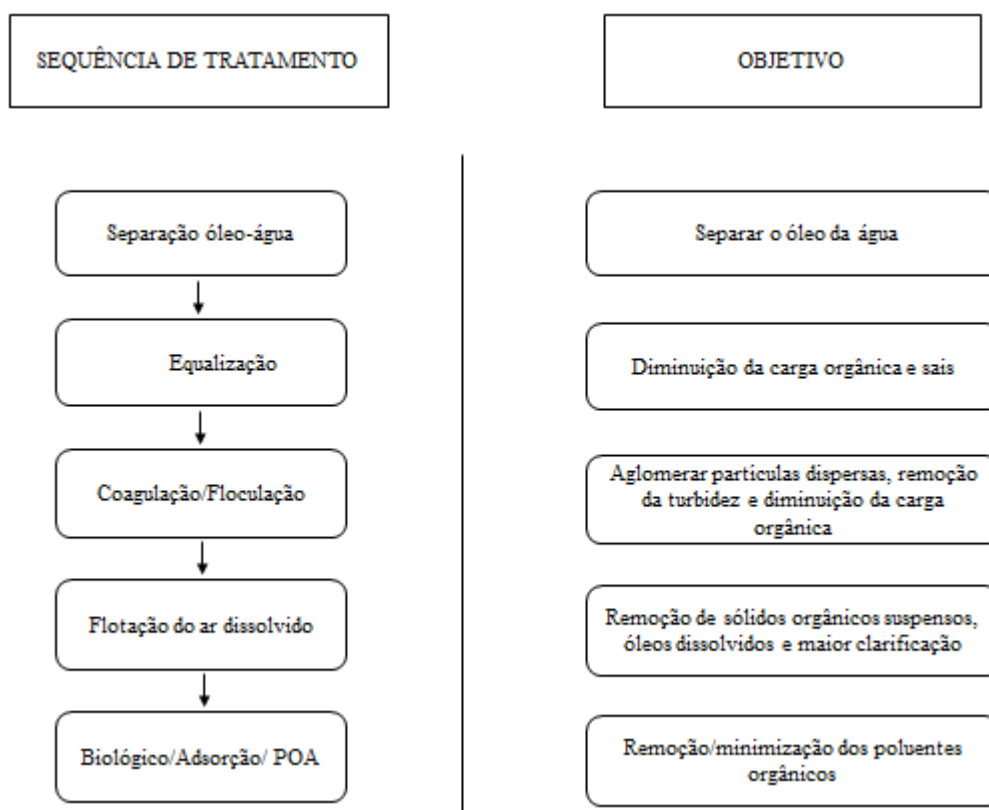
Aplicação de Membranas

Segundo Metcalf e Eddy (2003), com o aumento das preocupações de saúde e o desenvolvimento de membranas novas e de baixo custo, a aplicação de tecnologias de membrana no âmbito ambiental aumentou consideravelmente nos últimos cinco anos. E o aumento das mesmas deverá continuar no futuro.

As membranas podem ser divididas em:

- 1 - Orgânicas (poliméricas) - membranas sintéticas comerciais;
- 2 - Inorgânicas (cerâmicas) - depende do material usado na sua fabricação.

Figura 1 – Representação esquemática de uma sequência genérica para tratamento de efluente de refinaria de petróleo

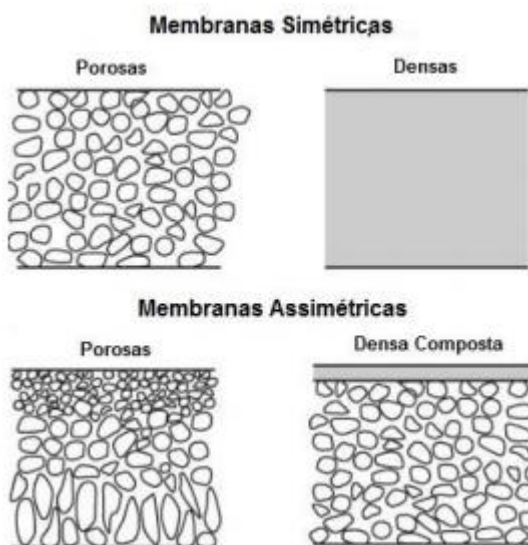


Fonte: Diya'uddeen et al., 2011

As membranas, de um modo generalizado, são classificadas de acordo com a sua estrutura em densas e porosas. As densas e as porosas podem apresentar diferentes morfologias em função das atividades a que se destinam; aquelas que exibem a mesma estrutura ao longo de sua consistência são chamadas de simétricas ou isotrópicas, por sua vez, aquelas que exibem estrutura diferente são denominadas de assimétricas ou anisotrópicas (BAKER, 2012). A Figura 2 ilustra uma representação dessas diferentes morfologias.

As membranas são efetivas no tratamento de corpos de água oleosos tanto para com partículas com tamanhos menores que 10 μm , quanto para baixas concentrações de óleo (CHAKRABARTY et al., 2008). As mesmas são utilizadas nos processos de tratamento de emulsões estáveis de óleo/água, sobretudo rejeitos oleosos solúveis em água, em prejuízo de óleo livremente flutuante e de emulsões instáveis de óleo/água (CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998).

Figura 2- Representação esquemática das diferentes morfologias de membranas



Fonte: adaptado de Baker, 2012

Os processos que utilizam membranas apresentam diversas vantagens, dentre elas: ausência de adição química, menor custo de capital e geração subsequente de lama oleosa (OHYA et al., 1998); geração de permeado com nível de qualidade considerável para descarte (CHAKRABARTY et al., 2008); e custos energéticos menores quando comparados aos de tratamentos térmicos; processo simples do ponto de vista operacional (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998).

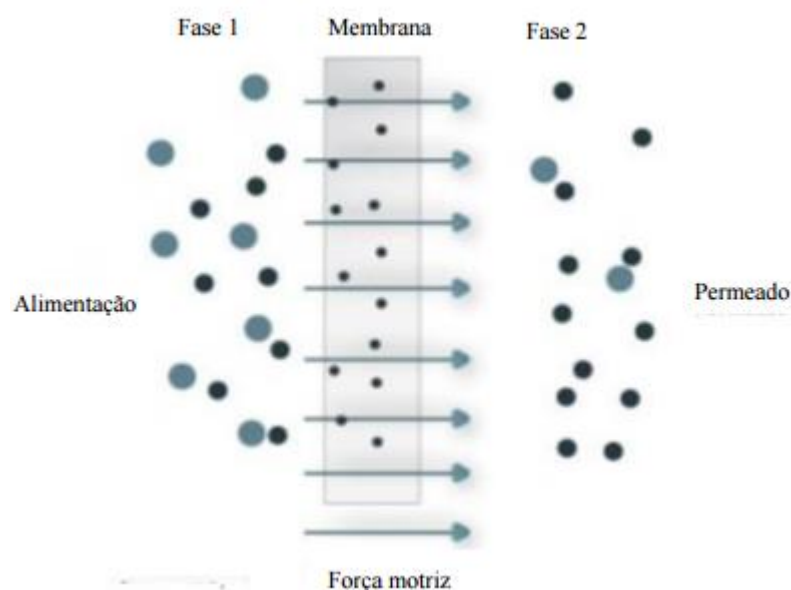
A membrana é utilizada para separar duas fases, sendo assim designada de semipermeável. Uma membrana pode ser homogênea ou heterogênea, possuir estrutura assimétrica ou simétrica, líquida ou sólida. Consiste em permitir a passagem de um solvente através de seus poros resultante de uma forma motriz nos componentes da mistura inicial, concentrando as impurezas originais, conforme

Figura 3. O fluxo do solvente necessita do diâmetro médio de poro (tamanho médio dos orifícios), porosidade da membrana (quantidade de poros por unidade de área), da viscosidade da água, da pressão aplicada, da geometria do poro e da espessura do filtrante. Assim, a Equação 1 possibilita a relação entre esses parâmetros para determinar a eficiência do processo de purificação.

$$J = \frac{f r_p^2 P_f}{8 \theta \mu \delta_m} \quad (1)$$

em que J representa o fluxo, f a porosidade, r_p o raio médio, P_f a pressão de filtração, θ o fator de tortuosidade do poro, μ a viscosidade absoluta da água e δ_m a espessura.

Figura 3 - Imagem representativa de um sistema de permeação com membrana composto por duas fases



Fonte: Adaptado de Mulder, 1996

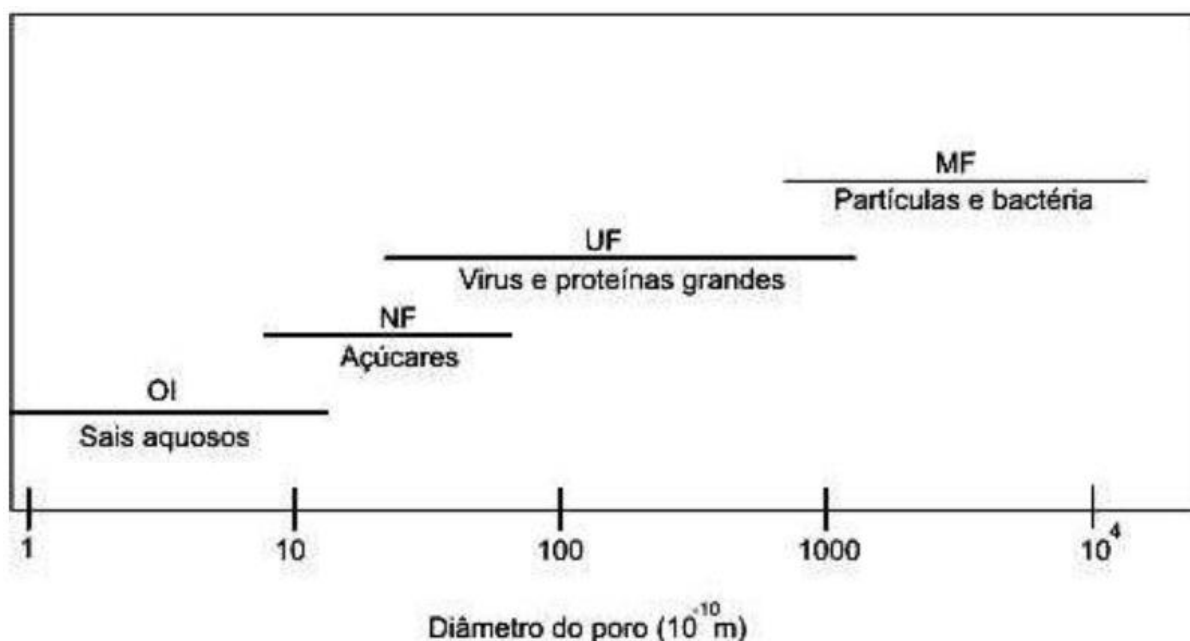
Para o processo de separação de contaminantes solúveis e insolúveis presentes nas águas são usados quatro grupos da tecnologia de membranas, sendo elas: nanofiltração, microfiltração, ultrafiltração e osmose reversa. O principal mecanismo de separação em membranas de ultra e microfiltração é a retenção física do material particulado, enquanto que, as membranas de nanofiltração e osmose reversa tem preferência pelos processos de exclusão química e/ou difusão (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Dessa forma, a designação da tecnologia de membrana a ser aplicada para determinação aplicação específica depende basicamente das características físico-químicas do solvente e o grau de purificação desejado.

A Figura 4 representa a faixa de diâmetros de poro e as espécies removidas pelas membranas de micro, ultra e nanofiltração e pelo processo de osmose inversa (PERRY e GREEN, 2007).

A tecnologia de membranas é aplicada no sistema de separação, no qual possui um grande espectro de hidrocarbonetos e óleos em mistura com água, em aplicações da indústria química e petroquímica (SCOTT, 1995). No estudo da filtração tangencial (microfiltração) é exigido o uso de membranas inorgânicas (cerâmicas) no processo de separação da fase aquosa em misturas contendo óleo mineral e água, na forma de uma emulsão estável (FONTES et al., 2005).

Figura 4 - Faixa de diâmetros de poro e as espécies removidas pelas membranas de micro, ultra e nanofiltração e pelo processo de osmose inversa



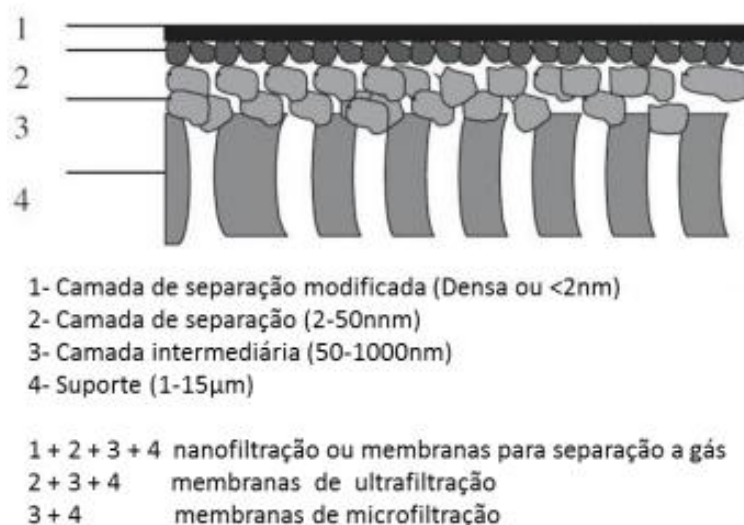
Fonte: adaptado de PERRY e GREEN, 2007. OI - Osmose Inversa; NF - Nanofiltração; UF - Ultrafiltração; MF - Microfiltração

As membranas cerâmicas são compostas de materiais cerâmicos diferentes, entre os quais se destacam ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ou a combinação deles (LI, 2007). Essas membranas usualmente expressam uma estrutura macroporosa, uma ou duas camadas centralizada contendo mesoporos e uma camada ativa microporosa ou densa na superfície. Enquanto a última camada tem a missão de suporte mecânico, as camadas centrais são encarregadas pela alteração entre a diferença de tamanho de poros do suporte e da camada superficial na qual ocorre a separação (LI, 2007; GUIZARD et al. 2005).

Membranas cerâmicas são aplicadas em separação de líquido e gás, na qual são encontradas temperaturas de até 600°C . Geralmente, um sistema de membrana cerâmica consiste no arranjo de tubos na forma de feixes, para que se tenha maximização da área superficial pelo volume empregado. Por outro lado, quando trabalham com temperaturas acima de 150°C e quando a atmosfera é altamente corrosiva é recomendável que os flanges também sejam fabricados em material cerâmico (VERRIGA et al., 1990).

A Figura 5 demonstra uma representação esquemática da estruturação de uma membrana contendo as camadas supracitadas e o suporte.

Figura 5 - Representação Esquemática da estruturação de uma membrana assimétrica



Fonte: Adaptado de Li, 2007

Existe uma grande variedade de configurações de membranas cerâmicas disponíveis, que podem ser classificadas em dois tipos principais: plana, fabricada em formato de disco ou folha plana, e cilíndrica, como na Figura 6. A escolha do tipo de membrana depende da aplicação, bem como dos requisitos de operação e das condições da alimentação (LI, 2007).

Figura 6 - Membrana cerâmica de configuração cilíndrica



Fonte: www.google.com.br

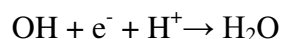
Processos Oxidativos Avançados (POAS)

Diante da problemática causada pelos poluentes orgânicos industriais tem aumentado a necessidade de controle de efluentes por parte das indústrias (KOSITZI et al., 2004). Desta forma, há uma grande necessidade de desenvolver procedimentos que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes. Dentre as novas tecnologias, pode-se destacar os Processos Oxidativos Avançados (POA's), os quais se baseiam na utilização

de espécies com alto poder oxidante para promover uma degradação mais efetiva do poluente (BRITO e SILVA, 2012). Os POA's podem ser utilizados em conjunto com tratamentos biológicos para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo assim, o tempo requerido para o tratamento via processos biológicos tradicionais (DE MORAES e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil (OH). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em pouco tempo (SILVA, 2007).

O radical hidroxil reage rápido e sem distinção, com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por exemplo: adição à dupla ligação ou abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inofensivas, como CO₂ e H₂O, vide reação abaixo (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).



O radical hidroxil tem potencial de oxidação de 2,8 V, sendo menor apenas do que o do flúor, que é de 3,03 V e é geralmente formado através de reações que resultam da combinação de oxidantes, como o ozônio (O₃) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), com radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalizadores (NOGUEIRA et al., 2007).

Os POA's são divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos, conforme a Tabela 2 (SOUZA, 2010).

Dentre as principais vantagens do uso dos POA's, pode-se destacar:

- Podem ser aplicados no tratamento de contaminantes cuja concentração seja muito baixa (DOMÈNECH et al., 2001).
- Na maioria dos casos, eles não geram resíduos, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (MORAIS, 2005).
- Podem ser aplicados indiscriminadamente a qualquer tipo de resíduo (MORAIS, 2005)
- Introduzem importantes modificações químicas no substrato, podendo inclusive levar a sua completa mineralização (SARRIA et al., 2002)

Tabela 2 - Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	Fotocatálise
	H ₂ O ₂ /UV	Heterogênea TiO ₂ /O ₂ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /HO	O ₃ /catalisador
	O ₃ /H ₂ O ₂	
	Reativo de Fenton	

FONTE: SOUZA, 2010

Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície onde ocorre transferência de massa entre duas fases imiscíveis. (SCHNEIDER, 2008). O constituinte de uma das fases que pode estar no estado líquido ou gasoso, é transferido rapidamente para a fase sólida, sendo que as substâncias que se unem à superfície da fase sólida são denominadas de adsorbato ou adsorvato, enquanto que a fase sólida receptora destas substâncias é denominada de adsorvente (CRUZ JUNIOR, 2010). Assim, do modo que ocorre uma transferência de adsorvato para a superfície do adsorvente, quanto maior a superfície do adsorvente maior será também a eficiência da adsorção, ilustrado na Figura 7 (BORBA, 2006).

Dessa forma, ocorre a separação das substâncias indesejáveis dos demais componentes das soluções através dos mecanismos chamados de adsorção química (quimissorção) e/ou adsorção física (fisissorção) (SCHNEIDER, 2008).

A adsorção física, também chamada de adsorção de Van der Waals, é um processo rápido e reversível, porém de longo alcance entre as moléculas do adsorbato e as moléculas do adsorvente que decorre da atração de forças intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Estas interações ocorrem geralmente por forças de Van der Waals (SCHNEIDER, 2008; VALENCIA, 2007). A fisissorção representa a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido, portanto

não há quebra de ligações existentes ou formação de novas, preservando a natureza química do adsorvato (SCHNEIDER, 2008).

