UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto

Dissertação de Mestrado

André Rodrigues Pereira

Rio de Janeiro

2009

Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto

André Rodrigues Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadoras:

Lídia Yokoyama, D Sc

Juacyara Carbonelli Campos, D Sc

Rio de Janeiro

Setembro de 2009

Pereira, André Rodrigues.

Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto /André Rodrigues Pereira. – Rio de Janeiro, 2009. UFRJ/EQ 2009

72 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

Orientadores: Lídia Yokoyama
Juacyara Carbonelli Campos

1. Efluente Industrial. 2. Xisto 4. Reativo de Fenton. 3. Flotação. 5. Adsorção em carvão ativado – Teses. I. Yokoyama, Lídia e Campos, Juacyara C. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título

Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto

André Rodrigues Pereira

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Rio de Janeiro, 09 de setembro de 2009.

_____

Profª Drª. Lídia Yokoyama - EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Profª Drª. Juacyara C. Campos - EQ/UFRJ (Orientadora)

_____

Prof. Drº Odir Clecio de Cruz Roque - ENSP / Fiocruz.

_____

Profª Drª. Daniele Maia Bila - UERJ

_____

Profº Dr. Ladimir José de Carvalho – EQ/UFRJ

Dedico esta dissertação a Deus que é fonte de toda a ciência, aos meus pais Adelino e Silvia que sempre me incentivaram, à minha avó Sylvia (*in memoriam*) a meu irmão Rodrigo e a minha noiva Renata.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me conduzido até aqui com a alegria de viver e por ter me dado toda tranquilidade necessária para desempenhar este trabalho.

À professora Lídia Yokoyama que tanto me motivou com seu exemplo profissional e pessoal, e por tudo que contribuiu com este trabalho.

À professora Juacyara Carbonelli Campos por toda contribuição e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do grupo de oração universitário São José (Carlos Alberto, Jéferson, Renê, Evilásio, Peterson, Flávia, Ledjane, Cíntia, Marcos, Jocley) por ter me permitido estar ao lado de pessoas felizes, que se dedicam à ciência e a fé.

A todos os amigos do Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) Layla Freire, Fabiana Valéria, Thaís Delazare, Carla Rênes, Thaíssa, Luiz André, Talita, Ysrael Marrero e Ana Paula pelo carinho e por nossas amizades que vão durar para sempre.

A todos os amigos que estiveram sempre comigo em conversa descontraídas e construtivas em especial Reinaldo Mirre e Cláudia Dias.

Aos técnicos de laboratório do DPI Hélio, Wilson, Alice e Aline pelas ajudas prestadas no decorrer da dissertação.

Ao Laboratório de Processos com Membrana (PAM) da COPPE/UFRJ, em nome do Prof. Cristiano Piacsek Borges e em especial a técnica Mariana Paixão pelo auxilio nas análises de óleos e graxas.

À TANAC S.A. em nome de Luiz Henrique Lamb pelo fornecimento de amostras do coagulante TANFLOC SG e SL.

Á equipe da gerência de biotecnologia e tratamento ambientais do CENPES (Andréia Veiga, Ana Paula Torres, Priscilla Florido, Rodrigo Suhett, Vania Santiago e Heleno Coimbra) pela generosidade de cada um ao longo deste trabalho.

Ao CENPES / PETROBRAS pelo apoio financeiro me concedendo a bolsa de mestrado.

RESUMO

PEREIRA, André Rodrigues. **Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

O trabalho visa estudar a viabilidade de uma rota tecnológica para o tratamento de um efluente industrial de processamento de óleo de xisto. Esta rota previu um processo de flotação da corrente oleosa, uma mistura do efluente da torre de *stripping* com a corrente oleosa, após remoção do óleo por flotação. A partir desta mistura foram estudados processos oxidativos avançados (POA) e processos de adsorção em carvão ativado visando a remoção de DQO na tentativa de enquadrá-lo no limite permitido para o seu descarte (DQO < 150mg/L). A remoção de óleos e graxas por Flotação por Ar Dissolvido, em escala de bancada, foi de 90% com o pH 7,0 e concentração de coagulante a base de tanino de 100 mg/L. Durante o trabalho verificou-se que o processo oxidativo devia ser aplicado à mistura antes do processo de adsorção em carvão ativado. A remoção de DQO foi de até 80% a 45 ºC com o processo oxidativo utilizando o reativo de Fenton (12,7 g/L de peróxido de hidrogênio e 1.300 mg/L de Fe^{2+}) e o processo de adsorção em carvão ativado teve uma remoção máxima de 30% no equilíbrio (com 20 g/L e 5 horas de contato). A biodegradabilidade do efluente aumentou em dez vezes (acompanhado através da relação DBO/DQO que aumentou de 0,05 para 0,5) com o processo Fenton e não alterou seu valor ao ser tratado em seguida, com o carvão ativado.

ABSTRACT

PEREIRA, André Rodrigues. **Tratamento Combinado do Efluente Gerado do Processamento de Óleo de Xisto**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

The work aims to study the feasibility of a technological route for the treatment of an industrial effluent processing oil shale. This route provided a flotation process of the current oil, a mixture of effluent from the stripping tower with the current oil, after oil removal by flotation. From this mixture were studied advanced oxidation processes (AOP) and the adsorption on activated carbon with the aim of COD removal in an attempt to frame it within the limit allowed for its disposal (COD <150mg / L). Removing oil and grease by Dissolved Air Flotation, bench scale, was 90% at pH 7.0 and concentration of coagulant on the tannin of 100 mg / L. During the study found that the oxidation process should be applied to the mixture before adsorption on activated carbon. The COD removal was up 80% at 45 º C with the oxidation process using Fenton's reagent (12.7 g / L of hydrogen peroxide and 1.300 mg / L Fe 2^{+}) and adsorption on activated carbon had a removal maximum of 30% at equilibrium (with 20 g / L and 5 hours of contact). The biodegradability of the effluent increased ten times (accompanied by the ratio BOD / COD which increased from 0.05 to 0.5) with the Fenton process and did not change its value to be treated then with activated carbon.

Sumário

Capítulo 1) Introdução 1
1.1 Processamento do Xisto 1
1.2 Efluente do Processamento de Óleo de Xisto 3
1.3 Objetivos Gerais e Específicos 4

Capítulo 2) Revisão Bibliográfica 5
2.1 Emulsões entre óleo e água 5
2.1.1 Estabilidade das emulsões 7
2.1.2 Desestabilização de Emulsões 9
2.2 A Teoria da Dupla Camada 11
2.2.1 O Potencial Zeta 13
2.3 A Floculação 14
2.4 Tratamentos Utilizados na Remoção de Óleos e Graxas na Indústria 15
2.4.1 Tratamento convencional Gravimétrico 15
2.4.2 Tratamento por processo de flotação 16
2.4.3 Tratamento por processos alternativos 16
2.5 O Processo de Flotação 17
2.5.1 Flotação por ar induzido (FAI) 17
2.5.2 Flotação por ar dissolvido (FAD) 18
2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA) 19
2.6.1 A Biodegradabilidade e os Processos Oxidativos Avançados 20
2.6.2 Processo Fenton 22
2.6.2.1 As Reações do Processo Fenton 22
2.6.2.2 Variáveis que influenciam no Processo Fenton 24
2.6.2.2.1 Concentração de peróxido de hidrogênio 25
2.6.2.2.2 Concentração de íons ferrosos 26
2.6.2.2.3 Relação Fe/H_2O_2 26
2.6.2.2.4 Variação do pH 27
2.6.2.2.5 Influência da Agitação 29
2.7 Carvão Ativado 30
2.7.1 Histórico 30
2.7.2 O Carvão Ativado 30

2.7.3 Produção de Carvão Ativado 31
2.7.4 Propriedades Físico-Químicas do Carvão ativado 33
2.7.4.1 Área Superficial 34
2.7.4.2 Porosidade 35
2.7.5 O Fenômeno de Adsorção 36
2.7.6 Isotermas de Adsorção 40
2.7.6.1 As Isotermas de Freundlich, Langmuir e BET 42
2.7.6.1.1 Isoterma de Freundlich 43
2.7.6.1.2 Isoterma de Langmuir 44
2.7.6.1.3 Isoterma de BET 46

Capítulo 3) Materiais e Métodos 48
3.1 Amostras usadas nos experimentos 48
3.2 Descrição dos experimentos 48
3.3 Ensaios de Coagulação e Floculação – Primeira etapa 50
3.4 Ensaios de Flotação – Segunda Etapa 51
3.5 Escolha da Rota – Terceira etapa 53
3.5.1 Ensaios de Fenton 54
3.5.2 Ensaios de Adsorção em carvão ativado 55
3.6 Investigação das variáveis – quarta etapa 55
3.6.1 Processo Fenton 55
3.6.2 Adsorção em carvão ativado 56
3.7 Reagentes, Parâmetros e Metodologias Analíticas 56
3.8 Análise de Peróxido de Hidrogênio 57