Na quimissorção são formadas ligações químicas entre o adsorvato e o adsorvente, envolvendo, portanto o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido, sendo um processo instantâneo, irreversível e que ocorre mesmo sob altas temperaturas (SCHNEIDER, 2008).

Figura 7 - Representação do processo de adsorção



Fonte: Adaptada de HARRIS (2004)

O processo de purificação é uma de suas aplicações mais antigas, pois promove a remoção de compostos orgânicos da água, descolorização na indústria de açúcar, remoção de gases indesejáveis do ar, odor e cor de óleos comestíveis e remoção de hidrocarbonetos indesejáveis no refino de petróleo. Além disso, envolve seu uso com objetivos de recuperação de alguns materiais biológicos, orgânicos ou ainda metais preciosos. Outra aplicação também tem sido empregada na paralização de enzimas e células microbianas para orientar reações bioquímicas; para separação de misturas, como possibilidade energética ao processo de destilação; ou ainda no tratamento de água, sendo esse eficiente na remoção de compostos não biodegradáveis ou quimicamente estáveis (McKAY, 1996).

Em relação aos adsorventes, de acordo com Fernandes (2005), são sólidos com porosidade interna, ou seja, possuem sítios de adsorção capazes de suportar moléculas em sua superfície por forças de atração. Dentre os adsorventes mais utilizados e conhecidos, destaca-se a alumina ativa, zeólitas sintéticas, sílica gel, carvão ativado e diversas argilas.

Para o adsorvente ser caracterizado como bom, o mesmo deve exibir algumas particularidades para se tornar vantajoso frente a outros mais comumente utilizados. Por exemplo, o adsorvente deve revelar baixo custo para ser produzido e possibilidade de ser

reutilizado; partículas com tamanho, propriedades mecânicas e forma adequada para uso em sistema de fluxo contínuo; remoção rápida e eficiente com probabilidade de dessorção dos contaminantes adsorvidos; separação adsorvente-solução rápida (BARROS, 2012).

Segundo Schneider (2008), a capacidade adsorptiva de um adsorvente em adsorver determinado adsorbato depende de alguns fatores, a citar: natureza do adsorvente e seu modo de ativação, natureza do adsorbato e condições do processo de adsorção como temperatura, pH e a relação existente entre adsorvente /adsorbato.

3.3. Carvão Ativado

O carvão ativado é produzido a partir de um material carbonáceo poroso, ou seja, materiais que possuem um alto teor de carbono, como madeira, hulha, lignina, casca de coco, grão de café, bambu, quitosana etc, onde o mesmo apresenta uma forma microcristalina, não grafítica e sofre um processamento para aumentar a porosidade interna (RAMOS *et al*, 2008).

Conforme Vizcarra (2003) as propriedades do carvão ativado dependem das estruturas porosas e dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície.

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características do processo de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, porém a proporção na distribuição dos mesmos varia de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2007).

Os macroporos servem como meio de transporte para as moléculas gasosa e não tem influência significativa na adsorção. Os mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas grandes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos, já os microporos contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas (SOUZA, 2010).

3.3.1. Síntese

A produção de carvão ativado envolve duas etapas: a carbonização da biomassa em atmosfera livre de oxigênio (inerte) e a ativação do material carbonizado. Na etapa de carbonização o precursor é submetido a um tratamento térmico (pirólise) sob atmosfera inerte à temperatura, normalmente, superior a 473 K. Nessa etapa de preparação do material se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior (RAMOS *et al.*, 2008).

Segundo Ramos (2009), as moléculas aromáticas mantêm os heteroátomos (H, O, S, N, Cl, etc.) quimicamente ligados às suas macromoléculas. Essas, por sua vez, são desconfiguradas em complexos superficiais proporcionando suas características típicas do material.

3.3.2. Processo de Ativação

O processo de ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando à obtenção de um material poroso com elevada área superficial. Na ativação ocorre a retirada de componentes como alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros. Os carvões podem ser ativados por processos físicos, químicos ou combinação dos dois métodos.

A ativação física envolve a carbonização do material e a consecutiva ativação em altas temperaturas, entre 800 a 1.100 °C, sob fluxo de gases como vapor d'água, dióxido de carbono ou um complexo dos mesmos gases utilizados. A ativação química consiste na impregnação do material ainda não pirolisado com agentes desidratantes, como cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, etc. e, posteriormente, carbonização em atmosfera inerte, com temperaturas entre 400 e 900 °C (RAMOS *et al.*, 2008).

3.3.3. Caracterização

A capacidade do carvão ativado em adsorver compostos é dependente de diversas propriedades que o caracteriza, como: o processo de ativação a que o carvão foi submetido, pH, área superficial, granulometria, densidade, teor de cinzas, dimensão e estrutura interna dos poros e presença de grupos funcionais na superfície dos poros (MUSSATTO & ROBERTO, 2004).

Área Superficial

A principal propriedade que determina a capacidade de adsorção de um adsorvente é sua textura (porosidade e área superficial). Já que a adsorção ocorre na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para esta aplicação devem apresentar grande área superficial (CLAUDINO,2003).

Em processos dependentes da superfície do material, como transferência de massa e calor, é de extrema importância a medida de sua área superficial, além de parâmetros dos poros, como seu volume e diâmetro médio. A área superficial é geralmente obtida como área superficial específica, correspondente à área de superfície intersticial dos espaços vazios (poros), por unidade de massa ou de volume (SVAROVSKY, 1987).

Para a determinação da área superficial geralmente emprega-se N_2 e os dados de equilíbrio da pressão de vapor são ajustados pelo modelo de BET, que foi criado em 1938 por Brunauer, Emmett e Teller (COUTINHO et al, 2001).

Granulometria

A área externa disponível do adsorvente é maior quanto menor o tamanho das partículas. O aumento da área superficial específica pode aumentar a capacidade de adsorção, pois a quebra de partículas grandes em unidades menores pode, em certos casos, abrir alguns pequenos canais “selados” que se tornam disponíveis para a adsorção. Porém, em materiais como o carvão ativado, sólido altamente poroso, este aumento muitas vezes é desprezível (WEBER, 1972; STACHIW, 2005).

Estrutura Química Superficial

A natureza química da superfície é outro fator importante que influencia na capacidade de adsorção. Os principais átomos presentes são o oxigênio, nitrogênio, fósforo e hidrogênio. Eles são responsáveis pela presença de diversos grupos funcionais que garantem um caráter ácido-base na superfície (MARSH, 2006). Tais átomos são derivados da matéria-prima e permanecem no carvão como resultado de carbonizações imperfeitas, ou por ligação química à superfície do carbono durante a ativação ou tratamentos subsequentes (GOLIN, 2007).

Segundo Wilson (1994), para se determinar os grupos funcionais existentes em determinado carvão, uma análise de espectroscopia pode ser utilizada. Informações sobre a estrutura e a composição são fornecidas e, nesse contexto, a espectroscopia na região do

infravermelho tem se mostrado bastante útil para caracterização de carvões ativados, por ser versátil, rápida e econômica.

Devido a presença dos grupos funcionais ácidos e/ou básicos, as propriedades de superfície podem ser influenciadas pelo valor do pH de equilíbrio com a fase líquida, ou seja, pode ocorrer mudança de comportamento do sólido com a variação do pH. Por isso, é importante avaliar a carga elétrica superficial. Assim, de acordo com o pH da solução, ele pode se apresentar como trocador catiônico ou aniônico (MARSH, 2006; SIGG e STUMM, 1980).

Conforme Boehm (1994), os carvões com propriedades superficiais ácidas possuem a propriedade de troca de cátions, enquanto que os com propriedades superficiais básicas têm o comportamento de troca de ânions.

Uma alternativa comumente utilizada para avaliar a carga elétrica superficial é a determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), que consiste do pH no qual a carga superficial total do carvão é nula, ou seja, as cargas negativas estão exatamente contrabalanceadas pelas cargas positivas. Quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} , sua carga superficial total estará negativa e a adsorção de cátions será favorecida. Por outro lado, em pHs inferiores ao pH_{PCZ} , a carga na superfície do carvão será predominantemente positiva, favorecendo então a adsorção de ânions (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

Estabilidade Térmica

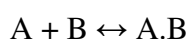
Para avaliação da estabilidade térmica e pureza do carvão ativado em temperatura variável, utilizam-se a análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA). Na análise termogravimétrica, a medida que o material é aquecido, mede-se sua massa para quantificar qualquer perda ou ganho de massa e decomposição. Já na análise térmica diferencial, compara-se a temperatura do material à temperatura de um padrão, durante o aquecimento, verificando se ocorreu transformações endotérmicas ou exotérmicas (SANTOS, 1975).

3.4. Remoção de Hidrocarbonetos de Efluentes por Adsorção

3.4.1. Mecanismo

A força motriz que promove a migração dos componentes de uma fase para outra é a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Comumente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde o fluido escoia continuamente até que não haja mais transferência de massa. Como o adsorbato concentra-se na face externa do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção (MASEL, 1996).

A adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



Sendo que A é o adsorbato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido Letterman (1999).

Segundo Masel, (1996), quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluída atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, criam um campo de forças que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que a molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é adsorvida, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas.

3.4.2. Termodinâmica da Adsorção

A termodinâmica de adsorção consiste na determinação das grandezas como, ΔH_{ads} (variação de entalpia), ΔS_{ads} (variação de entropia) e ΔG_{ads} (variação da energia livre de Gibbs), através do estudo da condição de equilíbrio durante o processo de adsorção. Este estudo é fundamental para avaliar a capacidade de adsorção de determinados adsorventes, indicando se o processo está ocorrendo de forma espontânea ou não espontânea, favorável ou desfavorável, endotérmica ou exotérmica, organizada ou desorganizada definidos a partir das Isotermas de adsorção.

Os valores de ΔG_{ads} determina a espontaneidade do processo, valores negativos indica que o processo de adsorção está ocorrendo de forma espontânea, já valores positivos indica

que o processo está ocorrendo de forma não espontânea. Tais valores são determinados pela Equação 2 (AKSU et al. 2008).

$$\Delta G_{ads} = R.T. \ln(K_L) \quad (2)$$

Sendo que R representa a constante dos gases $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T = temperatura absoluta em K e K_L = constante obtida das isothermas de adsorção.

Os valores de ΔH_{ads} determinam se o processo é endotérmico ou exotérmico. Para $\Delta H < 0$ indicam adsorção de natureza exotérmica. Já os valores da entropia ΔS_{ads} diz respeito a desordem na interface adsorvente/adsorbato, onde os valores positivos indicam um aumento na desorganização da interface (GOK et al., 2008; CHAKRAVARTY et al., 2008). Para análises dos parâmetros termodinâmicos de adsorção ΔH_{ads} e ΔS_{ads} , utiliza-se a Equação 3, conhecida como equação de Van't Hoff, em que ΔH_{ads} e ΔS_{ads} podem ser obtidos da inclinação e intercepto da curva de K_{ads} versus $1/T$.

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

K_{ads} = constante de equilíbrio do processo de adsorção (CAMBUIM, 2009).

3.4.3. Isothermas de Adsorção

O fenômeno de adsorção é composto basicamente por forças de atração das moléculas do adsorbato presente na fase fluida, para a superfície do sólido adsorvente, assim aumentando a concentração do soluto na superfície do sólido (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

Segundo Brinques (2005) o equilíbrio de fase relaciona a concentração do adsorbato na fase fluida e a concentração deste na superfície adsorvente que ocorre quando a taxa com que as moléculas do adsorbato que são adsorvidas se igualam a taxa com que estas moléculas são dessorvidas da superfície sólida.

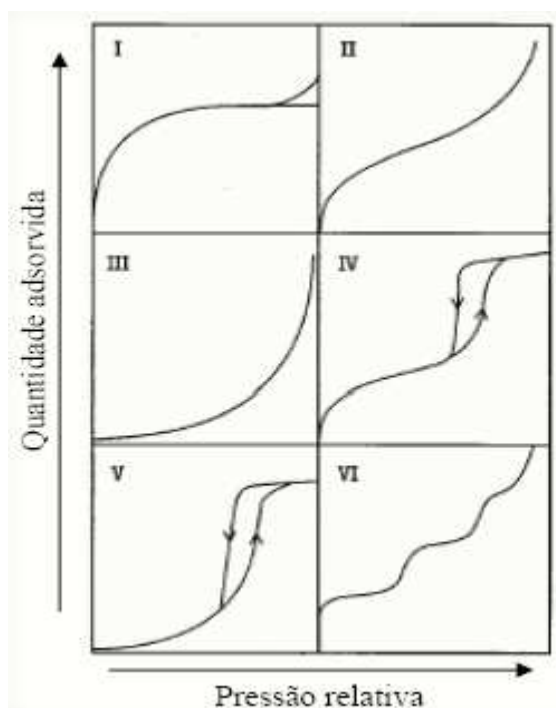
Assim, o equilíbrio de fase fornece a capacidade de o adsorbato ser adsorvido pelo adsorvente, ou seja, seu poder adsortivo. A forma comumente utilizada para representar essa relação de equilíbrio são as isothermas de adsorção, as quais são curvas de concentração do adsorbato adsorvido e a concentração do mesmo na fase fluida em equilíbrio, com temperatura e pH constantes (CUSSLER, 1997).

Tipos de Isotermas de Adsorção

Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (KEANE, 1998).

A classificação das isotermas para adsorção física foi fundamentada pelo pesquisador Brunauer (1972), as quais são baseadas no equilíbrio gás-sólido, posteriormente, estendidas pela IUPAC, vide Figura 8. A maioria dessas isotermas resulta da adsorção física e a classificação da isoterma está geralmente associada às propriedades do adsorvente.

Figura 8 - Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Greg e Sing (1982)

As isotermas são contempladas em seis tipos:

O Tipo I é a do tipo Langmuir e é característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm).

A isoterma do tipo II corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes.

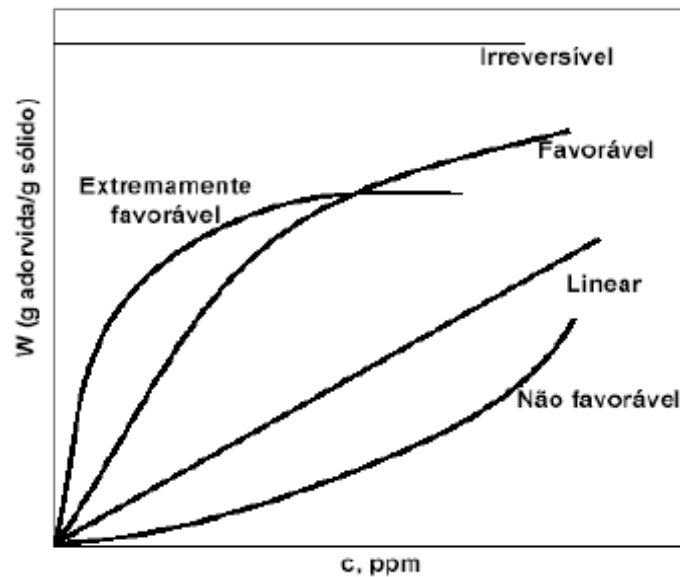
A isoterma do tipo III é relativamente rara; as forças de adsorção são fracas e por isso, a adsorção inicial é lenta.

Quanto às isotermas do tipo IV e V são características de material mesoporosos, onde ocorre o fenômeno de condensação capilar.

E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme (ROCHA, 2006).

WEBER & CHAKRAVORTI (1974) classificaram as isotermas como: irreversível, extremamente favorável, favorável, linear e não-favorável (Figura 9). Definiram as isotermas de adsorção como o equilíbrio entre a concentração do adsorbato na solução e sua concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura.

Figura 9 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Weber e Chakravorti (1974)

Segundo Fávere (1994) a parte inicial da isoterma quase reta indica que a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio nessa região. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvente.

Para descrever o comportamento das isotermas de adsorção em sistemas binários, são propostos alguns modelos matemáticos, capazes de relacionar o comportamento dos adsorbatos durante o processo de adsorção. Os modelos de Freundlich, Langmuir e Henry são os mais utilizados no caso de adsorção de soluções (CLAUDINO, 2003).

a) Modelo de Langmuir

Segundo Schneider (2008) este foi o primeiro modelo de isoterma a demonstrar durante o processo de adsorção, o surgimento de uma monocamada na superfície do material adsorvente. Foi proposta por Langmuir em 1918, onde destaca pontos importantes como: a

adsorção de todas as moléculas sobre sítios definidos do adsorvente; cada molécula do adsorbato pode ocupar apenas um sítio de adsorção; a energia de adsorção não difere de um sítio para outro permanecendo sempre igual e não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. A Equação 4 representa o modelo proposto por Langmuir.

$$q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Sendo que q_e é a quantidade de adsorbato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio do adsorbato no líquido (mg.L^{-1}), Q_0 é a quantidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L.g^{-1}).

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas. Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

b) Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich considera a existência de uma estrutura de multicamadas, e não prevê a saturação da superfície (FREUNDLICH, 1907). O modelo considera o sólido heterogêneo e distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. É possível interpretar a isoterma teoricamente em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas.

Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada. Este modelo de isoterma é aplicado somente abaixo da concentração de saturação a partir da qual ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990). A Equação 5 apresenta resultados satisfatórios em diversos trabalhos envolvendo superfície heterogênea, principalmente utilizando como adsorvente o carvão ativado (SCHNEIDER, 2008).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que q_e representa a quantidade de adsorbato adsorvida no estado de equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e a concentração do adsorbato no estado de equilíbrio na fase líquida (mg.L^{-1}), K_f a constante de Freundlich (mg.g^{-1}) e n é uma constante que representa a intensidade do processo de adsorção.

c) Modelo de Henry

O modelo de Henry é o mais simples. Neste, a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa adsorção dos sítios. A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida pode ser descrita de forma linear pela Equação 6.

$$q_e = K_h C_e \quad (6)$$

Sendo que q_e representa a quantidade de adsorbato adsorvida no estado de equilíbrio (mg.g^{-1}), C_e é a concentração do adsorbato no estado de equilíbrio na fase líquida (mg.L^{-1}), K_h é a constante de partição entre as fases (L.g^{-1}) (PERUZZO, 2003).

3.5. Avaliação do Processo de Adsorção

3.5.1. Cinética do Processo

A velocidade de remoção do soluto descreve a cinética do processo de adsorção, a qual é dependente das características químicas e físicas do fluido, sistema experimental e adsorvente (FERNANDES, 2005).

Segundo Weber e Smith (1986), a adsorção de moléculas em solução por adsorventes porosos é dividida em três etapas seguintes:

- O transporte do fluido (adsorbato) até a superfície externa do sólido (adsorvente) – transporte na camada limite hidrodinâmica;
- A difusão do adsorbato para o interior dos poros do adsorvente, com restrição de uma pequena fração do processo adsorptivo que ocorre na superfície externa – difusão interna;
- A adsorção do soluto na superfície interna do sólido.

Dessa forma, para desenvolver processo de adsorção em reator tipo batelada e entender os mecanismos e tipos de adsorção, é de grande importância analisar e entender a cinética do processo (DING et al., 2012). Esse fator não dependente somente da interação entre adsorvente e adsorbato, mas também dos parâmetros do sistema (por exemplo, temperatura, concentração do adsorbato, tipo de adsorbato e tamanho dos poros do adsorvente). Assim, pelo estudo cinético, é possível obter o tempo de residência requisitado para que a adsorção se complete (HO, 2004).

Alguns modelos cinéticos são propostos para pesquisar o método influenciador na adsorção, a citar: transferência de massa, reação química e controle da difusão. Portanto, os modelos mais aplicados são: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (ONAL, 2006).

Modelo de Irreversível de Pseudo Primeira Ordem

A equação de LAGERGREN (1898) baseada na capacidade dos sólidos possibilita uma análise simples da cinética de adsorção, conforme Equação 7:

$$\frac{dt}{dq} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (7)$$

Sendo dt/dq a taxa de adsorção do adsorbato no adsorvente, k_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t as concentrações do adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}). Após a integração da Equação 7 e empregando condições de contorno, tem-se: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a Equação 8, melhor reescrita como:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (8)$$

$$q = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Em alguns casos, a Equação 8 não se representa bem para toda faixa de tempo de contato, sendo essa aplicável apenas para etapas iniciais da adsorção (NCIBI et al., 2008).

Modelo de Irreversível de Pseudo Segunda Ordem $(q_e - q_t)^2$

A cinética segue o modelo de pseudo segunda ordem quando o sistema mostra um desempenho de forças impulsoras não lineares. Contudo, o modelo prevê o comportamento sobre toda a faixa do estudo, além disso, indica que a adsorção é de natureza química e taxa controlada (NCIBI et al., 2008). Nesse caso, pode-se explicar o sistema pela Equação 10 (HO e McKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Sendo K_2 a constante da taxa de adsorção da pseudo segunda-ordem ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Após a Integração da Equação 10 e empregando condições de contorno, tem-se: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$, obtém-se a Equação 11.

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (11)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Produção do Bioadsorvente

Para produção do bioadsorvente *in natura* (Figura 10), o processo foi iniciado com uma limpeza dos cones de Pinheiro-casuarina em água corrente durante cinco minutos, seguida da remoção das sujidades mais tênues, a exemplo de membranas e resquícios das sementes. Após essa separação, as sementes foram submetidas à secagem em uma estufa por 24 horas, a 70 °C.

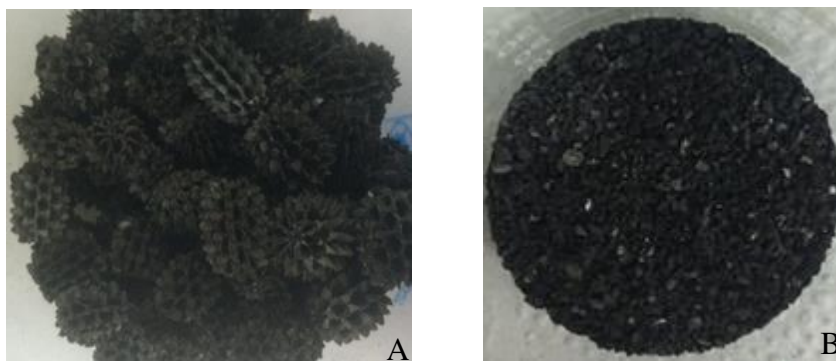
Para a ativação, o agente ativante escolhido foi o hidróxido de sódio, tomando como referência o trabalho de Tseng (2006) e Cazetta (2011). Sua escolha foi feita devido as vantagens que ele apresenta em relação aos demais ativantes, por exemplo: KOH, baixa dosagem, mais barato, menos corrosivo e não é poluente (quando comparado com o $ZnCl_2$, por exemplo). Estes originadores químicos utilizados são agentes de desidratação que induzem na decomposição pirolítica e impedem a formação de alcatrão, aumentando o rendimento de carbono (CAZETTA et al, 2011).

Já para o carvão ativado (Figura 11), o processo foi iniciado com a pirólise da biomassa, utilizando-se um reator de ferro fundido que foi aquecido gradualmente num forno elétrico tipo mufla da EDG modelo 1000+, a uma taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde a temperatura ambiente até 500 °C, mantendo-se a amostra nessa temperatura durante 2 h.

Após a pirólise, o carvão vegetal obtido foi misturado com pastilhas de NaOH na proporção de 2:1 (NaOH: carvão vegetal), sob agitação magnética, em um béquer contendo uma quantidade de água suficiente para cobri-lo (TSENG, 2006; CAZETTA et al, 2011). Em seguida, a mistura foi encaminhada à secagem durante 6 h, a 110 °C. Posteriormente, a mistura seca foi transferida para um reator vertical de quartzo encamisado com aço inoxidável, sob fluxo de N_2 de $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, aquecendo-se à razão de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, até a temperatura final de 700 °C, a qual foi mantida durante 1,5 h. Após o arrefecimento, a mistura resultante foi lavada com uma solução 0,1 M de ácido clorídrico, seguida por uma lavagem com água destilada quente até pH 6,5, para eliminar resíduos de agente de ativação e de outras espécies inorgânicas formadas durante o processo.

Figura 10 – Adsorvente vegetal *in natura*

Figura 11 – Carvão ativado obtido a partir dos cones do Pinheiro-casuarina. A – Antes da moagem e B – Após moagem



4.2. Teste de Adsorção

Para os testes de adsorção foram utilizadas amostras dos adsorventes (cones de *Casuarina equisetifolia in natura* e carvão ativado) em contato com amostras de água produzida sintética preparada misturando-se água destilada e querosene (o contaminante ou adsorvato – adicionado em quantidade correspondente ao TOG desejado), em um reator agitado tipo batelada.

As soluções com 200 mg.L^{-1} de concentração inicial foram preparadas por adição de 100 mg de querosene em 500 mL de água destilada. Para investigar a influência da quantidade de bioadsorvente e da temperatura, foram realizados ensaios em 3 níveis de massa de adsorvente: 1, 3 e 5 g, nas temperaturas de 27, 35 e 45°C, medindo-se o teor de óleos e graxas (TOG) – parâmetro representativo da matéria orgânica, tanto no início quanto ao longo do experimento, nos seguintes intervalos de tempos: 0, 10, 20, 30, 50, 90, 110 e 130 minutos. Todas as amostras passadas através de uma camada de sulfato de sódio anidro, a fim de remover gotículas de água dispersas na fase orgânica, conforme (CLESCERI et al (1998). Os

teores de óleos e graxas nas amostras foram medidos usando-se um analisador desse parâmetro da marca HORIBA, modelo OCMA-350. Os valores obtidos nesse equipamento foram usados para determinar as quantidades adsorvidas e posteriormente empregados para construção das isotermas de adsorção.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, tendo sido aqui relatados apenas os valores médios. A quantidade de querosene adsorvido no intervalo de tempo predefinido nos adsorventes *in natura* e ativado, q_t (mg g^{-1}) foi calculado pela seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (12)$$

onde C_0 e C_t (mg L^{-1}) são as concentrações do querosene em fase líquida no início e após um instante arbitrário t , V (L) é o volume da solução e W (g) é a massa seca de adsorvente utilizado.

O percentual adsorvido foi calculado pela equação exposta abaixo:

$$\% \text{ adsorvido} = (1 - (C_t/C_0)) \times 100 \quad (13)$$

4.3. Efeito da Massa do Adsorvente

Para a análise do efeito da massa do adsorvente, foram realizados ensaios de adsorção em solução com TOG de 200 mg/L, variando-se a massa de adsorvente nos níveis 1, 3 e 5 g, à temperatura ambiente (27°C). Os ensaios foram realizados em batelada, sob agitação mecânica vigorosa, retirando-se alíquotas nos intervalos de tempo já citados.

4.4. Estudo da Eficiência do Adsorvente Ativado

Em paralelo aos ensaios com os materiais derivados do pinheiro-casuarina, foi testado um material de referência (carvão ativado) de marca Sigma-Aldrich, lote MKBN7103V, nas mesmas condições dos materiais adsorventes em estudo, medindo-se a eficiência de redução do TOG nos ensaios. Os testes de adsorção foram realizados em meios contendo 200 mg/L de contaminante, utilizando 3 g do adsorvente comercial, mantendo-se as demais condições experimentais dos testes com o material produzido.

Foram traçadas as curvas de adsorção para todos os tipos de materiais estudados, a fim de se poder comparar os seus desempenhos na remoção de óleos e graxas das amostras.

4.5. Estudo da Viabilidade para Utilização do Bioadsorvente Produzido no Tratamento de Efluentes

A fim de aumentar o ciclo de utilização do bioadsorvente e tornar o processo de baixo custo, foi realizado teste de regeneração do bioadsorvente saturado. Para tanto, foi aplicada a técnica dos ciclos subsequentes de saturação – regeneração, mediante agitação vigorosa do bioadsorvente disperso em uma mistura líquida contendo a matéria orgânica de interesse para o estudo de adsorção (neste caso o teor de óleos e graxas) e um solvente orgânico. Após cada ciclo, o bioadsorvente foi separado por filtração a vácuo e regenerado por meio de lixiviação/extração do material adsorvido e subsequente evaporação do solvente regenerante em estufa com circulação de ar, durante 24 horas a 110 °C. Feito isso, um novo teste de adsorção foi realizado, a fim de comparar o desempenho do material em cada teste com os resultados dos testes antecedentes, tendo como referência o teste com o material virgem.

4.6. Cinética de Adsorção

O mecanismo controlador do processo de adsorção do querosene foi investigado pelo ajuste de dois modelos cinéticos: de adsorção irreversível de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898; NCIBI et al., 2008) e de pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1998; KUMAR, 2007). As equações dos modelos e suas formas linearizadas estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Equações dos modelos cinéticos avaliados na modelagem dos dados experimentais de adsorção

Modelos cinéticos	Equação	Equação linearizada	Referência
Irreversível de pseudo primeira ordem	$\frac{dy}{dx} = k_1(q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$	Lagergren, 1898; Ncibi et al., 2008
Pseudo 2ª ordem	$\frac{dy}{dx} = k_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right)$	Ho & McKay, 1998; Kumar, 2007

A avaliação do modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi realizada com base no coeficiente de correlação quadrática (R^2).

4.7. Otimização das Condições para Remoção do Contaminante

Para avaliar as melhores condições no processo de adsorção, utilizou-se neste trabalho o planejamento fracionado 3^{3-1} com ponto central, no qual variou-se o tempo, a temperatura e

a massa de carvão nos ensaios. Os experimentos com planejamentos fatoriais fracionados são caracterizados por apresentar uma grande economia e eficiência no experimento, particularmente se o experimento for conduzido sequencialmente com 3 níveis e 3 fatores e por modelos de segunda ordem. Este planejamento é baseado em experimentos com blocos incompletos balanceados.

Os domínios experimentais investigados (variáveis e seus níveis) estão detalhados na Tabela 4, a seguir.

Tabela 4 - Domínios experimentais investigados (variáveis e seus níveis)

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)	Nível (0)
Tempo (min)	10	110	50
Temperatura (°C)	27	45	35
Massa de carvão (g)	1	5	3

Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa Statistica 7.0. A capacidade de adsorção expressa em mg do adsorbato por grama do adsorvente foi utilizada como variável resposta para investigação das condições ótimas do processo. Os resultados foram avaliados através das superfícies de respostas, curvas de níveis e teste do modelo.

4.8. Comportamento Térmico (TG/DTG e DTA)

As curvas TG/DTG e DTA do carvão ativado produzidos a partir dos cones de pinheiro-casuarina (*Casuarina equisetifolia*) foram obtidas em uma termobalança da marca Shimadzu, modelo DTG-60H com fluxo de nitrogênio de 100 mL.min⁻¹ e gradiente de temperatura de 10 °C.min⁻¹, até atingir 1000 °C. Antes do início dos experimentos, foi realizada a limpeza do equipamento, a obtenção do branco e a verificação do funcionamento do equipamento, procedendo à corrida prévia do padrão de oxalato de cálcio monohidratado. Apresentando-se a balança em condições de operação, deu-se início às corridas com as amostras. Para obtenção dos termogramas, a análise foi realizada em triplicada.

4.9. Determinação dos Grupos Funcionais (FT-IR)

Para determinar os grupos funcionais presentes na estrutura do bioadsorvente, tomou-se por base os seus espectros de absorção da radiação na faixa do infravermelho (IR), utilizando um espectrômetro de infravermelho da marca VARIAN, modelo FTIR 640 com transformada de Fourier, na região entre 400 e 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32

varreduras. Os espectros foram obtidos por transmitância, utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

4.10. Determinação da Área Superficial Específica (BET)

A análise textural foi realizada por meio de medidas de fisissorção de N₂ a 77 K para a determinação das características texturais do carvão ativado, destacando-se a área superficial específica obtida a partir de isotermas de adsorção pelo método BET. A análise de adsorção física de nitrogênio puro foi realizada em equipamento de marca Quantachrome Nova 1200 Multistation Instruments, modelo Autosorb 3B. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo durante 2 h, a 200 °C.

4.11. Caracterização Morfológica (MEV)

A morfologia do bioadsorvente foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Tabletop Microscope Hitachi, modelo TM3000, operando em voltagem de 15 kV. Para tanto, as amostras foram depositadas em fitas de carbono dupla face fixada em um suporte de amostra para melhor visualização das superfícies das amostras.

4.12. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) dos adsorventes foram determinados através de medidas do pH da água destilada antes e após o contato com os mesmos. Foram adicionados 0,05 g do adsorvente em 50 mL de água com pH variando de 2 a 10, ajustado com soluções de ácido clorídrico (0,1 mol L⁻¹) ou hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹). Estas soluções ficaram sob agitação de 150 rpm por 24 horas. O pH_{pcz} foi obtido pela interseção da curva com o eixo das abscissas no gráfico (pH_{final}-pH_{inicial}) vs. pH_{inicial}.

4.13. Análise Mineralógica por Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras de carvão ativado virgem e regenerado inerentes ao presente trabalho foram registrados a partir de amostras com granulometria de 32 mesh, em temperatura ambiente, no modo de varredura contínua. Foi utilizado um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo LABX XRD 6000, pertencente ao Departamento de Materiais da Universidade Federal de Sergipe. O ângulo de difração (2θ) variou de 5 a 90°, em intervalos de 0,05°, com radiação Cu-Kα.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

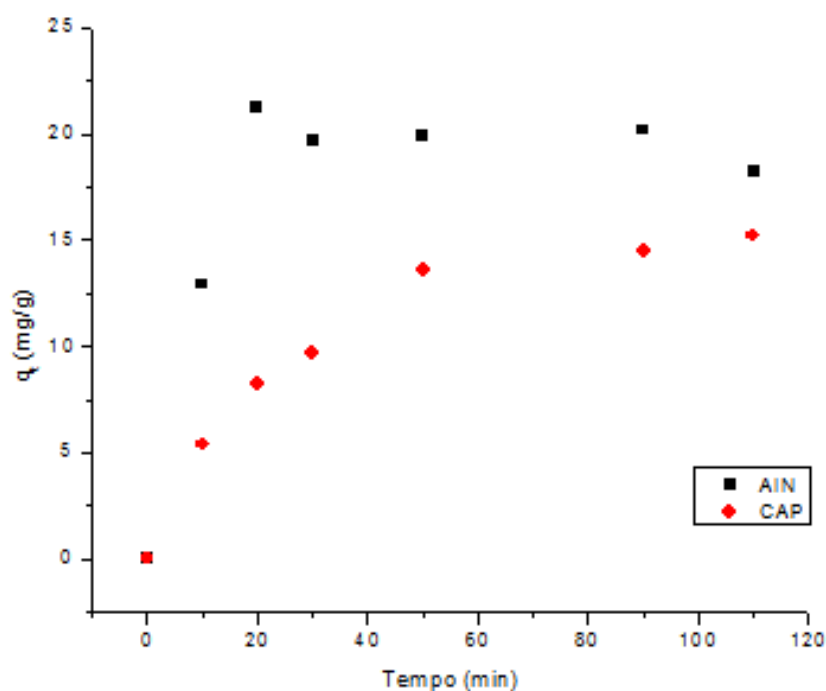
5.1. Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram conduzidos com o intuito de desenvolver um material adsorvente de alto desempenho para remoção de óleos e graxas de efluentes aquosos a partir do pinheiro-casuarina (*Casuarina equisetifolia*).

Ensaio de adsorção, utilizando bioadsorventes com diferentes condições térmicas de preparo, submetidos às mesmas condições operacionais, foram realizados para investigar a eficiência dos mesmos. A Figura 12 mostra as curvas de adsorção para o bioadsorvente *in natura* e para o carvão ativo produzido a partir do referido material.

É possível constatar que no tempo de 90 minutos o adsorvente apresentou sua maior eficiência, 96 % de remoção do querosene, seguida de uma pequena queda no seu desempenho, porém com percentual ainda elevado, a saber: 92%, no tempo de 30 minutos. Estes valores são superiores aos obtidos por Lian (2012), que encontrou percentual razoável (68%) para remoção do 1,3 diclorobenzeno (composto orgânico hidrofóbico), ao utilizar adsorvente carbonáceos.

Figura 12 - Desempenho dos adsorventes *in natura* e como carvão ativado obtido do pinheiro-casuarina. AIN – adsorvente *in natura* e CAP – carvão ativado de pinheiro



O último ponto, após 110 minutos de teste, apresentou 88% de contaminante adsorvido. Isto pode ser explicado pela presença de matéria orgânica liberada pelo bioadsorvente *in natura* em contato com o meio reacional durante o tempo de execução do teste. Sendo assim, aumenta a quantidade de interferentes no meio e diminui a remoção. Por outro lado, é possível constatar que o decréscimo do valor de adsorção com o tempo é um comportamento comum, considerando que, para a adsorção, o número de sítios ativos disponíveis nos instantes iniciais para a remoção do contaminante é maior, bem como a sua quantidade na solução. Com o passar do tempo, a quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção das moléculas de corante diminuem (PATHANIA et al, 2013).