Capítulo 4) Resultados e Discussão 58
4.1 Ensaios de Remoção de O&G 58
4.1.1 Ensaios Preliminares de Coagulação/Floculação 58
4.1.1.1 Coagulação com Sulfato de Alumínio 58
4.1.1.2 Coagulação com TANFLOC SL 59
4.1.1.3 Sulfato de Alumínio versus TANFLOC SL 61
4.1.2 Flotação Por Ar Dissolvido 62
4.1.2.1 Otimização das variáveis da FAD 63
4.1.2.1.1 Variação da Pressão da Câmara de Flotação 63
4.1.2.1.2 Variação do Tempo de Floculação 64
4.1.2.1.3 Variação da Razão de Reciclo 64
4.2 Avaliação da Remoção da DQO na mistura de efluentes 67
4.2.1 Processo Fenton e Adsorção em Carvão Ativado 67
4.2.1.1 Ensaios Exploratórios 67
4.2.1.2 Combinação dos Processos 69
4.2.2 Reação de Fenton 70
4.2.2.1 Variação do pH 70
4.2.2.2 Variação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio 71
4.2.2.3 Variação da Relação Fe^{2+}/H_2O_2 72
4.2.2.4 Efeito da Temperatura na Reação de Fenton 73
4.2.3 Adsorção em Carvão Ativado 75
4.2.3.1 Isoterma de Adsorção 75
4.2.3.2 Ensaio de Adsorção 76
4.3 Análise da Biodegradabilidade 79
Capítulo 5) Conclusões 81
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros 82
Capítulo 6) Referências Bibliográficas 83
ANEXO 1 88
ANEXO 2 89

Índice de Tabelas:

Tabela 2.1 - Vantagens e Desvantagens do Processo Fenton. 22
Tabela 2.2 - Relações Estequiométricas Molares no Processo Fenton..... 27
Tabela 2.3 - Classificação dos poros segundo a IUPAC 35
Tabela 2.4 - Diferença entre Quimiossorção e Fisiosorção na Adsorção em Carvão ativado 38
Tabela 2.5 - Tipo de Isoterma definido pelo fator de separação R_L 46
Tabela 3.1 - Caracterização dos efluentes utilizados ao longo dos ensaios de remoção de óleos e graxas (corrente do separador água-óleo) e de remoção de DQO (mistura dos efluentes do separador água-óleo e da torre de *stripping*)..... 48
Tabela 3.2 - Metodologias analíticas utilizadas para a realização das análises..... 56
Tabela 4.1 - Influência do pH na coagulação do efluente após o SAO utilizando sulfato de alumínio como coagulante 58
Tabela 4.2 - Influência da Concentração de Sulfato de Alumínio na coagulação do efluente após SAO. 59
Tabela 4.3 - Influência do pH na coagulação do efluente após o SAO utilizando TANFLOC SL como coagulante 60
Tabela 4.4 - Influência da Concentração de TANFLOC SL na coagulação do efluente após SAO 60
Tabela 4.5 - Teste com coagulantes no Flotador por Ar Dissolvido (FAD) 62
Tabela 4.6 - Resultados de O&G na investigação das variáveis do processo de flotação por ar dissolvido, usando TANFLOC SL a uma concentração de 100 mg/L..... 65
Tabela 4.7 - Condições e resultados de Turbidez e DQO dos ensaios de flotação, usando TANFLOC SL a uma concentração de 100 mg/L 66
Tabela 4.8 - Ensaios de adsorção com vários tipos de carvão ativado (5g/L)..... 68
Tabela 4.9 - Resumo dos resultados obtidos nos estudos detalhados na água de mistura 69
Tabela 4.10 - Resumo dos resultados obtidos em termos de remoção de DQO na investigação das variáveis no Processo Fenton 74
Tabela 4.11 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual e sua equivalência em DQO em cada ensaio na investigação das variáveis do processo Fenton 74
Tabela 4.12 - Resultado da isoterma de adsorção realizada com água de mistura..... 77

Tabela 4.13 - Biodegradabilidade do efluente após processos oxidativos e de adsorção em carvão ativado 80

Índice de Figuras:

Figura 1.1 - Diagrama esquemático do processo do Xisto. 2
Figura 1.2 - Diagrama simplificado do sistema de reutilização de efluente do processamento do xisto. 3
Figura 1.3 - Diagrama esquemático da rota de tratamento proposto 4
Figura 2.1 - Representação de uma única partícula de colóide. 12
Figura 2.2 - Processo Gravimétrico Convencional de Separação de óleo 15
Figura 2.3 - Desenho esquemático da flotação por ar induzido 18
Figura 2.4 - Desenho esquemático da flotação por ar dissolvido. 18
Figura 2.5 - Distribuição das espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa em função do pH 28
Figura 2.6 - Isotermas de Adsorção mais comuns a partir de soluções aquosas em contato com carvão ativado. 41
Figura 3.1 - Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios de coagulação e floculação para a desestabilização da emulsão 50
Figura 3.2 - Aparato experimental da flotação por ar Dissolvido 51
Figura 3.3 - Diagrama explicativo do procedimento experimental da flotação por ar dissolvido em bancada. 52
Figura 3.4 - Ensaio de carvão ativado na mesa agitadora a 300 rpm 53
Figura 4.1 - Efeito do pH na variável Turbidez com sulfato de alumínio 250 mg/L e Tanfloc SL 250 mg/L. 61
Figura 4.2 - Efeito da dosagem de sulfato de alumínio (pH=6,0) e de Tanfloc SL em pH 7. 62
Figura 4.3 - Efeito da variação da pressão da câmara de flotação na concentração residual de óleos e graxas. 63
Figura 4.4 - Efeito do tempo de floculação na flotação na remoção de óleos e graxas.. 64
Figura 4.5 - Efeito da quantidade de reciclo na remoção de óleos e graxas. 65
Figura 4.6 - Efeito do pH na degradação da DQO pela reação de Fenton. $[H_2O_2]$ = 9.413,0 mg/L e Fe/H_2O_2= 1/22. 71
Figura 4.7 - Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação da DQO, pela reação de Fenton, a pH 3 e Fe/H_2O_2= 1/22. 71
Figura 4.8 - Efeito da relação mássica Fe/H_2O_2 na remoção da DQO, pela reação de Fenton a pH 3,0 e tempo de reação igual a 60 min. 72

Figura 4.9 - Efeito da temperatura na remoção de DQO na água de mistura..... 73
Figura 4.10 - Ensaio para verificar o tempo de equilíbrio do sistema (efluente + carvão) após a reação de Fenton. Massa de carvão = 2 g/L. 76
Figura 4.11 - Efeito da quantidade adsorvida por massa de carvão pela concentração de equilíbrio..... 78
Figura 4.12 - Ajuste de Langmuir para o efluente (água de mistura após reação de Fenton). Coeficiente angular = 20,4; Coeficiente Linear = - 0,02; Correlação (R^2) = 0,9272 78
Figura 4.13 - Ajuste de Freundlich para o efluente (água de mistura após reação de Fenton). Coeficiente angular = 12; Coeficiente Linear = - 32,31; Correlação (R^2) = 0,9718 79

Índice de Siglas

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

FAD – Flotação por Ar Dissolvido

FAI – Flotação por Ar Induzido

SAO – Separador Água-Óleo

POA – Processo Oxidativo Avançado

E_H^0 – Potencial de Oxidação em Meio Ácido

E_H^{14} – Potencial de Oxidação em Meio Básico

a.C. – Antes de Cristo

CAP – Carvão Ativado em Pó

CAG – Carvão Ativado Granular

δ - Diâmetro Médio de Partícula

ΔH_{ads} – Calor de Adsorção

COT – Carbono Orgânico Total

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

HOD – Halogênios Orgânicos Dissolvido

rpm – Rotações por Minuto

O&G – Óleos e Graxas

NTU – Unidade de Turbidez

atm – Unidade de Pressão

min – Tempo em Minuto

M – Massa de Carvão em 100 ml de efluente

C_e – Concentração de Equilíbrio na Adsorção em Carvão Ativado

X – Demanda Química de Oxigênio Adsorvida no Processo de Carvão Ativado

q_e – Razão (X/M)

Capítulo 1) Introdução

Uma maior demanda por matérias primas e insumos energéticos tem sido notada no contexto mundial, principalmente a partir do ano de 2003, com o crescimento de algumas economias, como China e Índia. Por conta desta realidade, as empresas petrolíferas procuram preservar as reservas de petróleo, procurando assim, outras fontes energéticas.

Um dos insumos energéticos que voltou a ser considerado como uma opção ao petróleo é o aproveitamento das reservas de folhelos pirobetuminosos, mais conhecidos como xistos pirobetuminosos. A exploração de xisto é anterior à exploração de petróleo, porém problemas inerentes à mineração impediram a expansão da atividade.

1.1 Processamento do Xisto

A Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, está situada em São Mateus do Sul, no estado brasileiro do Paraná, e é referência mundial em pesquisa, exploração e processamento de xisto. A tecnologia consolidada de extração do xisto, hoje, processa cerca de 7.800 toneladas de xisto diariamente.