Apesar de os cones da casuarina *in natura* terem adsorvido relativamente mais querosene, a tendência de liberação de substâncias interferentes, bem como a possibilidade de biodegradação do material motivaram a necessidade de transformar o material citado em carvão ativado. Por outro lado, os valores de remoção encontrados são superiores (aproximadamente 20 mg.g⁻¹) quando comparado com o valor adsorvido por grama de carvão reportado por Santos et al. (2009), que utilizou em seu trabalho bagaço de cana-de-açúcar *in natura* para remoção de hidrocarbonetos derivados do petróleo e obteve uma adsorção máxima de aproximadamente 6 miligramas de hidrocarbonetos por um grama de biomassa.

Na Figura 12 também é possível observar que o máximo percentual adsorvido pelo carvão ativado do pinheiro-casuarina foi de 85% no tempo de 110 minutos, valor este abaixo daqueles alcançados com o bioadsorvente *in natura*, porém próximos ao resultado obtido por Sayyahzadeh e colaboradores (2011) usando carvão ativado, proveniente das cascas de nozes, que alcançou uma remoção de 91% de hidrocarbonetos presente no petróleo.

A Figura 13 ilustra e compara as diferentes isotermas de adsorção do soluto pelo bioadsorvente para as temperaturas investigadas.

É possível observar que a Figura 13 apresenta uma isoterma do tipo linear, uma relação direta da massa do adsorvato retida no adsorvente e a concentração deste na solução. Assim, quanto maior a quantidade do adsorvato, maior será a quantidade adsorvida.

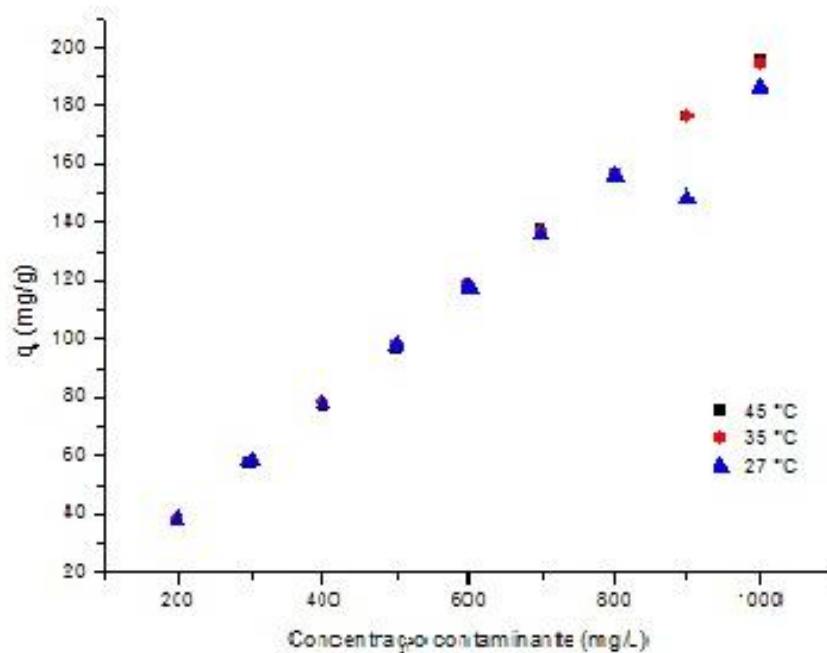
Dessa forma, a Figura 13 relatada exhibe o modelo de isoterma de adsorção de Henry, no qual não há completa adsorção nos sítios. Isso, possivelmente, pode ser explicado devido às concentrações de soluto adotadas serem baixas. Vale ressaltar que essas concentrações foram adotadas de modo a exceder os limites de concentração de contaminantes orgânicos permitidos pelas Resoluções CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) e 430/11 (BRASIL, 2011) e em dados da literatura. Florido (2011) apresentou alguns valores médios de parâmetros físico-

químicos para o efluente da Refinaria Duque de Caxias, a saber: $7,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de óleos e graxas, 1800 mg.L^{-1} de salinidade (cloretos) e 50 mg.L^{-1} de sólidos suspensos.

É passível de observação que o bioadsorvente exibe uma capacidade de adsorção semelhante em relação aos hidrocarbonetos, independente das temperaturas do sistema. Por outro lado, contrapõe a análise de que a química de superfície pode sobrecarregar os efeitos da estrutura de poros na adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos por carvões ativados como relatado por Karanfil e Kilduff (1999).

Sua estrutura mesoporosa bem desenvolvida torna o carvão ativado virgem (CAV) um adsorvente promissor para remoção de hidrocarbonetos de água contaminada.

Figura 13 - Isotermas do equilíbrio de adsorção do carvão ativado virgem com concentrações de querosene na faixa de 200 a 1000 mg.L^{-1} , nas temperaturas de 27, 35 e 45°C



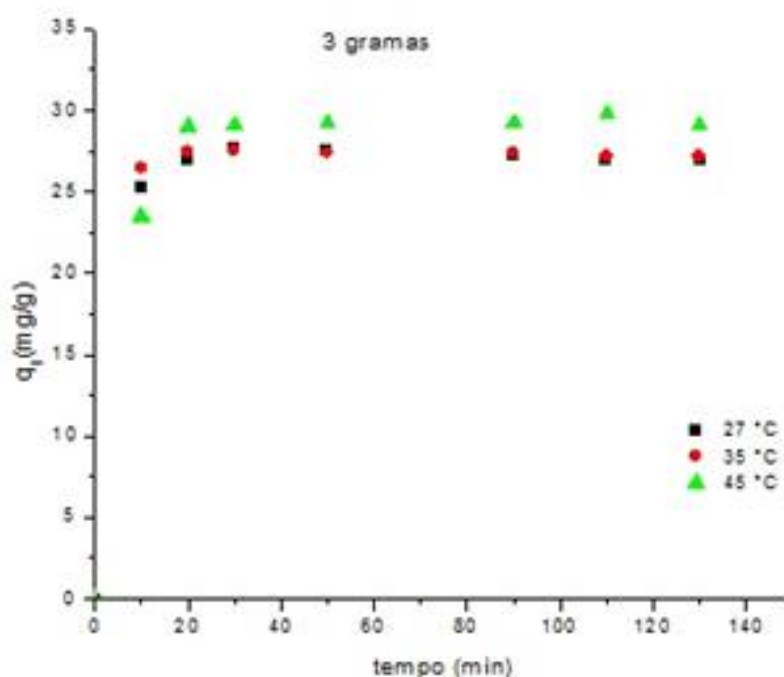
5.2. Efeito da Massa do Adsorvente

As curvas experimentais para determinação da influência das massas do carvão ativado nas diferentes temperaturas do meio estão apresentadas nas Figura 14 e Figura 15.

A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de cinética de adsorção utilizando-se 3,0 g de carvão ativado, nas diferentes temperaturas. Percebe-se que a taxa de adsorção atinge uma condição de saturação com cerca de 20 minutos de teste, sendo que os

dados para as temperaturas de 27°C e 35°C são praticamente idênticos, porém levemente inferiores aos obtidos a 45°C.

Figura 14 - Desempenho de adsorção nas diferentes temperaturas em 3,0 g de carvão ativado



Além do mais, é possível observar que a condição de equilíbrio é atingida em tempo maior para a temperatura de 45°C, enquanto que, para as demais adsorventes, o equilíbrio é atingido após os 20 minutos. Porém, para os três casos, a remoção é superior a 90 % no período de tempo de, aproximadamente, 130 min. Pode-se verificar que com o aumento da temperatura, de 27°C e 35°C para 45°C o percentual de remoção de óleo aumentou gradativamente de 90%, 91% para 92%, respectivamente.

Tais resultados mostram indícios de que estão seguindo uma tendência no comportamento da capacidade adsorptiva com o aumento da temperatura, deduzindo-se que o processo de adsorção de querosene pode ser endotérmico, de tal modo que a elevação da temperatura provoca o aumento da difusividade do contaminante nos poros do material, reduzindo a resistência à transferência de massa (OZER et al, 2006); na temperatura de 45°C, a volatilização do querosene possa ter mascarado os resultados. Portanto, a temperatura ambiente é mais recomendável para o processo de remoção do contaminante por adsorção com o carvão ativo da casuarina.

Costa et al. (2015) realizaram testes de adsorção com carvão ativado produzido a partir de cascas de nozes para remoção de azul de metileno e observaram um percentual de

remoção de 80%, ou seja, abaixo do obtido neste presente trabalho. Resultados inferiores também foram observados por Patias et al. (2015) que utilizou o carvão ativado oriundo da casca de pequi no tratamento de efluentes da indústria têxtil, tendo obtido uma remoção de apenas 68%. Dessa forma, é notório que o carvão ativado proveniente do fruto de pinheiro-casuarina apresentou melhor desempenho quando comparado aos da literatura.

A Figura 14 representa também o gráfico q_t versus tempo para as três temperaturas estudadas. Observa-se, em todas as temperaturas, que o gráfico não é linear durante os primeiros 30 minutos de ensaio, sugerindo que o mecanismo de difusão intrapartícula não é dominante durante os primeiros 30 minutos. Vale ressaltar que esta informação não pode ser concretamente afirmada, mas apenas sugerida, pois não foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula para ratificar esta informação (KUMAR & PORKODI, 2007). Dessa forma, os dados da fase inicial até os 30 minutos, curva ascendente, implica na existência de uma força motriz para a transferência de massa diferente de zero; já quando a curva fica plana, tal força motriz tende a zero devido à saturação. Decorridos os 30 minutos, a adsorção mantém estável até o final do ensaio, isso porque a força motriz tende a zero devido à saturação.

Observa-se pela Figura 15 que o carvão exibiu um comportamento distinto dos casos anteriores. Percebe-se que a taxa de adsorção atinge o máximo nos últimos 50 minutos. Além disso, nota-se que os valores alcançados são inferiores aos obtidos com 3,0 g de carvão ativo, comportamento esse que pode ser devido à formação de aglomerados do adsorvente, reduzindo a superfície específica ou por razões termodinâmicas ligadas ao efeito da concentração do adsorvente no equilíbrio de fases.

Ainda na Figura 15, observou-se a mesma tendência no comportamento da capacidade adsortiva com o aumento da temperatura, deduzindo-se que o processo de adsorção de querosene pode ser endotérmico, de tal modo que a elevação da temperatura provoca o aumento da difusividade do contaminante nos poros do material, reduzindo a resistência à transferência de massa (PATIAS et al, 2015). Assim, a baixa adsorção a 27 e 35°C pode ser atribuída à taxa de transferência de massa limitada. Resultados semelhantes foram obtidos por Besinella et al. (2009) ao estudar o efeito da temperatura na adsorção do corante Remazol Amarelo de Ouro RNL em carvão ativado.

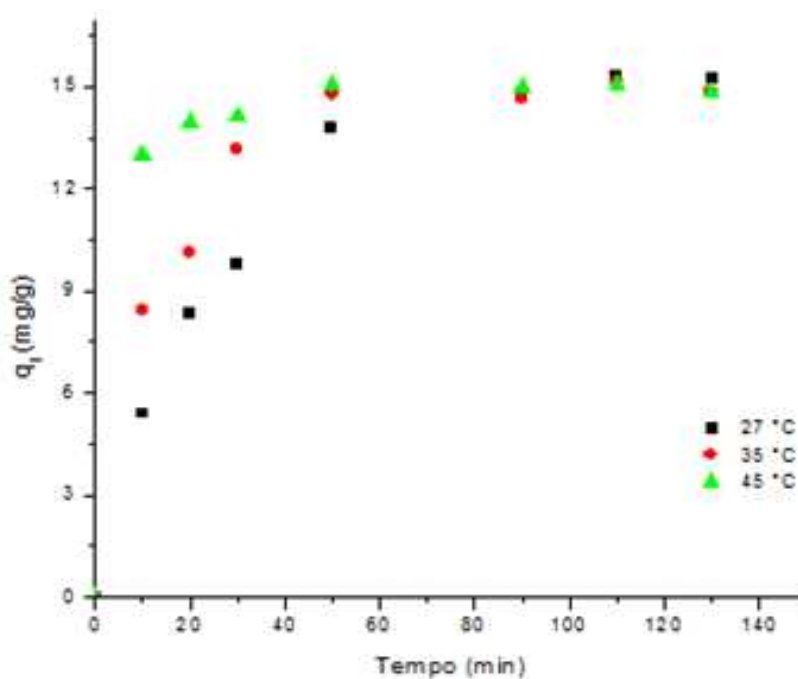
Quanto ao mecanismo controlador da adsorção do querosene no adsorvente produzido (Figura 14) foi investigado pelo ajuste de dois modelos cinéticos, cujos resultados são apresentados na Tabela 3 para os dados de adsorção a 27, 35 e 45°C, respectivamente.

O modelo de pseudo segunda-ordem foi o que apresentou melhor ajuste de modo geral, considerando todas as temperaturas estudadas, com coeficiente de correlação (R^2) acima de 0,99 em 27 e 35°C e acima de 0,98 em 45°C (Tabela 5). Ademais, os valores de q_e calculados pelo modelo de pseudo segunda-ordem se aproximam do q_e experimental.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para a adsorção do querosene pelo bioadsorvente para os modelos de pseudo 1ª ordem irreversível e pseudo 2ª ordem, nas temperaturas de 27, 35 e 45°C; concentração inicial de querosene: 200 mg/L

Modelo cinético/Parâmetro	Temperatura (°C)		
	27	35	45
q_e experimental (mg.g^{-1})	27,7	27,5	29,1
<i>Pseudo 1ª Ordem Irreversível</i>			
k_1 (h^{-1})	0,589	1,375	0,240
q_e calculado (mg.g^{-1})	27,3	27,4	29,5
R^2	0,934	0,956	0,986
<i>Pseudo 2ª Ordem</i>			
k_2 (g.mg.h^{-1})	0,317	1,795	0,007
q_e calculado (mg.g^{-1})	27,4	27,3	43,5
R^2	0,996	0,998	0,986

Figura 15 - Desempenho de adsorção nas diferentes temperaturas em 5 gramas de carvão ativado



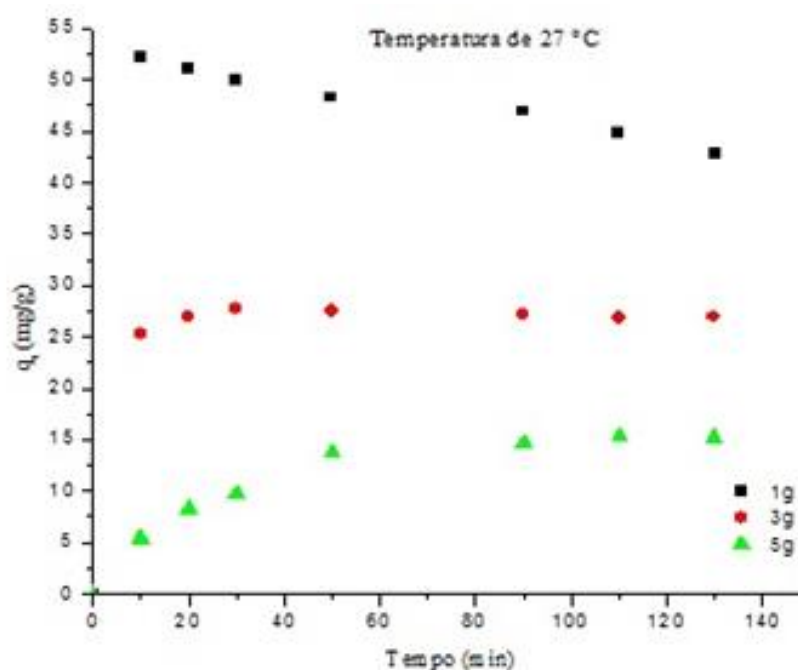
Na Figura 15 também foi possível observar que a condição de equilíbrio foi atingida em tempo maior, com relação ao caso anterior, para as três temperaturas investigadas, com remoções superiores a 80 %, após cerca de 130 minutos.

Após estudos da influência da massa do adsorvente, sob diferentes temperaturas, notou-se a necessidade de investigar com mais profundidade o efeito dessa variável à temperatura ambiente, uma vez que os processos de tratamento de efluentes são nessa condição.

5.3. Efeito da Massa do Adsorvente sob Temperatura Ambiente

Os resultados apresentados na Figura 16 mostram que a quantidade de contaminante adsorvido por unidade de massa do adsorvente diminui com o aumento da concentração do adsorvente. A quantidade adsorvida diminuiu de $42,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para $15,4 \text{ mg.g}^{-1}$ com a variação de massa de carvão ativado, no decorrer de 130 minutos de ensaio. Comportamentos correlatos foram obtidos por outros autores, a exemplo do estudo da adsorção de corantes por carvão ativado produzido a partir de grãos defeituosos de café (FRANÇA et al, 2009), no qual a quantidade adsorvida variou de $52,7$ para $9,3 \text{ mg.g}^{-1}$ à medida que a concentração do adsorvente aumentou de 5 para 50 g.L^{-1} .

Figura 16 - Influência da massa do carvão ativado em temperatura ambiente



De acordo com os dados da Figura 16, o equilíbrio foi alcançado em cerca de 50 e 30 minutos para 5 e 3 gramas de adsorvente, respectivamente. Por outro lado, como relatado anteriormente, 1 g apresentou uma tendência sistemática de queda.

Os resultados alcançados para 1,0 g de bioadsorvente indicam que o maior valor encontrado (90%) corresponde ao tempo de 10 minutos e temperatura de 27°C. Decorrido os 10 minutos de ensaios, as curvas apresentaram um comportamento atípico, exibindo tendência sistemática de queda na capacidade adsortiva. Isso pode ser atribuído a uma possível segregação da fase orgânica na superfície do líquido, decorrente da quebra da emulsão e coalescência do querosene.

Vale ressaltar que por inexistência de dados relacionados ao querosene, as comparações foram feitas com corantes.

A redução na remoção de adsorbato devido ao acréscimo de sua concentração inicial está relacionada com a maior apropriação dos sítios de adsorção efetivos no material adsorvente, podendo suceder ainda um aumento na competição por estes sítios ativos, acarretando na diminuição da eficiência de adsorção (PURANIK e PAKNIKAR, 1999; SINGHA e DAS, 2011), desse modo, com a saturação dos sítios ativos e com a maior concorrência por estes, o acréscimo da concentração do adsorbato não promoverá uma maior taxa de remoção, implicando em uma menor remoção.

Com isso, conclui-se que o processo é mais viável do ponto de vista econômico, pois a capacidade de adsorção é maior para a menor massa de adsorvente.

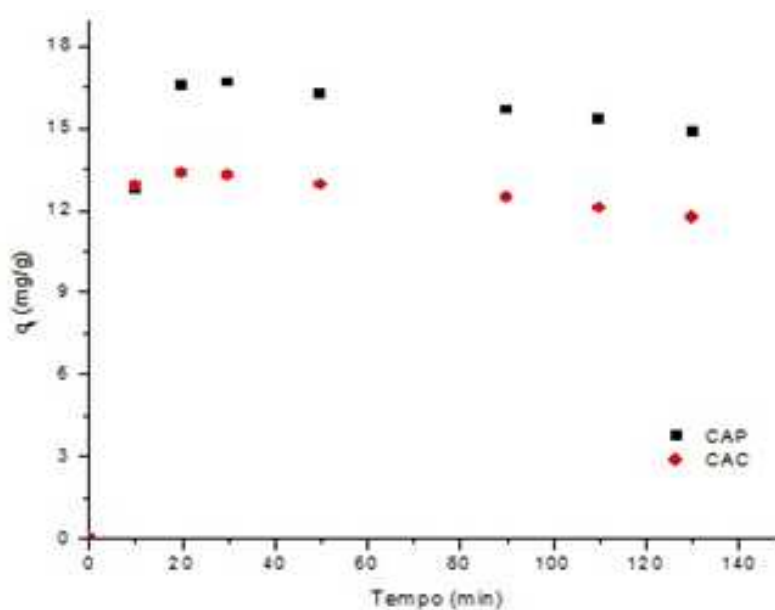
5.4. Estudo da Eficiência do Carvão Ativado Produzido com os Cones da Casuarina

De acordo com a Figura 17, é possível observar que tanto o carvão ativo teste quanto o carvão ativo comercial (material de referência) atingiram a máxima capacidade adsortiva com aproximadamente 20 minutos de ensaio.

O declínio apresentado nas curvas da Figura 17 pode ter relação com a segregação da fase orgânica na superfície do líquido, decorrente da quebra da emulsão e coalescência do querosene, pois, como a capacidade adsortiva é avaliada indiretamente a partir do TOG inicial e do TOG medido na fase líquida ao longo do tempo, a quebra da emulsão é capaz de induzir tal desvio de comportamento.

Por outro lado, é notório que o carvão ativado em estudo apresentou melhor desempenho que o carvão ativado comercial; o percentual de adsorção do carvão ativado em estudo foi de 93 % enquanto o carvão ativado comercial apresentou um percentual inferior (86 %), o que confere ao carvão ativado da casuarina uma posição de destaque.

Figura 17 - Desempenho de adsorção do carvão ativado comercial e do carvão ativado obtido dos frutos de pinheiro-casuarina. CAP – carvão ativado do pinheiro e CAC – carvão ativado comercial



5.5. Otimização das Condições para Maximizar a Remoção do Contaminante

Os resultados experimentais para a quantidade de massa adsorvida, q (mg/g), obtidos na execução do planejamento experimental proposto são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do planejamento experimental tipo fracionado (3^{3-1}) com ponto central para a remoção de óleos e graxas por adsorção

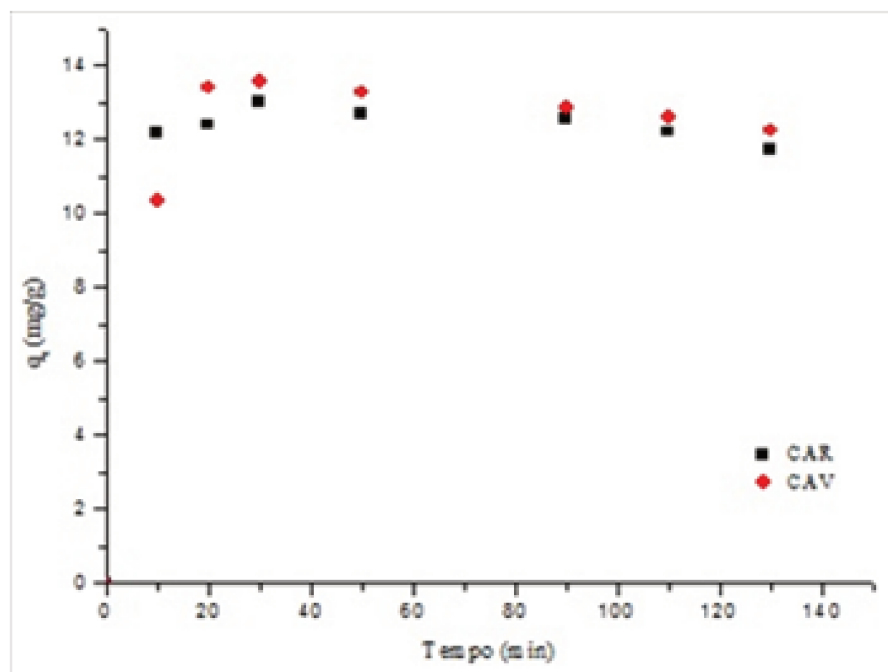
Ensaio	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Carvão (gramas)	Quantidade adsorvida, q (mg/g)
1	10	27	1	52,3
2	10	35	5	8,4
3	10	45	3	14,1
4	50	27	5	13,8
5	50	35	3	16,4
6	50	45	1	39,5
7	110	27	3	16,1
8	110	35	1	39,2
9	110	45	5	15,0

Os resultados apresentados da Figura 18 exibiram comportamentos similares quanto à capacidade adsortiva dos carvões em análise. Por outro lado, é possível observar que, tanto o carvão ativo virgem quanto o carvão ativo regenerado atingiram a máxima capacidade adsortiva com aproximadamente 30 minutos de ensaio.

O declínio apresentado nas curvas da Figura 18 apresenta comportamento semelhante à Figura 17, relatada anteriormente, a qual mostra o desempenho de adsorção do carvão ativado comercial e do carvão ativado obtido dos frutos de pinheiro-casuarina. Isso pode ser decorrente da quebra da emulsão e coalescência do querosene, pois, como a capacidade adsortiva é avaliada indiretamente a partir do TOG inicial e do TOG medido na fase líquida ao longo do tempo, a quebra da emulsão é capaz de induzir tal desvio de comportamento.

Por outro lado, é notório que o carvão ativado virgem apresentou melhor desempenho que o carvão ativado regenerado, o que era esperado, uma vez que no carvão regenerado, possivelmente, não aconteceu à desobstrução total dos sítios ocupados pelos contaminantes. O percentual de adsorção do carvão ativado virgem foi de 93 %, enquanto o carvão ativado regenerado apresentou um percentual inferior (aproximadamente 89 %), porém ainda elevado, o que confere ao carvão ativado da casuarina uma posição de destaque.

Figura 18 – Comparação de desempenho de adsorção do carvão ativado virgem com o carvão ativado regenerado obtido dos frutos de pinheiro-casuarina. CAV – carvão ativado virgem e CAR – carvão ativado regenerado



Os resultados obtidos no planejamento foram aplicados para estimar os coeficientes dos efeitos e suas interações, o qual gerou um modelo de segunda ordem, conforme pode ser visto da Equação 12. O programa Statistica 7.0 indicou que coeficiente de determinação (R^2) do modelo é igual de 0,9999 o que evidência um bom ajuste do modelo estatístico.

$$Y_{\text{teórico}} = 176,53 - 0,84 * \text{Tempo}[L] + 0,0005 * \text{Tempo}[Q] - 5,69 * \text{Temperatura}[L] + 0,06 * \text{Temperatura}[Q] - 17,57 * \text{Massa}[L] + 1,60 * \text{Massa}[Q] + 0,03 * \text{Tempo}[L] * \text{Temperatura}[L] - 0,0003 * \text{Tempo}[L] * \text{Temperatura}[Q]$$

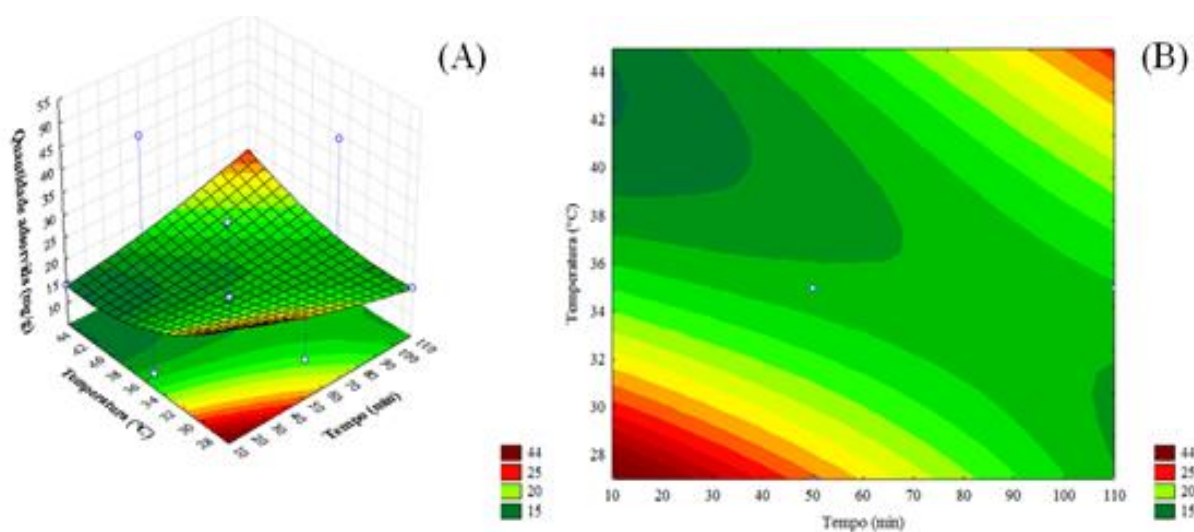
Teste do modelo para 110 minutos, 3 gramas e 27°C apresentou um Y(teórico) igual 16,11 sendo que o Y(experimental) foi 16,10, com isso pode-se afirmar que Erro(relativo) do modelo é igual a 0,06%, confirmando o bom ajuste do modelo estatístico.

As superfícies de resposta e respectivas curvas de níveis foram elaboradas para 1,0 g e 3,0 g de carvão, conforme Figura 19 e Figura 20, tendo sido fixada a massa no ponto central do planejamento em 3,0 g.

Observa-se na Figura 19 que, ao se fixar a massa em seu valor médio (3,0 g), espera-se pouca variação na quantidade adsorvida q (mg/g), na faixa de temperaturas estudada.

A Figura 20 apresenta o gráfico da superfície de resposta (A) e das curvas de níveis (B), fixando-se o valor da massa de carvão no limite inferior estudado (1,0 g), considerando-se um nível de confiança de 95%.

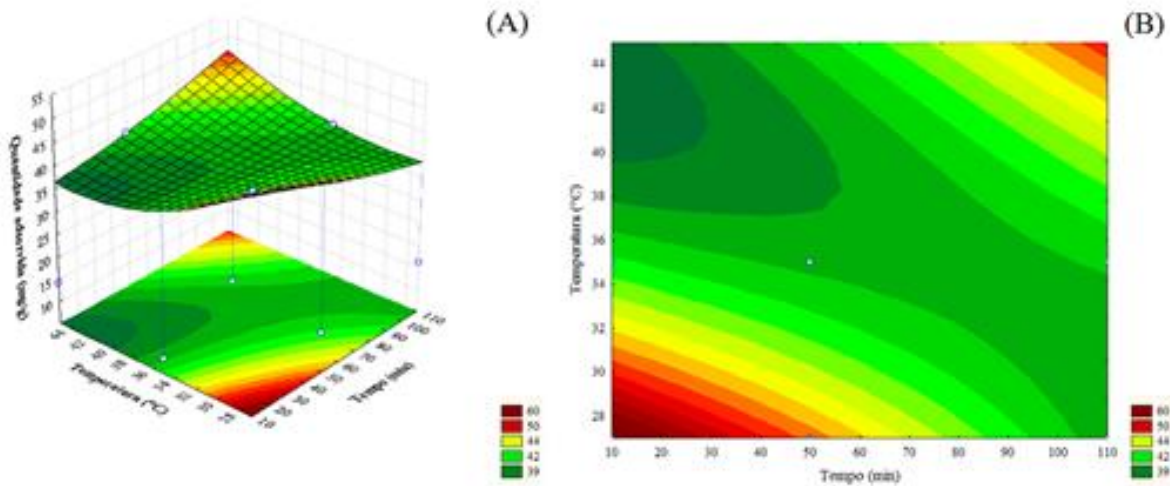
Figura 19 - Superfície de resposta (A) e curvas de níveis (B), considerando o valor da massa de carvão igual a 3,0 g



Apesar de os valores máximos corresponderem à máxima temperatura estudada (45°C), não se recomenda operar o processo nessa temperatura, pois isto exigiria o

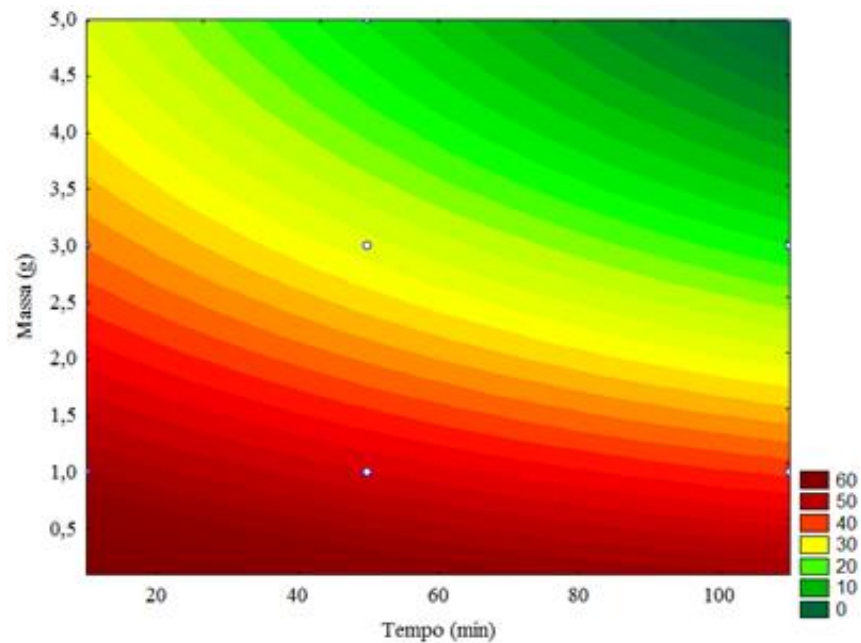
aquecimento de grandes quantidades de efluentes aquosos, o que demandaria muita energia térmica. Portanto, a condição mais econômica corresponde à região compreendida nos intervalos $T < 28^{\circ}\text{C}$ e $t < 20$ min.

Figura 20 - Superfície de resposta (A) e curvas de níveis (B), considerando-se o valor da massa de carvão igual a 1,0 g



Na Figura 21 são exibidas as curvas de níveis no limite mínimo de temperatura (27°C), onde se pode observar que os maiores valores da quantidade adsorvida $q(\text{mg/g})$, para a temperatura de 27°C , ocorre na região onde a massa de adsorvente e o tempo são baixos (1,0 g e 10 min, respectivamente).

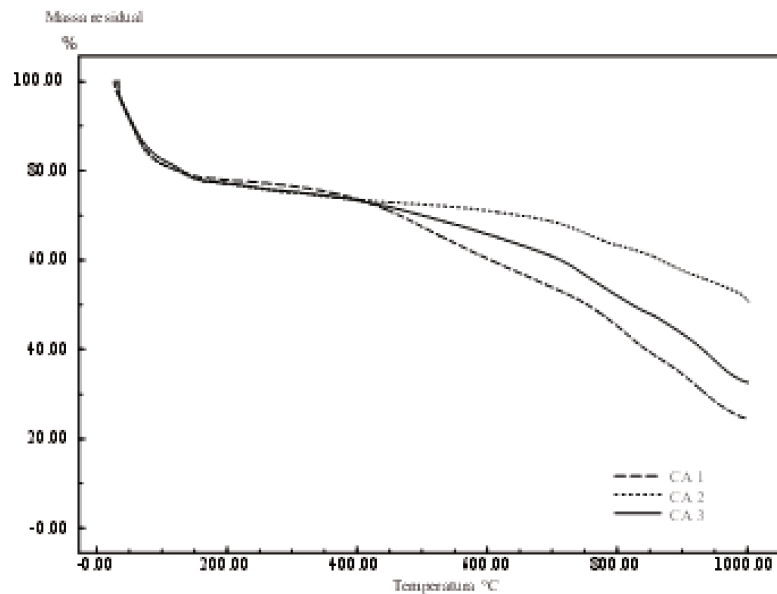
Figura 21 - Curvas de níveis mostrando o comportamento da quantidade adsorvida (q), para a temperatura de 27°C



5.6. Comportamento Térmico

A análise termogravimétrica é uma das técnicas mais eficientes para determinar as etapas de degradação térmica de materiais. Essa técnica foi usada para estudar e explicar os possíveis processos de estabilidade térmica/degradação de vários adsorventes. A Figura 22 apresenta os termogramas obtidos em triplicata na análise termogravimétrica para o carvão ativado em estudo.

Figura 22 - Termogramas de termogravimetria direta (TG) para as amostras do CA 1, CA 2, CA 3; taxa de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 , entre 25 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. CA 1 – carvão ativado em estudo, primeira amostra, CA 2 - carvão ativado em estudo, segunda amostra, CA 3 – carvão ativado em estudo, terceira amostra.



Os termogramas TGA das amostras CA 1, CA 2, CA 3 mostram duas etapas de degradação térmica entre 26,59 e $150,58\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entre $430,85$ a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, com valores de perdas percentuais nos dois eventos correspondentes a 19,83 % e 49,24 %, respectivamente, para a primeira amostra; 19,56 % e 21,78 %, respectivamente, para a segunda amostra; 20,34 % e 39,34 %, respectivamente, para a terceira amostra.