O Brasil possui uma das maiores reservas mundial de xisto (também situada no estado do Paraná), o que contribui para o *know-how* do processamento. Entre os produtos oriundos do xisto estão o óleo combustível, a nafta, gás combustível, gás liquefeito e enxofre e ainda subprodutos que podem ser utilizados nas indústrias de asfalto, cimenteira, agrícola e de cerâmica.

O xisto da reserva brasileira é uma rocha sedimentar que contém querogênio, um complexo orgânico que se decompõe termicamente e produz óleo e gás.

O beneficiamento de xisto, depois de minerado a céu aberto é transportado para um britador, que o reduz a fragmentos. Em seguida, esses fragmentos são levados por uma correia a um reator cilíndrico vertical - conhecido também como retorta -, para serem aquecidos em alta temperatura. O xisto libera então matéria orgânica em forma de óleo

e gás. Em outra etapa, é resfriado, o que resulta na condensação dos vapores de óleo, que, sob a forma de gotículas, são transportados para fora da retorta pelos gases.

Os gases de xisto passam por outro processo de limpeza para a obtenção do óleo leve. O restante é encaminhado para a unidade de tratamento de gases, onde são produzidos gás combustível e gás liquefeito (GLP) e onde é feita a recuperação do enxofre. Na Figura 1.1 pode ser observado todo o processamento de óleo de xisto, desde a extração até a obtenção de derivados.

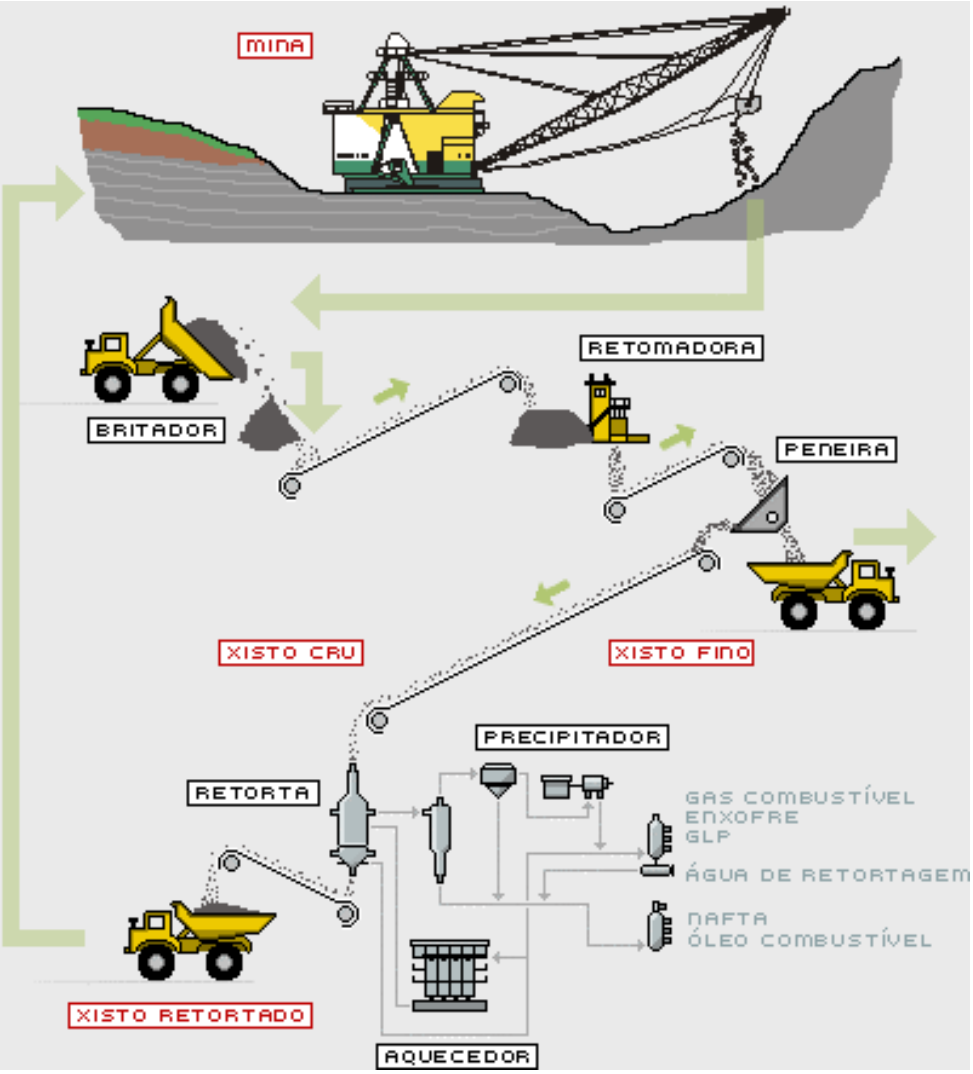


Figura 1.1 - Diagrama esquemático do processo do Xisto.

Fonte: Site PETROBRAS (2009)

1.2 Efluente do Processamento de Óleo de Xisto

Os efluentes do processamento do óleo de xisto são complexos e variados, pois dependem diretamente da composição química do xisto e do seu processamento. De forma geral apresenta compostos orgânicos solúveis (ácidos carboxílicos, nitrogenados, fenólicos) tendo pH alcalino e elevada concentração de sais (cloretos e sulfatos) e sulfetos. Atualmente, este efluente é reutilizado principalmente na etapa de selagem hidráulica do xisto cru, como água de retorta (vide figura 1.1), gerando um elfuente de elevada alcalinidade, DQO, teor de sólidos, entre outros, com características de recalcitrância.

O efluente que é reutilizado na etapa de selagem é aquele que é gerado no processo visto na figura 1.1, que compreende da água de retortagem, água usada no processo industrial e vapores condensados. Este efluente vem principalmente do separador água/óleo (água oleosa) e da Seção de Esgotamento de Água Ácida após o *stripping*, para a remoção de sulfetos e amônia (água ácida tratada) (UFTPR, 2007). A Figura 1.2 mostra o diagrama esquemático simplificado de reutilização da água no processamento do xisto.

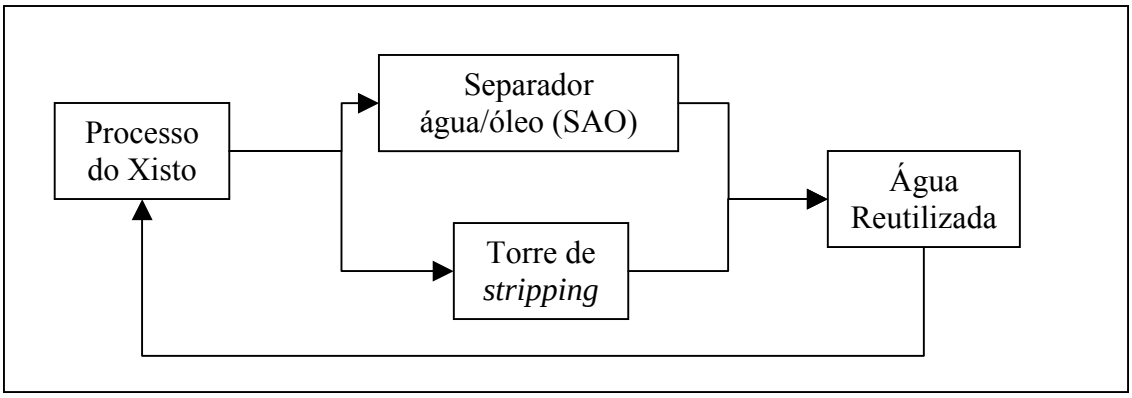


Figura 1.2 - Diagrama simplificado do sistema de reutilização de efluente do processamento do xisto.

Esta água que é reutilizada no processo possui uma alta concentração de matéria orgânica (em torno de 7.000 mg/L de DQO) e, com a futura mudança do processo, no qual não haverá mais a reutilização da água, fica inviável o seu descarte no corpo receptor limitado em 150 mg/L de DQO pela portaria IAP nº 056 de 16 de abril de 2008 do Estado do Paraná.

1.3 Objetivos Gerais e Específicos

O objetivo deste trabalho é estudar a remoção de óleos e graxas da corrente oleosa vinda do processo de xisto (separador água-óleo) por Flotação por Ar Dissolvido (FAD) e avaliar diferentes rotas de tratamento do efluente gerado na mistura da água do separador água-óleo (SAO) após flotação com a corrente aquosa após remoção de amônia e sulfetos, que também faz parte do processamento já existente (torre de *stripping)* como mostra a Figura 1.3. Para isso, os objetivos específicos do trabalho são:

- Investigar a remoção de óleos e graxas por FAD após o separador água-óleo, testando alguns coagulantes e avaliando as variáveis que influenciam no processo;
- Investigar, o processo Fenton na água de mistura visando a remoção da DQO;
- Investigar o processo de adsorção em carvão ativado na água de mistura visando a remoção da DQO;
- Investigar a combinação destas rotas na remoção da DQO;
- Avaliar a biodegradabilidade após os processos estudados.