O primeiro momento envolvendo perda pode estar associado com a perda de umidade existente nas amostras. O segundo evento ocorre em temperaturas próximas de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que, possivelmente, está relacionado com a liberação de compostos voláteis, constituídos por oxigênio e hidrogênio, como os compostos carboxilados remanescentes do processo da pirólise (ZAINI et al., 2013). A partir desta temperatura, a perda de massa das amostras citadas acima ocorre com taxa de perda de massa consecutivas, praticamente constante,

resultando em um resíduo de, aproximadamente 30 %. O gradiente de perda de massa das amostras em torno de 900 °C pode ser explicado por uma provável aromatização dos átomos de carbono (RODRIGUEZ et al., 1995). Também é possível observar uma tendência de perdas em temperaturas superiores a 1000 °C, a qual pode chegar a um gradiente de perda abaixo de 10%, como apontado na análise elementar.

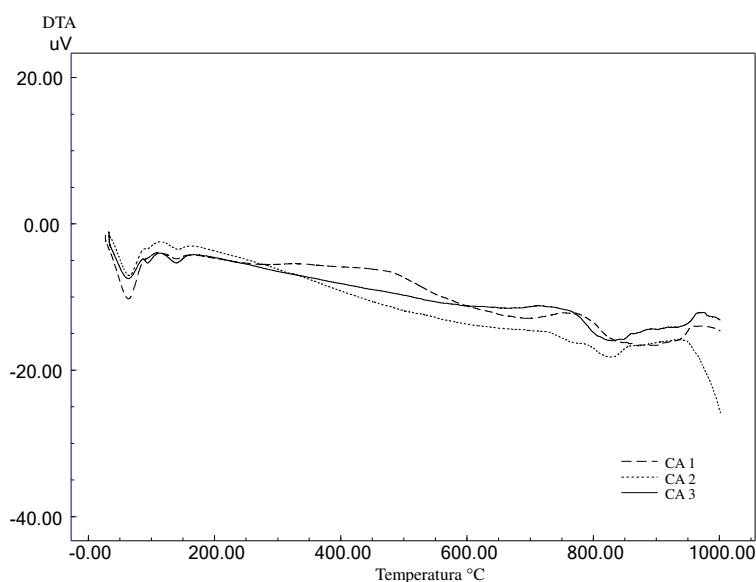
Vargas e colaboradores (2011), utilizando carvão ativado obtido a partir das vagens de flamboyant (*Delonix Regia*) evidenciaram eventos de perdas mássicas entre as temperaturas de 25 e 130 °C, 260 e 360 °C e acima de 500 °C, com perdas de 9%, 55% e 24%, respectivamente. Os autores afirmaram que estas perdas estão associadas à umidade, pirólise de hemicelulose e celulose/lignina, além da volatilização de alguns compostos; perdas características de materiais carbonáceos. Sendo assim, pode-se constatar que estes eventos de perdas também são observados neste trabalho, porém os percentuais de perdas encontrados são maiores, os quais mostram uma menor estabilidade comparada ao do Flamboyant.

Por outro lado, Dominguni e colaboradores (2015) apresentaram termogramas de carvão vegetal proveniente de cascas de nozes e de carvão mineral. As amostras de carvão ativado obtidas a partir de frutos de pinheiro-casuarina, comparadas ao termograma de carvão mineral apresentaram menor estabilidade térmica, como esperado, uma vez que o material de origem mineral já passou por um processo de carbonização durante milhares de anos, em condições específicas de pressão e temperatura. Por outro lado, quando comparado com amostra de casca de nozes, o adsorvente utilizado neste trabalho mostrou-se mais estável, uma vez que o carvão obtido de casca de nozes apresentou três eventos consecutivos de gradiente de queda em menores intervalos de temperatura. Assim, o carvão ativado proveniente de pinheiro-casuariana mostrou-se estável para aplicação como materiais adsorventes em efluentes industriais.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância de referência que está termicamente estável é medida em função da temperatura da referência (forno), enquanto o material de referência e a substância são submetidos a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO e IONASHIRO, 1980). Os registros são as curvas de DTA do adsorvente em estudo que estão apresentadas na Figura 23. As curvas DTA apresentam dois eventos endotérmicos representados por picos descendentes. Os eventos físicos que não envolvem perda de massa são evidenciados nas curvas da Figura 24. Dessa forma, a análise empregando a associação de ambas as técnicas é importante para caracterização da amostra estudada.

O primeiro pico evidente na curva de DTA indica uma perda média de massa (cerca de $19,90 \pm 0,32\%$) devido à desidratação da amostra observado na curva de TG entre as temperaturas de 26,59 e 150,58 °C, mais evidente até 53,57 °C. A curva TG também evidencia uma perda mássica constante a partir de 430,85 °C, sendo esta intensificada na temperatura de aproximadamente 800 °C. Por outro lado, a curva DTA apresenta apenas o pico em torno desta última temperatura citada. Isso ocorreu devido à perda acentuada por uma provável aromatização dos átomos de carbono, como relatado anteriormente.

Figura 23 - Termogramas de termogravimetria diferencial (DTA) para as amostras do CA1, CA2, CA3 por aquecimento a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 , entre 25 e 1000°C . CA1 – carvão ativado em estudo (primeira amostra), CA2 - carvão ativado em estudo (segunda amostra), CA3 – carvão ativado em estudo (terceira amostra).



Na Figura 24 podem ser visualizadas as curvas da derivada termogravimétrica (DTG) do carvão de pinheiro-casuarina. A temperatura do pico da DTG para o carvão ativado em estudo é de aproximadamente $53,57\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponto em que a massa está variando mais rapidamente. A área do pico da DTG é diretamente proporcional à variação da massa da amostra, e o valor médio encontrado para o carvão ativado foi de $(0,23 \pm 0,01)\text{ mg}$, correspondendo a 23,0%. Este foi o valor aproximado encontrado para o evento de perda de massa quando analisada a média das curvas TG ($19,90 \pm 0,32\%$), o qual apresenta um desvio de apenas 1,55%, demonstrando assim a concordância de resultados nas análises das curvas de TG e DTA.

Os conteúdos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio encontrados no fruto pinheiro-casuarina e no carvão ativado, obtidos por meio de análise elementar são

apresentados na Tabela 7, a qual apresenta o comparativo entre alguns parâmetros obtidos nesse estudo com a biomassa *in natura*, carvão ativado virgem e regenerado do precursor e com outros carvões ativados, a partir de resíduos carbonáceos.

As análises químicas revelaram que as amostras provenientes dos frutos de pinheiro-casuarina apresentaram baixo teor de cinzas, com valores de 2,23; 8,25 e 3,9 % para as amostras *in natura*, ativadas virgens e ativadas após regeneração, respectivamente. É passível de observação que o carvão ativado regenerado apresenta menor quantidade de cinzas quando comparado com o virgem. Isso pode ser atribuído ao fato da lixiviação com o condensado do gás natural, utilizado para regenerar o carvão, ter arrastado os compostos inorgânicos formados durante o processo de ativação ou até mesmo resíduos do agente ativador. Díaz-Terán et al. (2003) e Yamashita et al. (1982) afirmam que a ativação do material carbonáceo leva à formação de Na_2CO_3 , promovida pelo agente ativador, NaOH. A presença destes compostos pode representar a baixa quantidade de cinzas presente nos materiais, conforme

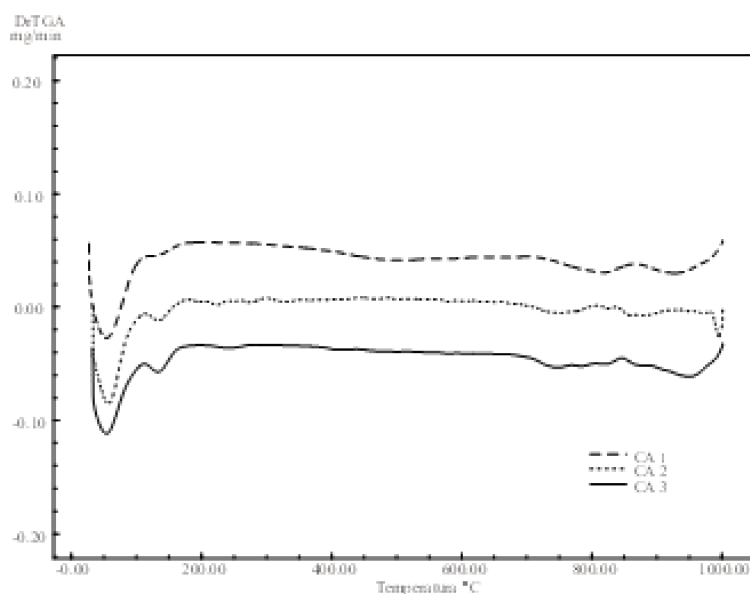
Tabela 7.

Tabela 7 - Teor de cinza, umidade, oxigênio, carbono, hidrogênio e nitrogênio elementar nas amostras de carvão ativado preparados a partir de frutos de biomassa com ou sem ativação química e carvão ativado regenerado

Amostras	% Cinzas	% Umidade	% O	% C	% H	% N	$q_t(\text{mg.g}^{-1})$	Fonte
AIN	2,23	7,0	-	-	-	-	21,2	Este estudo
CAV	8,25	7,6	26,69	61,70	2,91	0,45	52,3	Este estudo
CAR	3,9	5,26	13,23	79,84	2,58	0,18	17,60	Este estudo
CA (sigma)	5,0	15,6	-	-	-	-	13,3	Este estudo
Casca de nozes <i>in natura</i>	6,7	-	-	79,6	-	-	68,00	Dominguini et al. (2015)
CA-casca de nozes	7,2	-	-	78,4	-	-	104	Dominguini et al. (2015)
CA-grãos defeituosos de café	20,0	-	-	67,0	-	-	102	Ramos et al. (2009)
CA-mineral	18,6	-	-	65,8	-	-	112	Dominguini et al. (2015)

Ainda sobre o teor de cinzas, comparando-se estes valores com os obtidos com o carvão ativado comercial da marca Sigma-Aldrich e com o de origem mineral, o mesmo apresenta-se satisfatório, uma vez que os teores de cinzas para o material comercial e mineral padrão são da ordem de 5 % e 18 %, respectivamente.

Figura 24 - Termogramas de termo gravimetria derivada (DTG) para as amostras do CA1, CA2, CA3 por aquecimento a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 , entre 25 e 1000°C . CA1 – carvão ativado em estudo (primeira amostra), CA2 - carvão ativado em estudo (segunda amostra), CA3 – carvão ativado em estudo (terceira amostra).



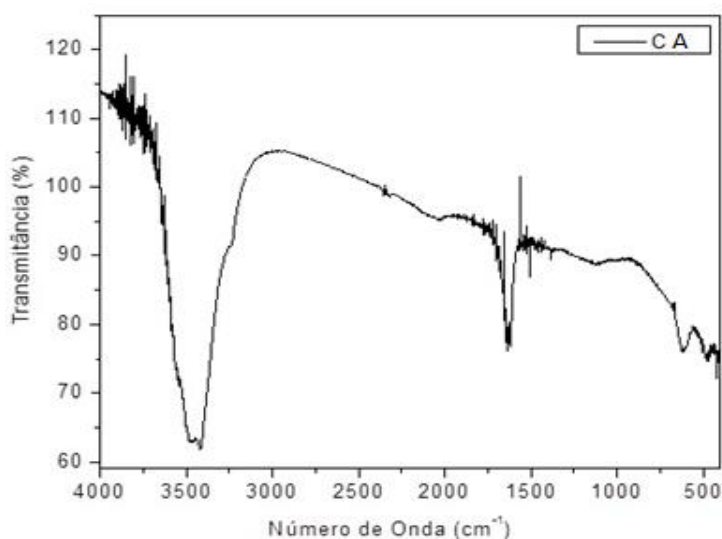
Os resultados comprovam, mais uma vez, que os frutos e o carvão de pinheiro-casuarina produzidos são compatíveis com a remoção de contaminantes e alguns dos seus parâmetros, a exemplo dos teores de carbono e de cinzas são similares aos demais carvões ativados produzidos a partir de resíduos carbonáceos. No entanto, é possível perceber que, para a amostra *in natura*, o resultado do teor de cinzas é menor, porém o adsorvente ativado apresenta melhor resultado na quantidade adsorvida. Isso pode ser atribuído ao tratamento químico utilizado para ativação, o qual pode ter provocado o alargamento ou até mesmo a criação de poros pela retirada de componentes como o alcatrão, creosoto e naftas, além de outros resíduos orgânicos que possam obstruir os poros (Lua et al., 2004). Quanto ao carvão ativado regenerado, já discutido anteriormente, o mesmo apresenta menor teor de cinzas e maior quantidade de carbono quando comparado com o carvão virgem. Possivelmente, o aumento na quantidade de carbono deve ter sido proveniente de resíduo do solvente utilizado, o qual é rico em carbono, porém a quantidade adsorvida foi menor devido, possivelmente, à não desobstrução total dos sítios ocupados pelos contaminantes. Porém, percebe-se que os resultados desse trabalho são tão satisfatórios quanto os obtidos com o uso do carvão ativado comercial de origem mineral.

5.7. Caracterização Química de Superfície

A caracterização dos grupos funcionais por espectros de infravermelho oferece conhecimento a respeito de quais moléculas estão presentes no biossorvente, permitindo assim o conhecimento dos grupos estruturais do adsorvente que estão interagindo com o adsorbato durante o processo adsorptivo, assim como a compreensão do mecanismo de remoção do adsorbato pelo adsorvente (BHATTI et al., 2010). Ou seja, identifica e quantifica os compostos orgânicos. Além do mais, é capaz de determinar a pureza de uma substância e verificar os processos reacionais de separação (LOPES e FASCIO, 2004).

O monitoramento dos possíveis produtos de degradação formados foi realizado através da medida da absorção de radiação infravermelha com transformada de Fourier (FT-IR). O espectro de FT-IR do carvão ativado virgem (Figura 25) é caracterizado pela presença de uma série de picos que se refere à natureza complexa deste adsorvente.

Figura 25 - Espectro FT-IR do carvão ativado virgem proveniente dos frutos de pinheiro-casuarina. CA- carvão ativado em estudo



Pode-se constatar mudanças vibracionais características dos carvões ativados, em especial, pode ser observado na Figura 26 a semelhança das bandas entre o carvão ativado em estudo e o carvão ativo comercial da marca Sigma-Aldrich. A banda larga em torno de 3404 cm^{-1} é normalmente atribuída a vibrações de alongamento do grupo hidroxila (O-H) nas moléculas de água adsorvidas (CHEN et al., 2011). Pode-se sugerir que o carvão ativado do pinheiro-casuarina passou por uma completa carbonização, uma vez que não foram identificadas bandas próximas a 2900 cm^{-1} , características do estiramento da ligação C-H.

Deve ser mencionado que as bandas no intervalo de 3200-3650 cm^{-1} são devidas ao hidrogênio do O - H ligados aos grupos álcoois e fenóis. Além disso, a presença de bandas em aproximadamente 1600 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente na lignina ou até mesmo do estiramento da ligação C=C, constituinte das moléculas de benzenos aromáticos ou anéis da lignina, típicos de material carbonáceo (GARG et al., 2008 e LIMA et al., 2008). Segundo Nakanishi (1962), as bandas em torno de 1631 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de vibração de alongamento C=C das ligações olefínicas C=C. Por outro lado, Dyke e colaboradores (1971) apud Cazzeta (2011:5) afirmaram que a região do espectro de 1612 cm^{-1} é atribuída à deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente em lignina e a vibração de alongamento do plano molecular das ligações C=C, características de anéis aromáticos que aparecer na região de 1465 cm^{-1} . Além disso, não houve evidências de banda referente a grupos $-\text{OCH}_3$ (1032 cm^{-1}) em conjunto com a presença da lignina como relatado Nunes et al. (2009), a qual indica que o tratamento com hidróxido de sódio pode ter promovido a degradação da lignina.

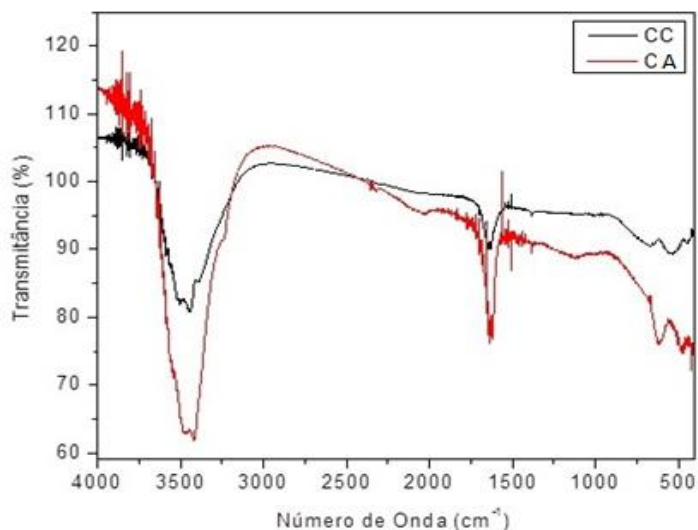
De acordo com Montes-Morán e colaboradores (2004) apud Cazzeta (2011:5), as bandas observadas na região entre 1700 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} foram atribuídos às ligações C=C do estiramento simétrico de grupos de pirona e C=O de grupo carboxila.

É válido ressaltar que Chiang e auxiliares (2002) notou que o tratamento alcalino aumentou a quantidade de grupos funcionais de oxigênio, especialmente, os grupos fenólicos.

Os picos de menor intensidade próximos a 600 cm^{-1} podem ser atribuídos à vibração curvada fora do plano da ligação O-H. Ademais, pode-se comprovar a presença de éter e lactona (GARG E COLABORADORES 2008 e LIMA E COLABORADORES, 2008).

Segundo Silverstein e colaboradores (2006) apud Cazzeta (2011:5), a banda em 1040 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular simétrica de éteres. As bandas na região 850-440 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações alceno (deformação angular que comumente aparece em 1000 - 650 cm^{-1}), compostos aromáticos (comumente aparece em 900 - 675 cm^{-1}) e deformação angular fora do plano nos derivados de benzeno (comumente aparece em 600 - 420 cm^{-1}). A presença de grupos hidroxila, grupo carbonila, éteres e compostos aromáticos é uma evidência da estrutura lignocelulósica dos frutos de pinheiro-casuarina. Este espectro é bastante semelhante ao de outros materiais lignocelulósicos, como cascas de coco (CAZETTA et al., 2011) e vagens de flamboyant (VARGAS et al., 2011).