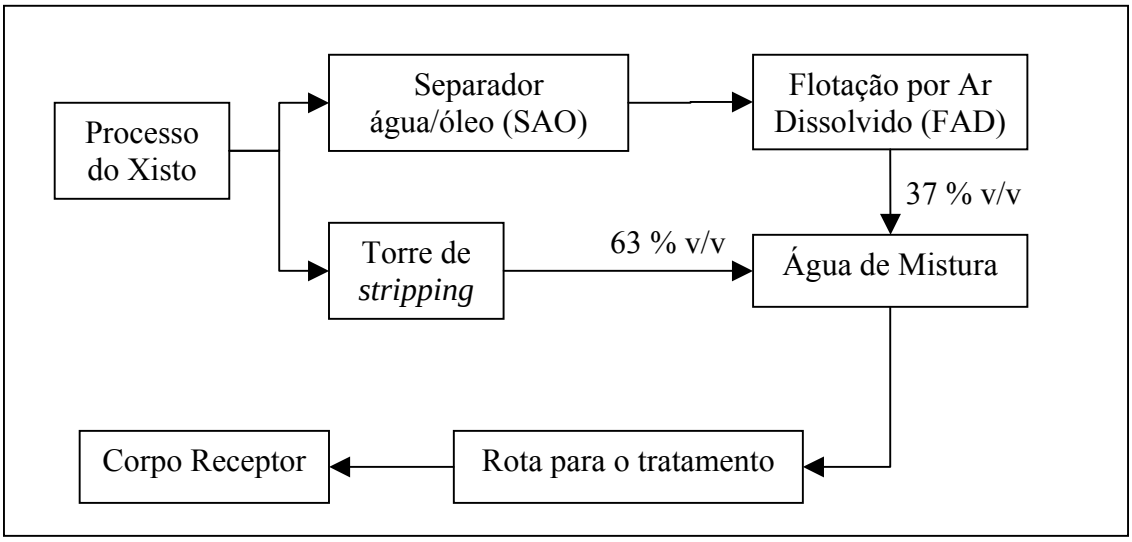


Figura 1.3 - Diagrama esquemático da rota de tratamento proposto

Capítulo 2) Revisão Bibliográfica

Segundo Metcalf e Eddy (2003), não é possível generalizar as características dos efluentes de refino de óleo. Não existem duas refinarias semelhantes em tamanho, tipo e óleo processado, grau de complexidade, assim como no tipo, idade e condições de operação das unidades de processamento.

A principal função da água nas refinarias de petróleo é a de resfriamento, seguida pela alimentação das caldeiras, que é responsável pela geração de vapor utilizado nos processos de retificação com vapor (*stripping*) e destilação. O óleo poderá ser encontrado emulsionado e não emulsionado com a água nestes efluentes (STACHIW, 2008).

O óleo não emulsionado (partículas acima de 150 μm) é facilmente removido da água por processos convencionais de separação gravitacional. O óleo emulsionado (partículas entre 50 e 150 μm) pode também ser separado facilmente, entretanto a eficiência de separação dependerá fundamentalmente da distribuição de tamanho de gotas e da presença de agentes estabilizantes, já que os mesmos tem partícula menor que 50 μm e, geralmente se utiliza processos mais complexos tais como, a centrifugação ou a flotação, associado ao emprego de produtos químicos desestabilizantes (REGO, 2008).

2.1 Emulsões entre óleo e água

Em 1840 o cientista Francesco Selmi verificou alterações nas propriedades de algumas soluções na qual, de acordo com as concepções da época seriam comportamentos típicos de colóides (termo este que foi utilizado mais tarde por Graham) (VOYUTSKY, 1978).

Algumas características foram observadas nestas soluções, como por exemplo tinham atividade ótica e em poucas concentrações de sal, precipitavam. Sua cristalização e precipitação não aconteciam com a mudança de temperatura, foi quando Selmi colocou

o nome dessas soluções de pseudo-soluções e mais tarde chamou de sóis (VOYUTSKY, 1978).

Em 1860 o inglês Thomas Graham estudou com mais detalhes estas soluções e colocou o nome de colóides, pois acreditava que suas propriedade eram semelhante a uma cola (*Kolla* vem do grego). As propriedades observadas por Graham foram (VOYUTSKY, 1978):

- As soluções coloidais são capazes de desviar a luz, ou seja, são oticamente ativas;
- A difusão das partículas coloidais é bastante lenta (por terem partículas grandes);
- Os colóides tem baixa pressão osmótica (pelo volume das partículas serem grande e sua concentração baixa);
- As soluções coloidais podem ser separadas por membrana;
- Ao contrário das soluções verdadeiras que são sistemas estáveis, as soluções coloidais são agregados instáveis que podem ser separados por coagulação;
- Algumas soluções podem ser separadas por eletroforese, ou seja, podem ser carreadas por eletricidade.

Basicamente as emulsões podem ser classificadas em três grupos (REGO, 2008):

- Água em óleo (A/O): Composta por gotas de água (fase particulada) dispersas em óleo (fase contínua).
- Óleo em água (O/A): Composta por gotas de óleo (fase particulada) dispersas em água (fase contínua)
- Múltiplas ou Complexas: São mais complexas e consiste em pequenas gotas de várias substâncias, contidas em gotas maiores de outra substância que são suspensas em uma fase contínua.

O tipo de emulsão formada quando dois líquidos imiscíveis são homogeneizados depende principalmente do tipo de agente estabilizante presente ou de sua estrutura química (REGO, 2008).

Outro fator que influencia no tipo de emulsão formada é o volume de cada fase. Quanto maior for o volume de uma fase, mais provável que esta seja a fase contínua, mas não necessariamente esta regra é válida (REGO, 2008).

No caso da emulsão em que o óleo está disperso em água, pode ocorrer uma distribuição desigual das cargas elétricas. Isto provoca o surgimento de um potencial elétrico através da interface também conhecida como dupla camada elétrica. Esta dupla camada auxilia na estabilidade das emulsões devido aos efeitos de repulsão elétrica (MELO, 2002).

2.1.1 Estabilidade das emulsões

Do ponto de vista termodinâmico, uma emulsão é um sistema instável. Isto se deve a uma tendência natural do sistema líquido/líquido se separar e reduzir a área interfacial, e ainda, a energia interfacial. Entretanto, a maioria das emulsões é estável por um longo período de tempo e podem ser classificadas com base no grau de sua estabilidade cinética (KOKAL, 2005):

- Emulsões livres – se separam em poucos minutos;
- Emulsões médias – se separam em 10 minutos ou mais;
- Emulsões tensas ou Estritas – se separam (às vezes, só parcialmente) em algumas horas ou até dias.

Emulsões são estabilizadas por emulsificantes (ou seja, agentes superficiais ou tensoativos) que tendem a se encontrar na interface óleo/água onde eles formam um filme interfacial e estas são estabilizadas por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças com influência dos emulsificantes (KOKAL, 2005 e ROSA, 2002).

Esta estabilidade pode ser decorrente de fatores termodinâmicos interfaciais, fatores químicos e estruturais associados ao filme interfacial líquido-líquido, forças eletrostáticas e partículas sólidas (REGO, 2008).

As partículas sólidas finamente divididas oriunda da própria formação produtora e as moléculas tensoativas naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (ROSA, 2002).

Partículas sólidas podem agir como estabilizantes mecânicos. Estas partículas, as quais são muito menores que as gotas de emulsão, se acumulam na interface óleo/água e são molhadas tanto pelo óleo quanto pela água. A efetividade destes sólidos na estabilização da emulsão depende de inúmeros fatores, como tamanho de partícula, interações entre partículas e molhabilidade das partículas. Os sólidos finamente divididos normalmente encontrados na produção de óleo de xisto incluem partículas de argila, areia, graxas, produtos de corrosão, fragmentos minerais (KOKAL, 2005).

Outros fatores que influenciam a estabilidade das emulsões (Baseados em KOKAL, 2005):

1 – temperatura

A temperatura aumenta a energia térmica das gotas e aumenta a frequência de colisões das gotas, reduzindo a viscosidade interfacial, o que resulta numa alta taxa de drenagem do filme e reforça a coalescência das gotas de óleo.

2 – Tamanho de Gota

A faixa de tamanho de gota é de menos de 1μm até mais de 50 μm, e geralmente as emulsões tem uma distribuição de tamanhos de gota e não um tamanho fixo. Normalmente, as emulsões que possuem os menores tamanhos de gota serão mais estáveis. A distribuição do tamanho de gota afeta a viscosidade da emulsão que é alta quando as gotas são pequenas

3 – pH

Filmes rígidos de emulsão contem ácidos e bases orgânicos, hidrocarbonetos com grupos ionizáveis, e sólidos. A adição de ácidos e bases inorgânicos fortes influencia a ionização nos filmes interfaciais e muda radicalmente as propriedades físicas dos filmes. O valor do pH da água afeta a rigidez dos filmes interfaciais. O pH influencia também no tipo de emulsão formada. Em meio ácido se produz geralmente A/O e em meio básico se produz O/A.