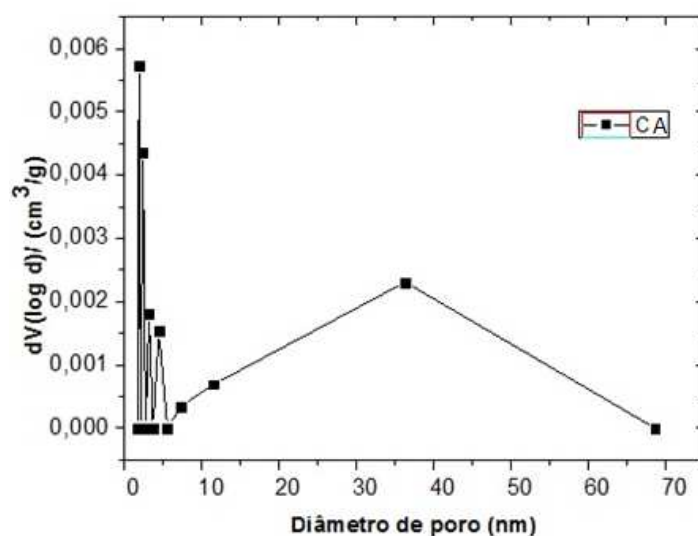
Figura 26 - Comparação do espectro FT-IR do carvão ativado virgem proveniente dos frutos de pinheiro-casuarina e do carvão ativado da marca Sigma-Aldrich. CA- carvão ativado em estudo e CC- carvão comercial



5.8. Caracterização Textural (BET)

A análise de volume de poro também é uma técnica de fundamental importância para identificar os carvões quanto ao tamanho dos poros. Os resultados alcançados para o carvão ativado quimicamente são apresentados na Figura 27.

Figura 27 – Distribuição do tamanho de poros do carvão ativado derivado dos frutos de pinheiro-casuarina. CA- carvão ativado em estudo



Conforme a Figura 27, o carvão ativado quimicamente apresenta uma mesoporosidade bem desenvolvida com diâmetro médio de poro de 3,906 nm, uma vez que podem ser

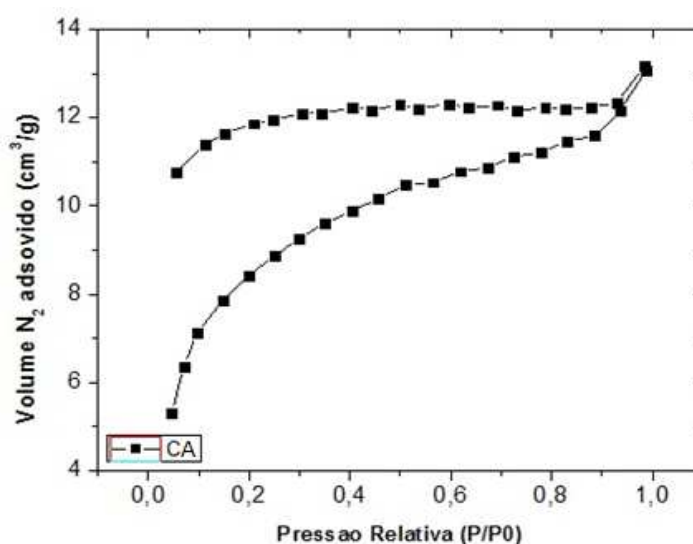
identificados picos acentuados com diâmetro de poros inferior a 10 nm, facilitando assim o transporte de moléculas de soluto nos poros. Além disso, pode ainda ser observada uma distribuição de poros na região compreendida entre 20 nm e 70 nm, conferindo assim a mesoporosidade do material. A característica de mesoporosidade observada no carvão preparado neste trabalho é interessante quando se considera o tamanho do adsorbato envolvido no processo de adsorção. Além disso, o resultado indica que a alta porosidade do carvão o torna mais eficiente na adsorção de compostos orgânicos hidrofóbicos em solução aquosa (LIAN et al., 2012).

Lorenc-Grabowska e Gryglewicz (2005) destacam a importância de sólidos mesoporosos e sua significativa contribuição na adsorção considerando o tamanho da espécie alvo, com maior habilidade na adsorção de ácidos húmicos.

A fim de verificar a área superficial do carvão ativado, foram realizadas análises por adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 28.

A análise para determinar a área específica é uma técnica de fundamental importância para classificar os carvões quanto a sua capacidade adsortiva.

Figura 28 - Análise de BET para adsorção de isotermas de adsorção e dessorção. CA – carvão ativado virgem dos frutos de pinheiro-casuarina



No presente estudo, foi possível verificar que os volumes de N_2 adsorvidos no carvão ativado são próximos quando a pressão P/P_0 aproxima-se de zero. Além disso, a quantidade de N_2 adsorvida aumenta rapidamente, o que resulta em um aumento na adsorção, especialmente em altas pressões relativas (P/P_0). Por outro lado, verifica-se ainda pela

adsorção/dessorção de N_2 a 77 K que a ativação química foi capaz de produzir um carvão com baixa área superficial específica, correspondente a $29,62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O resultado encontrado contradiz relatos encontrados na literatura, nos quais afirmam que a ativação química é definida como um processo capaz de produzir carvão com elevadas áreas superficiais. Dessa forma, o baixo valor encontrado na análise pode ter sido devido à quantidade de NaOH não ter sido suficiente para reagir com todo o carvão, uma vez que relatos da literatura afirmam que o aumento da quantidade NaOH aumenta a área superficial específica do material.

Vargas et al. (2011) destacam a importância da taxa de impregnação, tendo comprovado que quanto maior a quantidade de NaOH utilizado na ativação, maior será a área superficial obtida.

Cazetta e colaboradores (2011) também relataram a relação direta do aumento da área superficial com a quantidade de NaOH utilizada. Os mesmos obtiveram áreas superficiais específicas de $783 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $1842 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $2825 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, para as proporções de 1:1, 2:1 e 3:1 (NaOH:carvão), respectivamente.

Wu e Tseng (2008) utilizaram madeira de pinho como matéria-prima para obtenção do carvão ativado e obtiveram carvão ativado com área superficial de 380 a $2406 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume total $0,28$ a $1,32 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, quando a razão de impregnação aumentou de 2: 1 para 4:1 (NaOH:carvão). Nowicki et al. (2008) relataram que um aumento na proporção de impregnação de 1: 1 a 6: 1 (NaOH:carvão) aumentou a área de 625 para $2185 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume total de $0,30$ para $1,12 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Além disso, é possível verificar que a isoterma do carvão ativado em estudo apresenta forma híbrida I-IV, tal como definido pela classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada, IUPAC, (Figura 28), associado com uma combinação de estruturas microporosas e mesoporosas, uma vez que exibe joelhos afiados abaixo de 0,1 atribuída à presença de microporos (YELETSKY et al., 2009). Estes resultados podem ser confirmados nas imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV), vide Figura 29. Enquanto isso, a isoterma mostra um ciclo de histerese aparente (tipo H4) na dessorção a pressões relativas acima de 0,9, indicando a presença de mesoporos. Resultado semelhante foi relatado por Li e colaboradores (2016) ao realizarem análises de BET de carvão ativado produzido a partir da casca de arroz pirolisada com ativação química utilizando agente oxidante (KOH) e classificou-a como mistura da I e IV, por apresentarem joelho afinado em pressão relativa abaixo de 0,1 e um laço de histerese em pressão acima de 0,4.

Por outro lado, Foo e Hammed (2011) também obtiveram isoterma semelhante ao estudar carvão ativado com KOH, preparado a partir de cascas de nozes pistache, porém ele designou como isoterma híbrida do tipo I e II.

Isotermas do tipo II são característica de sólidos não-porosos, macroporosos, ou ainda, de forma limitada, característica de materiais microporosos (ROUQUEROL et al., 1999).

Outra característica pode ser atribuída à baixa área superficial encontrada: a obtenção de uma isoterma aberta. Esta semelhança pode ser observada no trabalho de Ma et al. (2014) ao preparar carvão ativado mesoporoso a partir de carvão de madeira. O mesmo só relatou apenas que a absorção de N_2 no carvão de madeira aumentou mesmo quando a pressão relativa foi maior que 0,5, o que implica que o carvão teve um grande número de mesoporos e macroporos, porém com uma área superficial de $20,81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

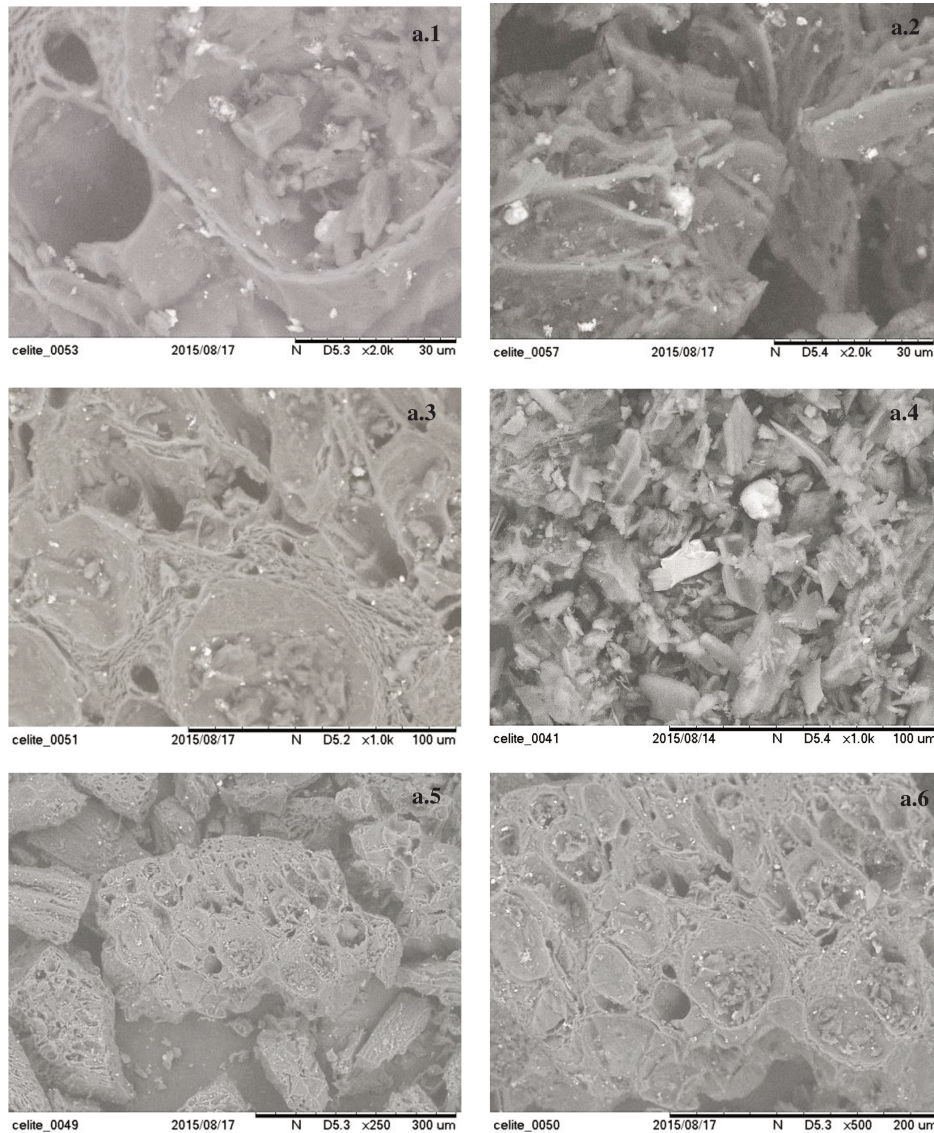
A Figura 29 apresenta as micrografias obtidas por MEV para o bioadsorvente com ampliação variada, de 2k, 1k, 250 e 500 vezes. A interpretação das micrografias possibilita afirmar que o material apresenta uma estrutura em forma de colmeias, de aspecto fibroso, estrutura essa bastante irregular e heterogênea com poros de diferentes tamanhos e formas, indicando uma superfície porosa com características que lhe proporcionam condições favoráveis à adsorção.

5.9. Determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero é estabelecido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra, ou seja, possui equilíbrio entre cargas positivas e negativas (GUILARDUCE et al., 2006). O método do pH fornece informações interessantes sobre os aspectos de acidez e basicidade dos carbonos ativados, como o valor pH_{pcz} , o que ajudou na compreensão do mecanismo de adsorção.

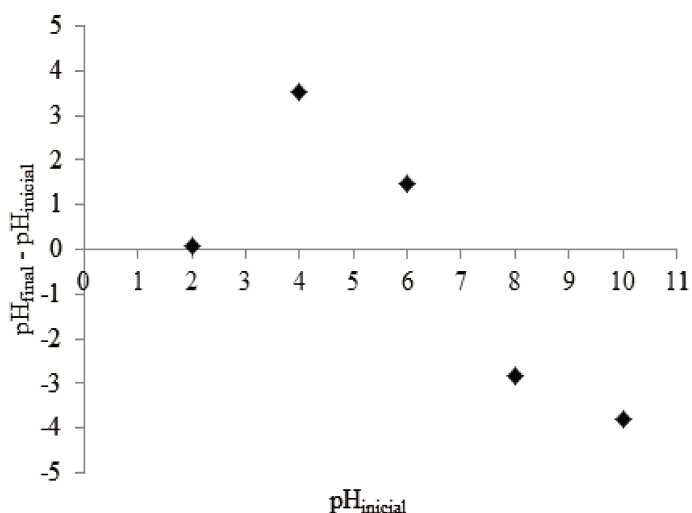
A Figura 30 ilustra a curva experimental para determinação do pH_{pcz} do carvão ativado produzido, na qual é possível perceber que os valores de pH do carvão gerado apresentaram-se de neutros a levemente básicos. Os resultados indicam que o valor encontrado para o pH_{pcz} desse carvão foi de aproximadamente 6,6, valor este esperado devido ao método adotado na ativação, isto é, ao uso de hidróxido de sódio, uma base forte, como agente ativante.

Figura 29 - Imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do bioadsorvente dos frutos de pinheiro-casuarina (a.1 e a.2 = 2k, a.3 e a.4 = 1k, a.5 = 250x, a.6 =500x).



Contudo, cabe destacar que o processo de produção do carvão ativado realizado neste trabalho incluiu a etapa de lavagem do material até que a água de lavagem atingisse a neutralidade. O resultado foi coerente quando comparado com o carvão produzido por Cazetta e colaboradores (2011), com ativação química utilizando NaOH, proporcionando um pH_{pcz} 6,0, portanto próximo do neutro. Logo, em soluções com pH abaixo de 6,6 ocorrerá a predominância de cargas superficiais positivas na superfície do bioadsorvente, devido à protonação desta, favorecendo a adsorção de ânions. Em soluções em que o pH estiver acima do pH_{pcz} , as cargas superficiais serão negativas, favorecendo a adsorção de cátions (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Figura 30 - Curva experimental para determinação do pH_{pcz} do carvão ativado produzido de frutos de pinheiro-casuarina



5.10. Análise Mineralógica por Difração de Raio-X (DRX)

A identificação estrutural do composto foi definida através da técnica de difração de raio-x. O estudo do material pela técnica de DRX possibilitou examinar a formação de compostos tanto do carvão ativado virgem quanto do carvão ativado, após regeneração.

Na Figura 31 são observadas linhas características da estrutura turbostrática dos microcristalites tipo grafite (máximo em torno de $2\theta = 23^\circ$), representados por picos bem alargados, correspondendo a reflexões tridimensionais (00l) com l par e bidimensionais (hk) (EMMERICH, 1987; FRANKLIN, 1951 e FREITAS, 2000). Também é possível observar o comportamento similar em ambos com platôs nas regiões de $22,70^\circ$ e $30,67^\circ$, característicos de um material com estrutura amorfa e planos gráfiticos desordenados (JIANG et al., 2012). Além disso, o difratograma do carvão ativado regenerado indica que não houve deslocamento dos picos, inclusive do máximo, correspondente à reflexão (002) em relação ao carvão ativado virgem, o que era esperado, uma vez que o deslocamento demonstra existir relação com a elevação da temperatura de ativação. Assim, é demonstrada que não houve mudança significativa na morfologia dos carvões, apenas a ausência dos picos nos ângulos entre 30 e 40° . Isso pode ser atribuído possivelmente à lixiviação com o condensado do gás natural (C5+).

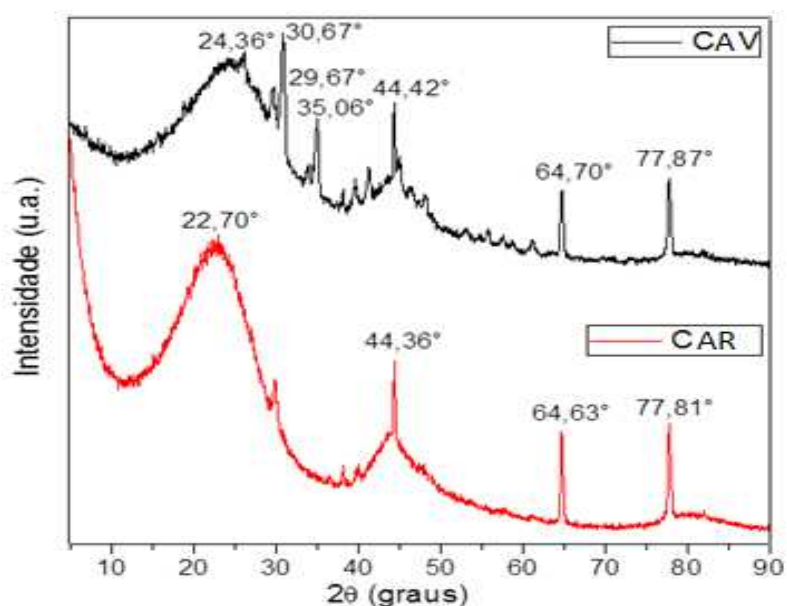
Segundo Yoshizawa e colaboradores (2002), o deslocamento é a indicação de um aumento da distância interplanar (d_{002}) entre os planos aromáticos, demonstrando existir uma relação entre d_{002} e a elevação da temperatura de ativação ao passo em que o alargamento da

mesma banda, por sua vez, demonstra um decréscimo na espessura dos microcristalitos na direção perpendicular aos planos aromáticos (L_c). Já os demais ângulos com picos mais intensos podem representar a elevada quantidade de cinzas.