No processo de produção de xisto, as emulsões óleo/água são formadas devido à mistura intensa de óleo, água e finos minerais, por outro lado há partículas sólidas provenientes da formação, tal como argilas, sílica e precipitados *in situ*.

O resultado dessas misturas são emulsões que pode ter como comportamento (ROSA, 2002):

- *Baixa Tensão superficial* – neste caso terá uma interface com tendência a se contrair devido às forças atrativas entre as moléculas da região interfacial e por conseqüência uma emulsão estável.
- *Um filme interfacial mecanicamente resistente* – A penetração do agente estabilizante na fase oleosa (dificultando a dessorção) e a formula estrutural do composto (formação de arranjos compactos) são fatores que auxiliam na estabilidade da emulsão por este mecanismo.
- *Partículas sólidas* – descrito anteriormente.
- *Repulsão entre duplas camadas elétricas* – As gotículas de óleo presentes numa emulsão O/A normalmente apresentam carga superficial negativa. Assim, a estabilidade de certas emulsões pode estar associada às forças de interação eletrostática, resultantes da sobreposição das duplas camadas elétricas.

2.1.2 Desestabilização de Emulsões

Para separar as emulsões em óleo e água, o filme interfacial precisa ser destruído e as gotas devem coalescer, sendo que os fatores que reforçam ou aceleram a quebra das emulsões incluem: aumento de temperatura, redução do cisalhamento, aumento do tempo de residência, remoção de sólidos e o controle de agentes emulsificantes (REGO, 2008).

Existem vários métodos para tratamento de emulsões, podendo citar como métodos físicos: a separação por ação do campo (gravitacional, centrífugo e elétrico), o aquecimento ou a filtração, e como métodos químicos, a quebra da emulsão baseada simplesmente na adição junto à emulsão de um composto químico adequado, com uma dosagem adequada (REGO, 2008). O processo de desestabilização de uma emulsão é governado por quatro diferentes fenômenos: Coagulação, floculação, sedimentação e coalescência (ROSA, 2002).

A coagulação é uma série de reações químicas e operações mecânicas através das quais os coagulantes são aplicados. Três fenômenos ocorrem separadamente nas reações química na etapa de mistura: o primeiro compreende na neutralização da carga negativa das gotas de óleo pela carga eletro-positiva do coagulante (COUTO, 2003); o segundo, é o resultado da reação do coagulante com as impurezas coloidais de carga negativa; o terceiro, é a adsorção superficial das impurezas dos flocos resultantes dos dois primeiros fenômenos, melhorando e tornando mais rápida a sedimentação. Esta etapa envolve reações químicas, físico-químicas e iônicas (RADICH e PEREIRA, 2006).

A coalescência é um fenômeno no qual as gotas de óleo dispersas na emulsão tendem a se unir devido a forças de atração (*como de Van der Waals*) tornando-se gotas maiores e perdendo sua identidade. Na maioria dos casos, é uma etapa lenta do processo de rompimento de uma emulsão (COUTO, 2003).

A colisão entre as gotas pode levar a coalescência, fusão irreversível das gotas, e formação de grandes agregados até tornar-se novamente uma fase continua separada do meio dispersante por uma simples interface (ROSA 2002).

No caso de emulsões estabilizadas por forças eletrostáticas, os mecanismos de desestabilização podem ser avaliados a partir dos mesmos mecanismos que explicam a estabilidade. A coagulação pode ser explicada através do modelo físico da dupla camada elétrica. A adição de um eletrólito inorgânico reduz a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo as forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas, permitindo a aproximação das mesmas até que as forças de atração predominem (REGO, 2008).

O principal obstáculo a ser contornado durante o tratamento da água oleosa é o tamanho reduzido das gotas dispersas presentes no efluente. Nesta situação, a quebra completa da emulsão tende a ser dispendiosa e demorada. Consequentemente, a alternativa mais viável para que seja alcançada a efetiva remoção do óleo é o aumento do tamanho das gotículas e a posterior separação por meio do emprego de métodos físicos (decantação, centrifugação, ciclonação, filtração, flotação, etc.). O processo de agregação destas partículas é conhecido como floculação, que utiliza substâncias que têm afinidade por

ambas as fases, tendo, portanto importante contribuição na eficiência global da desestabilização de emulsões (MELO, 2002).

Outro meio de provocar a agregação das partículas é através de sais metálicos hidrolisáveis, como sulfatos de alumínio e de ferro. Os produtos da hidrólise dos coagulantes sofrem reações de polimerização, ligando-se uns aos outros para formar grandes moléculas, que transformarão em largas cadeias tridimensionais com extremos ativos. Estas cadeias com extremos ativos adsorvem os colóides formando massas esponjosas, os coágulos, que ao sedimentarem (ou flotarem, dependendo da densidade do meio contínuo) que também arrastam outras partículas pelo efeito de varredura (REGO, 2008).

A velocidade com que estes coagulantes formam as matrizes poliméricas tridimensionais é relativamente baixa e depende principalmente da temperatura e pH (REGO, 2008).

2.2 A Teoria da Dupla Camada

Usa-se o modelo da dupla camada para visualizar atmosfera iônica na redondeza do colóide carregado e explicar como atuam as forças elétricas de repulsão. É possível entender este modelo como uma sucessão de fases que acorrem ao redor de um único colóide negativo se os íons que neutralizam as cargas são equilibrados repentinamente.

O efeito do colóide no íon positivo (chamado contra-íon) na solução. Inicialmente, a atração do colóide negativo faz que alguns íons positivos formem uma camada adjacente rígida ao redor da superfície do colóide, esta camada de contra-íons é conhecida como a camada de Stern, conforme mostrado na Figura 2.1.

Outros íons positivos adicionais são ainda atraídos colóide negativo, mas estes são rejeitados pela camada de Stern, assim como também outros íons positivos que tentam acercar o colóide.

Por outro lado, na camada difusa há uma deficiência de íons negativos, chamados co-íons de mesma carga que o colóide. Sua concentração é aumentada gradualmente ao

mover-se para longe do colóide, enquanto as forças repelentes do colóide são compensadas pelos íons positivos, até alcançar novamente o equilíbrio.

A camada difusa pode ser visualizada como uma atmosfera carregada que cerca o colóide. A qualquer distância da superfície, a densidade de carga é semelhante à diferença de concentração entre íons positivos e íons negativos. A densidade de carga é muito maior perto do colóide e diminui gradualmente para zero quando as concentrações de íons positivos e negativos se assemelham um ao outro.

Os contra-íons da camada de Stern e da camada difusa são os que junto serão chamados de dupla camada. A densidade desta dupla camada depende do tipo e concentração dos íons na solução. A camada de Stern é considerada como fixada rigidamente ao colóide, enquanto que a camada difusa não o é.

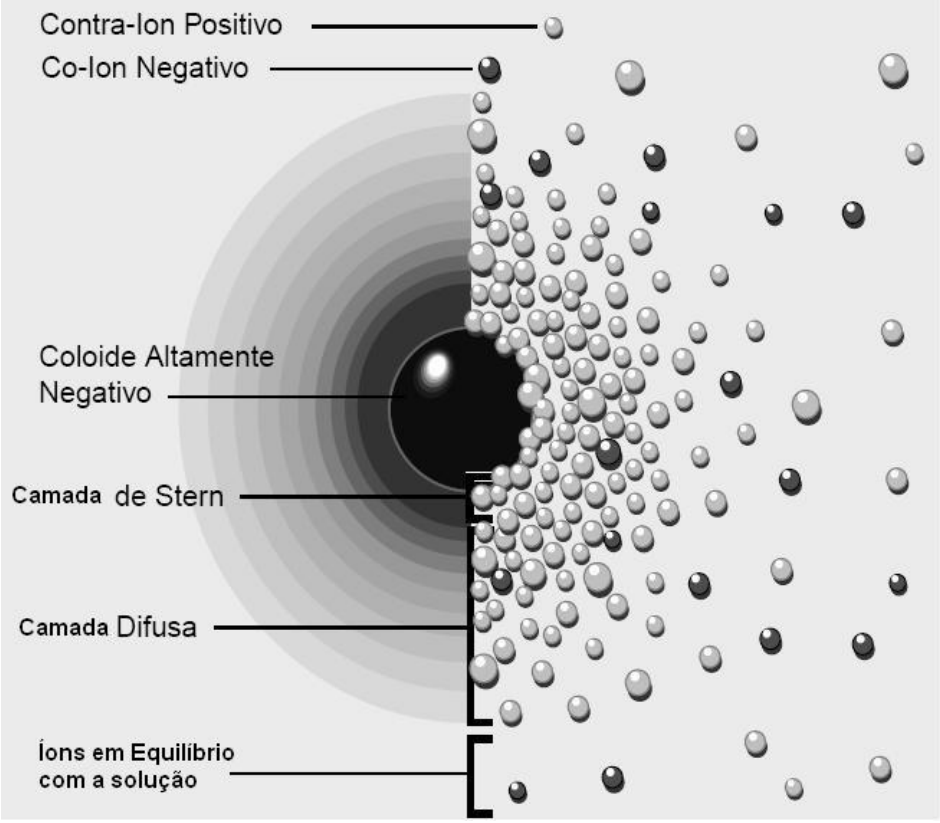


Figura 2.1 - Representação de uma única partícula de colóide.

Há diversas origens desta carga superficial dependendo da natureza da partícula e do meio em sua volta. Os mecanismos mais importantes são:

- Ionização de grupos superficiais: A dissociação de quaisquer grupos ácidos sobre uma partícula poderá fornecer uma superfície com carga negativa. A dissociação de quaisquer grupos básicos sobre uma partícula poderá fornecer uma superfície com carga positiva. A magnitude da carga superficial depende da força ácida ou básica dos grupos superficiais e do pH da solução.

- Adsorção de espécies com carga: Os íons do surfactante podem ser adsorvidos sobre a superfície de uma partícula. Os surfactantes catiônicos poderão gerar superfícies com carga positiva e os surfactantes aniônicos poderão gerar superfícies com carga negativa.

Podemos dizer então que a dupla camada é formada para poder neutralizar a carga do colóide que, por sua vez, causa um potencial eletrocinético entre a superfície do colóide e qualquer ponto na massa líquida da suspensão.

2.2.1 O Potencial Zeta

Um ponto de interesse particular é o potencial onde se unem a camada difusa e camada de *Stern*. Este potencial é conhecido como potencial zeta que é pode ser medido de um modo muito simples, enquanto a carga da superfície e seu potencial não podem ser medidos.

Imaginando uma partícula em suspensão com um potencial Zeta negativo. Se for adicionado álcali à suspensão então a partícula terá tendência a adquirir mais carga negativa.

Se for adicionado ácido a esta suspensão poderá ser alcançado o ponto em que a carga poderá ser neutralizada. Uma maior adição de ácido pode gerar uma carga positiva na partícula de maneira geral, a curva de potencial Zeta versus pH será positiva a baixos valores de pH e menor ou negativo para valores de pH alto.

Poderá haver um ponto em que a curva passa através do potencial zero. Este ponto é chamado “ponto isoelétrico” sendo muito importante sob o ponto de vista prático. No caso de sistemas coloidais, este ponto seria o de maior instabilidade do sistema.

2.3 A Floculação

O processo de floculação consiste basicamente na aglomeração de partículas. No processo de flotação, a floculação da emulsão é precedida para possibilitar a formação de flocos estáveis, cujo tamanho, densidade e características superficiais sejam tais que os aglomerados e as bolhas de ar tenham estabilidade e tendência de ascender (COUTO 2003).

O processo de floculação de dispersões, entre elas as emulsões óleo-água, ocorre devido à ação de um agente floculante de natureza inorgânica ou polimérica. A compreensão dos mecanismos com que a floculação ocorre é de grande valia para escolha do agente floculante ideal para um determinado efluente (MELO, 2002).

Em emulsões estabilizadas pelo mecanismo eletrostático, a floculação via adição de eletrólitos inorgânicos ocorre devido à presença de íons com carga contrária à superfície das partículas coloidais (inclusive as gotículas de óleo). Isto gera como consequência a redução da dupla camada elétrica com posterior decréscimo da energia de repulsão, facilitando a agregação das gotículas (REGO, 2008).

Na floculação por neutralização de cargas, o uso de eletrólitos promove a neutralização de cargas por afinidade destes com íons da solução, como H^+ e OH^-, determinantes de potencial em vários sistemas de interesse. Dessa maneira, a variação de pH nestes sistemas implica na variação do potencial zeta de valores positivos até negativos, passando por um ponto zero de cargas onde a floculação ocorre com mais facilidade (COUTO 2003).

2.4 Tratamentos Utilizados na Remoção de Óleos e Graxas na Indústria

Existem inúmeras técnicas utilizadas para separação óleo/água, entretanto o método de tratamento adequado é função das características do efluente, como, concentração de óleo, distribuição do tamanho de gota, sólidos suspensos, etc (REGO, 2008).

As principais técnicas para tratamento de águas oleosas podem ser divididas em:
I) Tratamento convencional gravimétrico (separadores gravitacionais)
II) Tratamento por processo de flotação
III) Tratamento por processos alternativos

2.4.1 Tratamento convencional Gravimétrico

O tratamento convencional gravimétrico é frequentemente aplicado na separação dos óleos livre e disperso da água. Os separadores gravitacionais mais comumente aplicados são: API (*American Petroleum Institute*), PPI (*Parallel Plate Intercepor*) e CPI (*Corrugated Plate Interceptor*), os quais diferem entre si pela existência ou não de placas paralelas para promover a coalescência das gotículas maiores. As água oleosas descartadas por estes equipamentos normalmente possuem gotas de óleo menores que 30 μm de diâmetro e concentração abaixo de 200 mg/L (REGO, 2008). A Figura 2.2 ilustra o processo gravimétrico de separação do óleo.

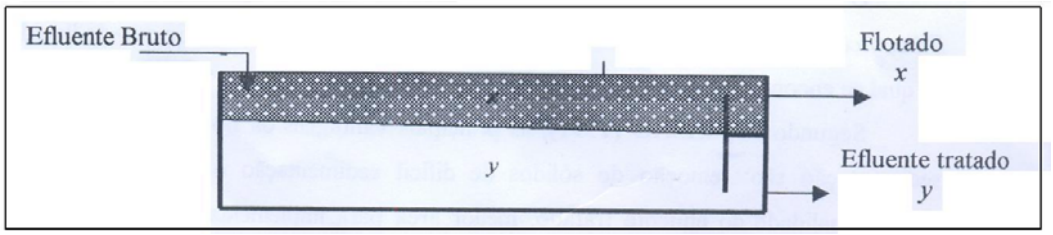


Figura 2.2 - Processo Gravimétrico Convencional de Separação de óleo
Fonte: Ferreira (2003)

2.4.2 Tratamento por processo de flotação

Normalmente, é utilizada a técnica de flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulante e/ou polímeros floculantes. As etapas de colisão e adesão são mais eficientes na medida em que diminui o tamanho das bolhas e aumenta o tamanho das gotas de óleo e a concentração de ar (ROSA, 2002).

Os principais parâmetros que governam a agregação são o gradiente de velocidade aplicado e o tempo de agitação. Estes dois parâmetros influenciam na freqüência de colisão e quebra entre os coágulos ou flocos, dando a forma, estrutura e dimensão final dos flocos (ROSA, 2002).

2.4.3 Tratamento por processos alternativos

São técnicas de tratamento com a implementação de novos métodos de geração de bolha. Entre os sistemas de geração de bolha que vêm sendo aplicados ou vêm surgindo como alternativas potencialmente viáveis para o tratamento de água oleosas (REGO, 2008), têm-se:

- Passagem forçada de um líquido por constrição tipo Venturi ou orifício com auto-aspiração de gás (processo *Nozzles; Jameson*);
- Passagem forçada de misturas ar-líquido por constrições, orifícios, elementos cisalhantes e misturadores estáticos (processo Microcel; Floculação-Flotação FF);
- Passagem forçada de ar por tubos porosos (processo *Air Sparged Hydrocyclone* – ASH; *Bubble Accelerated Flotation* - BAF).

2.5 O Processo de Flotação

O processo de flotação será melhor detalhado por ser um dos processos objeto deste estudo.

O processo de flotação consiste das seguintes etapas: geração de bolhas de gás (normalmente ar) no interior do efluente, colisão entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água; adesão das gotas de óleo nas bolhas de gás; e ascensão dos agregados gotas/bolhas até a superfície, onde o óleo é removido. Neste contexto, destacam-se dois processos clássicos: a flotação por ar induzido (FAI) e a flotação por ar dissolvido (FAD) (REGO, 2008).

Contudo, como a densidade do gás é muito menor do que a densidade do óleo é de se esperar que as bolhas ascendam com uma velocidade maior que as gotas de óleo, possibilitando o contato bolha-gota (DE OLIVEIRA, 1995).

A eficiência da flotação diminui rapidamente à medida que o potencial zeta das partículas é aumentado acima de um determinado valor e é máxima quando o potencial é nulo, assim sendo pode-se relacionar à eficiência da flotação ao processo de coagulação das partículas (DE OLIVEIRA, 1995).

Quando se trata dos processos de FAD, a geração de bolhas é feita por saturação do efluente com ar em tanques a pressões superiores à atmosférica, seguido de uma descompressão súbita numa válvula tipo agulha (COUTO, 2003).