Ainda através da distribuição dos picos identificados nos difratogramas de raio-X das amostras ativadas lavadas e regeneradas é possível mencionar alguns dos compostos produzidos, a saber: silício e sílica (SiO_2) de alta pureza, carbeto de silício (SiC) e nitreto de silício (Si_3N_4), a partir da conversão térmica de precursores orgânicos naturais e Na_2CO_3 (carbonato de sódio) em virtude das reações químicas sucedidas no processo de ativação com o NaOH ou até mesmo resíduos do agente ativador. Como citado anteriormente, a presença de apenas estes compostos podem representar a baixa quantidade de cinzas presente nos materiais, conforme Tabela 7. Vale ressaltar que Díaz-Terán et al. (2003) e Yamashita et al. (1982) afirmam que a ativação do material carbonoso leva à formação de Na_2CO_3 .

Ainda é passível de observação que não há indícios de silicato de sódio nestas condições, oriundo da reação da sílica presente no precursor com o NaOH , visto que o Na_2SiO_3 é solúvel em água. Isto possivelmente explica o baixo teor de cinzas nas amostras ativadas e lavadas.

Figura 31 - Difratogramas de raios X do carvão ativado virgem e do carvão ativado regenerado. CAR – carvão ativado regenerado e CAV- carvão ativado virgem



6. CONCLUSÕES

Os resultados alcançados neste estudo indicam que o bioadsorvente obtido apresentou elevada capacidade adsorvente para o contaminante utilizado (querosene), simulando a remoção de óleos e graxas de efluentes oleosos, revelando-se como um adsorvente alternativo para uso *in natura* com tal propósito.

O carvão ativado a partir dos cones do pinheiro-casuarina constatou potencial para remoção de contaminantes de solução aquosa, uma vez que apresentou capacidade de adsorção satisfatória à temperatura ambiente, atingindo 52,3 mg/g em 10 min de contato, para uma massa de 1,0 g de carvão ativo dispersos em 500 mL de efluente oleoso sintético.

Os ensaios de adsorção do carvão ativado a partir dos frutos de Casuarina se adequam melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Os experimentos constataram que o carvão ativado de pinheiro-casuarina comparado com os do carvão ativado comercial, foi satisfatório, uma vez que a capacidade de adsorção do carvão ativado produzido foi superior à obtida com o produto sob as mesmas condições operacionais.

Os resultados alcançados para o carvão ativado regenerado, comparados com os do carvão ativado virgem, foram satisfatórios, uma vez que a capacidade de adsorção do carvão ativado regenerado alcançou um percentual de adsorção de 89%, sob as mesmas condições operacionais.

Apesar de a área superficial específica apresentar baixos valores ($29,62 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), os carvões obtidos apresentaram elevadas eficiências.

A produção de carvão ativado com característica micro, meso e macroporosas, a partir de cones de pinheiro casuarina. Além disso, foi possível observar a formação de Na_2CO_3 , indicativo do processo de ativação por NaOH. Por outro lado, não foi possível identificar a formação de silicatos de sódio, devido à eficiência das lixiviações através da técnica de FTIR.

A análise elementar e o DRX mostraram que a regeneração não alterou as propriedades do material e indica a eficiência na quantidade adsorvida.

Após a análise estatística, pode-se concluir que as melhores condições operacionais são: tempo de contato de 10 minutos, concentração de adsorvente de 1,0 g/500 mL de efluente oleoso sintético e temperatura de 27°C, produzindo capacidades de adsorção da ordem de 50 mg/g.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z., TATH, A.Í., TUNÇ, Ö. A comparative adsorption/biosorption of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem. Eng. Journal* v. 142, p. 23-39, 2008.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, n. 1, p. 33-46, 2007.

BAKER, Richard W. *Membrane Technology and Applications*. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, p. 588, 2012.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. *Journal of the American Chemical Society*, n. 73, 373-379, 1951.

BARRON, M.G. et al. Are aromatic hydrocarbons the primary determinant of petroleum toxicity to aquatic organisms *Aquatic Toxicology*, v. 46, n. 3-4, p. 253-268, 1999.

BARROS, A.M. Bioadsorção e dessorção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela macrófita aquática *Azolla pinnata*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química. Florianópolis: Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, 2001. 89 p.).

BESINELLA J. E., SOUZA M., WALZ M., FERREIRA S. A., FERREIRA S. C. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado *Acta Sci-Technol*, 2009; 31(2):185-193.

BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, v. 32, p. 759-769, 1994.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química) - Campinas: Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2006. 145 p.

BRASIL. Secretaria de Recursos Hídricos/Ministério do Meio Ambiente – Água: Manual de Uso. Brasília – DF, 2006.

BRINQUES, G. B. Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto. 2005. 148p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 301-319, 1938.

CAMBUIM, K. B. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações. (Tese – Doutorado EM Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2009. João Pessoa, PB.

CAZETTA A. L., VARGAS A. M. M., NOGAMI E. M., KUNITA, M. H., GUILHERME M. R., MARTINS A. C., SILVA T. L., MORAES J. C. G., AMLEIDA V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem Eng J*, 2011; 174:117–125.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A.K.; PURKAIT, M.K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane; *Journal of Membrane Science*, v. 325, p. 427-437, 2008.

CHEN, D.; CHEN, J.; LUAN, X.; J. I, H.; XIA, Z. Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*. n. 171,1150-1158, 2011.

CHEN, L.; WANG, T. J.; WU, H. X.; JIN, Y.; ZHANG, Y.; DOU, X. M. Optimization of a Fe–Al–Ce nano-adsorbent granulation process that used spray coating in a fluidized bed for fluoride removal from drinking water. *Powder Technology*, v.206, p.291–296, 2011.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction; *Journal of Membrane Science*, v. 151, p. 13-28, 1998.

CHIANG, H. L., HUANG, C. P., CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere*, n. 47, p. 257-265, 2002.

CLAUDINO, A, 2003, Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, PR.

CLESCERI L. S., GREENGERG A. E., EATON A. D. Standard methods of the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington: American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environmental Federation (WEF); 1998.

COSTA P. D., FURMANSKI L. M., DOMINGUINI L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. *Rev Virtual Quim*, 2015; 7(4):1272-1285.

COUTO, J. M. S. Estudos de tratabilidade de efluente de refinaria de petróleo com vistas ao reúso. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2014.

COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

CRITTENDEN, B., THOMAS, W. J. Adsorption Technology and Design. Great Britain: Typeset at The Spartan Press Ltd., 1998.

CRUZ JUNIOR, O. F. Produção de carvão ativado a partir de produtos residuais de espécies nativas da Região Amazônica. 2010. 75p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR.

CUSSLER, E. L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. 2 ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, v.123, n.1-3, p 181-186, 2005.

DÍAZ-TERÁN, J.; NEVSKAIA, D. M.; FIERRO, J. L. G.; LÓPEZ-PEINADO, A. J.; JEREZ, A. Microporous Mesoporous Material; 60, 173, 2003.

DING, L.; DENG, H.; WU, C.; HAN, Z. Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, p. 360 – 370, 2012.

Diya'uddeen, B. H., Daud, W. M. A. W., Aziz, A.R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. *Process Safety and Environmental Protection*; n. 89, p. 95–105, 2011.

DOMINGUINI L.; DE COSTA, P. D.; FURMANSKI, L. M. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Rev. Virtual Quim.* 7 (4), 1272-1285, 2015. Data de publicação na Web: 3 de março de 2015.

DONG, Y.; WU, D.; CHEN, X.; LIN, Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p.585-590, 2010.

DUPUIT, E. et al. Decision support methodology using rule-based reasoning coupled to non-parametric measurement for industrial wastewater network management. *Environmental Modelling & Software*, v. 22, n. 8, p. 1153-1163, 2007.

EMMERICH, F. G. Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: Aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 220 °C. 1987. 90 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1987.

FÁVERE, V. T. Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas. Florianópolis: Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina, 1994. 153 p. (Tese, Doutorado em Química).

FLORIDO, L. PRISCILLA. Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas. 2011. 173 f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FERNANDES, R. Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption. *Chemical Engineering Journal*, N. 170, p. 338–341, 2011.

FONTES, S. R.; QUEIROZ, V. S. M.; LONGO, E.; ANTUNES, M. V. Tubular microporous alumina structure for demulsifying vegetable oil/water emulsions and concentrating macromolecular suspensions. *Separation and Purification Technology*, 2005.

FRANÇA A. S., OLIVEIRA L. S., NUNES A. A., ALVES C. C. O. Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. *Bioresource Technol*, 2010; 101:1068-1074.

FRANKLIN, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. Roy. Soc.*, 209A, p. 196-218, 1951.

FREITAS, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. 2000. 189 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Rio de Janeiro.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385-470, 1907.

GARG, U.; KAUR, M. P.; JAWA, G. K.; SUD, D.; GARG, V. K. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, n. 154, 1149, 2008

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S., Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, n. 317, p. 174-185, 2008.

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

GREGG, S J. & SING, K. S. W., 1982, Adsorption, Surface Area and Porosity. 2 ed. London, Academic Press Inc.

- GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29(6), p. 1226-1232, 2006.
- GUIZARD, C.; JULBE, A.; LARBOT, A.; COT, L. *Chemical Processing of Ceramics*. 2. ed., Taylor and Francis, 2005.
- HARRIS, D. C. *Exploring chemical analysis*, 3^a ed., U K: W. H. Freeman & Co., 2004.
- HO, Y.S., McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans I Chem E*, vol. 76, parte B, 1998.
- HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, p. 171 – 177, 2004.
- JIANG, N.; RAO, K. S. R.; JIN, M. J.; PARK, S. E. . Effect of hydrogen spillover in decalin dehydrogenation over supported Pt catalyst. *Applied Catalysis A: General*, p. 62-67, 2012.
- KARANFIL T. E KILDUFF J. E. Role of granular activated carbono surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Environmental Science & Technology*, 33(18): 3217–3224, 1999.
- KANDIYOTI R, LAZARIDIS J. I., DYRVOLD B., WEERASINGHE R. Pyrolysis of a ZnCl₂-impregnated coal in an inert atmosphere. *Fuel*, 1984; 63:1583-1587.
- KEANE, M. A., The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects*, v. 138, p. 11-20, 1998.
- KOSITZI, M.; POULIOS, I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; CAMPOS, A. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Res*, v.38 (5), p.1147-54, 2004.
- KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 214–226, 2007.
- KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 1198-1202, 2006.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v. 1, 1999.
- LI, Kang. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Londres: John Wiley & Sons, p. 306, 2007.

LI, M.; MA, S.; ZHU, X. Preparation activated carbon from pyrolysed rice husk by leaching out ash content after CO₂ activation. *Bioresources* 11(2), p. 3384-3396, 2016.

LIAN F., CHANG C., DU Y., ZHU L., XING B., LIU C. Adsorptive removal of hydrophobic organic compounds by carbonaceous adsorbents: a comparative study of waste-polymer-based, coal-based activated carbon, and carbon nanotubes. *J Environ Sci*, 2012; 24(9):1549–1558, 2012.

LIMA, E. C.; ROYER, B.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; DA CUNHA, B. M.; PAVAN, F. A.; BENVENUTTI, E. V.; CATALUÑA-VESES, R.; AIROLDI, C. Application of Brazilian pine- fruit shell as biosorbent to removal of reactive red textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, n. 155, 536, 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 416-423, 2005.

LUA, S.; GIBB, S.W.; COCHRANE, E. Effective removal of zinc íons from aqueous solutions using crab carapace biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 149:208, 2004.

MARIANO, J.B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated carbon. Elsevier Science & Techonology Books, 2006.

MASEL, R. I. Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1996. 804 p.

McKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater. USA: CRC Press, Inc, 1996.

METCALF, L; EDDY, H. P. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 4. ed. Revised by G. Tchobanoglous, F. Burton e D. Stensel. New York: McGraw Hill Book, 2003.

Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n° 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2005.

Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). 2005. Resolução n° 357/05 alterada pela 430/11. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Brasília, SEMA, 2011.

MONTES-MORÁN, M.A., SUÁREZ, D., MENÉNDEZ, J.A., FUENTE, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, n. 41, p. 1219- 1225, 2004.

- MORAIS, J. L. de. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 2005. 207f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.
- MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic, p. 564, 1996.
- MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.
- NCIBI, M. C.; MAHJOUR, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5582-5589, 2008.
- NOWICKI, P., PIETRZAK, R., WACHOWSKA, H. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel*, n. 87, p. 2037-2040, 2008.
- NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: an alternative use for biodiesel production solid residues. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 1786-1797, 2009.
- OHYA, H.; KIM, J.J.; CHINEN, A.; AIHARA, M.; SEMENOVA, S.I.; NEGISHI, Y.; MORI, O.; YASUDA, M. Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane; *Journal of Membrane Science*, v. 145, p. 1-14, 1998.
- OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: GRECO, L. V.; BRUNO, M. N. (Eds.) *Food Science and Technology: New Research*. New York: Nova Publishers, 2008, p. 171-209.
- ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1719-1729, 2006.
- OZER A., AKKAYA G., TURABIK M. Biosorption of acid blue 290 (AB 290) and acid blue 324 (AB 324) dyes on *Spirogyra rhizopus*. *J Hazard Mater*, 2006; 135(1-3):355-364
- PATHANIA D, SHARMA S, SINGH P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arab J Chem*, 2013.
- PATIAS S. G. O., SÁVIO J., COSTELLI M. C., SILVA A. S., CANCELIER A., LOPES T. J. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental Santa Maria (REGET)*, 2015; 19(2):1482-1492.
- PERUZZO, L. C. Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, Florianópolis, SC, Brasil. 2003.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. (eds), Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York, McGraw Hill, 2007.

PETROBRAS. Relatório de Impacto Ambiental do COMPERJ. Rio de Janeiro, Petrobras e Concremat, 2015.

POMBO, F. R. Gestão da demanda de água na indústria de refino de petróleo: desafios e oportunidades de racionalização. Tese (Doutorado em Planejamento Energético), Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2011.

PURANIK P. & PAKNAKAR K. M. Influence co-cations on biosorption of lead and zinc: a comparative evaluation in binary and multimetal system. *Bioresource Technol*, 1999; 70(3):269-276.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C. RESENDE; E. C. DE; GOLÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. *Química Nova*, 32, 1139, 2009.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Revista Química Nova*. v. 35. p. 1369-1374. 2012.

ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP. 2006. 106 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 33, 15, 1995.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications, Academic: London, 1999.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Wat. Res.*, v.31, p.787-798, 1997.

SANTOS, P. S. Tecnologia de Argilas Aplicada às Argilas Brasileiras, Fundamentos, v. 1. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1975.

SANTOS T. C., SOUZA R. S., SILVA V. L.M. M., LIMA L. M. R. Estudo da cinética de adsorção de hidrocarbonetos derivados do petróleo utilizando bagaço de cana-de-açúcar in natura e reutilizada obtida através do processo de adsorção em leito fixo. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica; 2009 27-30 Jul; Uberlândia (MG).

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PÉRINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*. v.76, p.301–315, 2002.

- SCHETTINO JR, M. A. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Revista Química Nova*. v. 30. p. 1663-1668. 2007.
- SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- SCHNEIDER, P. R.; TSUTIYA, T. M. Membranas filtrantes para tratamento de água, esgoto e água de reuso. São Paulo: ABES; p. 234, 2001.
- SCOTT, K. Handbook of industrial membranes. Oxford: Elsevier Science Publishers, 1995.
- SIGG, L., STUMM, W. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite surface. *Colloid and Surface* 2, p. 101 – 117, 1980.
- SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, 2007.
- SILVA, M. K. Biorreatores com Membranas: uma Alternativa para o Tratamento de Efluentes. 2009. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/ UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.
- SINGHA B., DAS S. K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. *Colloids Surface B*, 2011; 84(2):211-232.
- SOUZA, B. M. Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso de Efluentes de Refinaria de Petróleo/ Bianca Miguel de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.
- SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. *Revista Processos Químicos*, v.4, n.7, p.59-67, 2010.
- STACHIW, R. 2005, Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Compostos Orgânicos em Xisto Retornado. Exame de Qualificação, UTFPR, Curitiba, PR, Brasil.
- STRINGFELLOW, W.T.; ALVAREZ-COHEN, L. Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation. *Water Research*, v. 33, n. 11, p. 2535-2544, 1999.
- SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1990. 278 p.
- SAYYAHZADEH A. H., GANJIDOUST H., AYATI B. MBBR system performance improvement for petroleum hydrocarbon removal using modified media with activated carbon. *Water Sci Technol*, 2016; 73(9):2275-83.
- SVAROVSKY, L., Powder testing guide: methods of measuring the physicals properties of bulk powders. New York: Elsevier Applied Science, 1987.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TSENG R. L. Mesopore control of high surface area NaOH-activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.*, 2006; 303:494–502.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management*, v. 92; p. 178–184, 2011.

VERINGA, H. J.; TERPSTRA, R. A.; PHILIPSE, A. P. Applications and design of porous ceramic structures. In: DAVIDGE, R.W.; VAN DE VOORDE, M. H. *Designing with structural ceramics*. Londres: Elsevier Applied Science, p. 312-320; 1990.

VICKERS, A. *Handbook of water use and conservation*. Massachusetts: WaterFlow Press, 2001, 446p.

VIZCARRA, C. A. Avaliação do carvão Ativado na remoção de Pesticidas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. PUC-RJ, 2003.

VOROSMARTY, C.J.; MCINTYRE, P.B.; GESSNER, M.O.; DUDGEON, D.; PRUSEVICH, A.; GREEN, P.; GLIDDEN, S.; BUNN, S.E.; SULLIVAN, C.A.; REIDY, L. C. and DAVIES, P.M. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* 467(7315): 555-561, 2010.

WEBER, W.J. & SMITH, J.M., 1987, Simulation and Design Models for Adsorption Processes, *Environ Sci Technol*, v. 21, n.11, p. 1040-1050.

WILSON, M.J. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: Chapman &Hall, 1994.

WU, F.C., TSENG, R.L. High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. n. 152, p. 1256-1267, 2008.

YAMASHITA, Y.; OUCHI, K. *Carbon*; 20, 55, 1982.

YELETSKY, P. M.; YAKOVLEV, V. A; MEL'GUNOVE, M. S.; PARMON, V. N. Synthesis of mesoporous carbons by leaching out natural silica templates of rice husk. *Microporous Mesoporous Material*, 121 (1-3), p. 34-40, 2009.

YOSHIZAWA, N.; MARUYAMA, K.; YAMADA, Y.; ISHIKAWA, E.; KOBAYASHI, M.; TODA, Y.; SHIRAISHI, M. *Fuel*, 81, 1717, 2002.

ZAINI, M. A. A.; ZAKARIA, M.; MOHD.-SETAPAR, S. H.; CHE-YUNUS, M. A. J. Sludge-adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1, 1091, 2013.