2.5.1 Flotação por ar induzido (FAI)

A flotação por ar induzido consiste basicamente em introduzir ar na massa líquida através de dispositivos capazes de produzir bolhas relativamente pequenas como, por exemplo, placas porosas, sistemas de injeção em que o ar sofre ação cisalhante de impelidores rotativos na saída dos tubos de aplicação (Figura 2.3), ou ainda em sistemas em que o ar é disperso em água e em seguida injetado na câmara de flotação através de bicos especiais. As bolhas geradas geralmente tem diâmetros inferiores a 10 mm e em alguns casos pode-se obter bolhas de diâmetro entre 0,1 e 1 mm (COUTO, 2003).

Este sistema apresenta menor eficiência, em relação ao sistema de ar dissolvido, devido ao maior tamanho de bolha (FERREIRA, 2003) e a turbulência gerada na injeção de ar provocando uma maior emulsão do óleo na água.

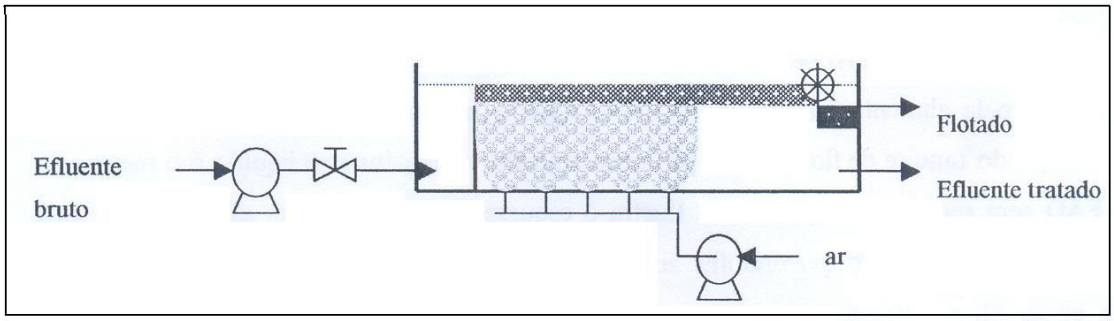


Figura 2.3 - Desenho esquemático da flotação por ar induzido

Fonte: Ferreira (2003)

2.5.2 Flotação por ar dissolvido (FAD)

Na flotação por ar dissolvido (FAD), o efluente é armazenado em uma câmara onde é saturado com ar sob pressão. Em seguida, o efluente saturado passa por uma válvula antes de entrar no flotador, onde sofre descompressão súbita, provocando o surgimento de micro bolhas que promoverão o processo de flotação como é observado na Figura 2.4 (COUTO, 2003).

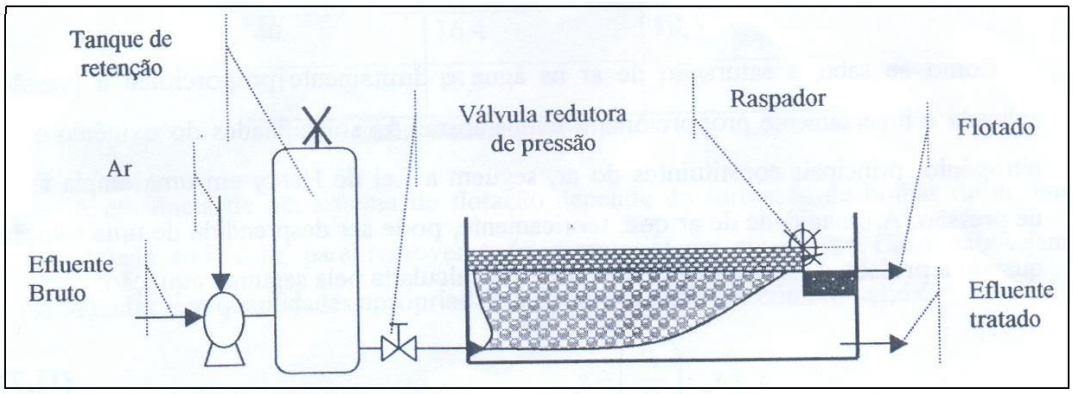


Figura 2.4 - Desenho esquemático da flotação por ar dissolvido.

Fonte: Ferreira (2003)

Como de conhecimento, o processo de FAD leva à geração de bolhas de ar com diâmetros bem menores que os gerados pelos processos de FAI. Este fato é de grande

interesse na flotação, visto que uma menor distribuição de diâmetro de bolha conduz a uma maior eficiência de colisão bolha-gota, melhorando a eficiência do processo de flotação (COUTO, 2003).

Estudos relatados em Couto (2003) comprovam a eficiência da flotação por ar dissolvido utilizando agentes floculantes como sulfato de alumínio. Estes estudos mostraram que a eficiência de remoção de óleo é função do pH e do tamanho da bolha, que por sua vez depende da pressão de saturação e da vazão de injeção de líquido no flotador.

2.6 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Uma alternativa às tecnologias convencionais já estabelecidas são os processos oxidativos avançados (POA). Estes processos baseiam-se na destruição química da matéria orgânica, sendo, portanto, uma solução para o problema da remoção dos poluentes não biodegradáveis presentes nas águas e nos solos (CAVALCANTE, 2005 e SASSANO, 2008).

A grande vantagem dos Processos Oxidativos Avançados reside no fato deles serem destrutivos, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, mas sim degradado através de uma seqüência de reações químicas de oxidação que pode ou não adicionar toxicidade ao efluente (ARAUJO, 2008).

O princípio básico dos POA é a produção do radical hidroxila, agente oxidante de elevado potencial de oxidação (2,80 V), o que concede certa similaridade a esses processos. O elevado potencial do radical hidroxila (•OH) justifica a eficácia dos POA do ponto de vista termodinâmico. A reatividade e a instabilidade desses radicais exigem que os mesmos sejam produzidos *in situ* (PIMENTEL, 2008).

O ataque do radical hidroxila à matéria orgânica pode ocorrer através de três mecanismos distintos (ARAUJO, 2008):

1) A reação entre o radical hidroxila e a matéria orgânica ocorre por abstração de hidrogênio a partir de ligações C-H, promovendo a formação de radicais R•;

2) Reação de transferência de elétrons, caracterizado principalmente pela conversão de radicais hidroxila a hidróxido (HO^-);

3) Por fim, uma outra possibilidade de mecanismo de ataque do radical HO• à matéria orgânica é a adição radicalar. Nesse caso, o radical hidroxila HO• se adiciona no sistema insaturado, que se transforma em radicais orgânicos, podendo reagir com outro radical HO• ou com outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia.

Os radicais hidroxila, podem ser gerados pela combinação de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2) na presença de catalisadores (íons de metais de transição ou fotocatalisadores) e/ou irradiação (ultravioleta (UV), ultrasom (US) ou feixe de elétrons (FE)). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (HUANG *et al.*, 1993).

2.6.1 A Biodegradabilidade e os Processos Oxidativos Avançados

O tratamento químico de efluentes por POA pode levar à total mineralização dos poluentes em CO_2 e, no caso de compostos halogenados, a íons haletos. (CAVALCANTE, 2005). No caso de efluentes com grau de poluição mais elevado ou complexo, a aplicação dos POA geralmente é realizada em combinação com um tratamento prévio ou posterior visando, em geral, apenas à transformação oxidativa dos componentes em substâncias biologicamente degradáveis (substâncias biodegradáveis) ou em substâncias mais facilmente elimináveis por processos físico-químicos convencionais, ou seja, uma oxidação parcial (ARAUJO, 2008).

Quando um composto orgânico ou um efluente é considerado biodegradável, entende-se que poderá ser oxidado por microrganismos ou outros mecanismos biológicos, o que resultará em mudanças nas características e propriedades químicas originais. (REUSCHENBACH *et al.*, 2003).

Os testes de biodegradabilidade são fundamentados na avaliação da remoção de compostos orgânicos, medidos através de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), da produção de CO_2 e da determinação da DBO.

Geralmente a recalcitrância de um efluente é medida através da relação DBO/DQO. Segundo Jordão e Pessoa (1995), a DBO é a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar biologicamente a matéria orgânica e a DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica que seja oxidável pelo permanganato ou dicromato. Pode-se dizer também que a DBO é a parcela biodegradável da matéria orgânica total, medida pela DQO

A dificuldade ou impossibilidade de degradação biológica de certas substâncias químicas na natureza associa-se ao termo recalcitrância. Como os microrganismos são os principais agentes dos processos de degradação e reciclagem de nutrientes, sua incapacidade de degradar ou transformar essas substâncias é o indício de sua recalcitrância ou persistência no ambiente. As substâncias podem oferecer dificuldade a biodegradação de diversos fatores (SILVA, 2002):

- Estrutura química complexa desprovida de grupos funcionais reativos;
- A molécula pode exercer uma ação tóxica sobre a microflora ou ainda inativar enzimas chaves do metabolismo celular;
- A molécula pode se complexar ou interagir com elementos ou compostos químicos tornando-se pouco acessível às enzimas extracelulares e a posterior metabolização.

Dentre vários Processos Oxidativos Avançados existentes descritos por Araújo (2008) e Sassano (2008), destacam-se o ozônio com radiação UV, o Reagente de Fenton combinado com ozônio, radiação UV e o Reagente de Fenton. Será detalhado somente o Processo Fenton, pois foi este o empregado neste estudo.

2.6.2 Processo Fenton

O grande poder oxidante da mistura entre H_2O_2 e sais ferrosos foi descoberto por H.J.H. Fenton em 1894 na oxidação do ácido málico. Entretanto, o uso do chamado reagente de Fenton para oxidar matéria orgânica tóxica começou apenas nos anos 60 (HUANG et al.1993).

O mecanismo geral que envolve o processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores, para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir radicais hidroxila (ARAUJO, 2008).

A tecnologia do reagente de Fenton oferece algumas vantagens e desvantagens, como pode ser observado na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Vantagens e Desvantagens do Processo Fenton.

Vantagens	Desvantagens
Abundância do ferro na natureza.	Separação de sólidos no final do tratamento e posterior destinação
Peróxido de hidrogênio é seguro no ponto de vista ambiental por se decompor em água e oxigênio.	Existe uma demanda química de oxigênio (DQO) associada ao residual de peróxido de hidrogênio que não reage.
Processo eficiente para uma grande variedade de substâncias	Necessidade de acidificação antes do processo
Geração de produtos secundários nocivos é menor que a de outros POA	Consumo de álcali para a precipitação do ferro após a reação
Recuperação do ferro por processo eletrolítico ou por acidificação do lodo	
Operação mais simples e de menor custo que outros POAs	

Fonte: CAVALCANTE (2005) e SASSANO (2008)

2.6.2.1 As Reações do Processo Fenton

O reagente de Fenton é a mistura de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos que gera radicais hidroxila segundo a reação (CAVALCANTE, 2005):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{K1} Fe^{3+} + HO\bullet + HO^- \quad (1)$$

K1 = 76 L/mols

Os íons ferrosos também podem capturar os radicais hidroxila:

$$Fe^{2+} + HO\bullet \xrightarrow{K2} Fe^{3+} + HO^{-} \quad (2)$$

K2 = 3,2 x 10^8 L/mols

Os íons férricos podem decompor o peróxido de hidrogênio originando o radical hidroperoxila e gerando íons ferrosos, esta reação é conhecida como *Fenton-Like*:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \xrightarrow{K3} Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^{+} \quad (3)$$

K3 = 0,01 L/mol*s

Outro caminho para a regeneração dos íons ferrosos, que ocorre bem mais rápida, é a reação do radical hidroperoxila com os íons férricos:

$$Fe^{3+} + HO_2\bullet \xrightarrow{K4} Fe^{2+} + O_2 + H^{+} \quad (4)$$

K4 = 1,2 x 10^6 L/mols

Observamos que a cinética de redução do Fe^{3+} (reação 3) é muito mais lenta que a de oxidação do Fe^{2+} (reação 1 ou 2), portanto predomina a presença de íons férrico no sistema Fenton (ARAUJO, 2008).

Os compostos orgânicos (RH) são atacados pelos radicais hidroxila pela seguinte reação:

$$RH + HO\bullet \xrightarrow{K5} \text{Produtos} \quad (5)$$

K5 = 10^7 a 10^{10} L/mols

Outra reação paralela é a do peróxido de hidrogênio, que pode agir diretamente sobre a matéria orgânica:

$$RH + H_2O_2 \xrightarrow{K6} \text{Produtos} \quad (6)$$

A reação de Fenton pode ser encerrada também por complexos estáveis formados pelos íons férricos e a matéria orgânica.

$$Fe^{3+} + RCO_2^- \xrightarrow{K7} Fe^{3+}(RCO_2)^{2+} \quad (7)$$

O mecanismo da reação de Fenton envolve ainda a formação de complexos hidroxo férrico, através das reações entre os íons férrico gerados nas reações redox com os íons hidróxidos presentes na solução (reações 8 e 9). Esses complexos são gerados de acordo com a faixa de pH (reação 8 na faixa de 1 a 2; reação 9 na faixa de 3 a 4; e formação de $Fe(OH)_3$ em pH maior que 5) e agem interrompendo a reação de Fenton (ARAUJO, 2008).

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \quad (8)$$

$$[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_3O^+ \quad (9)$$

Na reação de Fenton existem duas fases: A fase inicial (F_1) é altamente ativa e curta. No seu decorrer, a maior parte do poluente é oxidada e seus intermediários são gerados. Em contrapartida, a fase subsequente (F_2) é caracterizada por uma brusca queda na taxa de degradação e, como resultado, contribui muito pouco para a degradação total. F_1 é diretamente atribuída à reação de Fenton (reação 1), ou seja, produção de radicais hidroxila e consumo de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Na fase F_2 ocorre predominantemente a reação de *Fenton-like* (reação 3), uma vez que o íons férricos prevaleçam no sistema e radicais hidroperoxila pode degradar poluentes , porém com uma menor taxa. (reação 3) (CAVALCANTE, 2005).

2.6.2.2 Variáveis que influenciam no Processo Fenton

A reação de Fenton depende, essencialmente, de três variáveis: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de Fe^{2+} (ou Fe^{3+}). A otimização dessas variáveis é fundamental para o bom desempenho do processo (ARAUJO, 2008). A seguir, será feita uma breve descrição do efeito destas variáveis.

2.6.2.2.1 ***Concentração de peróxido de hidrogênio***

Um estudo realizado por Know (1999) com degradação de p-clorofenol utilizando reagente de Fenton mostrou que independente da concentração inicial de íons ferrosos, ao utilizar uma mesma concentração de peróxido de hidrogênio, a decomposição do poluente cessava sempre num mesmo nível, comprovando o que diz Cavalcante (2005) que a extensão da oxidação é determinada pela quantidade de H_2O_2 no sistema.

A porcentagem de degradação do poluente é proporcional a dosagem de peróxido de hidrogênio, mas em alguns casos, acima de determinados valores o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio não causa aumento significativo na eficiência de degradação e pode, inclusive, provocar redução na eficiência do processo, pois aumenta a possibilidade de haver reações paralelas (CAVALCANTE, 2005).

Consegue-se obter um aumento da taxa de mineralização (em torno de 12 vezes) quando o peróxido de hidrogênio não é totalmente adicionado no início da reação. A lenta adição de H_2O_2 ao sistema com excesso de ferro fornece condições que minimizam a captura do radical hidroxila pelas reações 2, 10 e 11 (CAVALCANTE, 2005):

$$HO\bullet + HO_2\bullet \xrightarrow{K10} O_2 + H_2O \qquad (10)$$

$$H_2O_2 + HO\bullet \xrightarrow{K11} HO_2\bullet + H_2O \qquad (11)$$

Quando o peróxido está em excesso, ocorre um favorecimento da reação (11), que se caracteriza pelo seqüestro de radicais HO• pelo H_2O_2, produzindo o radical hidroperoxila (HO_2•), que possui um potencial de oxidação menor que o radical HO• (ARAUJO, 2008).

LIN et al. (1999) mediram a concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do processo Fenton e verificaram que quando a curva de [H_2O_2] residual x tempo começa a estabilizar, significa que, apesar de ainda existir H_2O_2 no meio, a reação pode ser considerada finalizada. Tal fato é atribuído à inexistência de ferro livre no sistema. Assim, não há consumo de H_2O_2 e, consequentemente, não ocorre produção de radicais hidroxila.

2.6.2.2.2 Concentração de íons ferrosos

Normalmente, a taxa de degradação cresce com o aumento da concentração de íons ferrosos apesar deste aumento ser, na maioria das vezes, marginal acima de certas concentrações (CAVALCANTE, 2005).

Quando a concentração de Fe^{2+} é aumentada, a remoção de DQO não segue na mesma proporção e por fim causa a captura de radicais hidroxila (reação 2) (CAVALCANTE, 2005).

Os íons férricos, quando em solução aquosa, formam prontamente complexos com substâncias orgânicas (reação 7), tornando-se indisponíveis para reagirem com o H_2O_2, e, assim, provocam o fim da reação de Fenton (CAVALCANTE, 2005).

2.6.2.2.3 Relação Fe/H_2O_2

A dosagem de peróxido de hidrogênio é importante para que se obtenha uma melhor eficiência de degradação, enquanto que a concentração de ferro tem a sua contribuição na cinética da reação. Todavia, o excesso de qualquer um destes reagentes pode causar efeitos negativos sobre a eficiência do processo Fenton, uma vez que tanto o H_2O_2 quanto o Fe^{2+} podem capturar radicais hidroxila. A utilização de relações estequiométricas ótimas para tratar um determinado efluente, então, pode reduzir a importância de equações de captura do radical hidroxila (CAVALCANTE, 2005). Entretanto, o que tem se verificado é a não existência de uma regra para os efluentes, principalmente os mais complexos. Na maioria dos casos, tem-se que investigar, caso a caso.

Segundo a literatura, a razão molar ótima H_2O_2/Fe^{2+} recomendada para o tratamento Fenton é de 10 a 40. Na Tabela 2.2 estão apresentadas as razões H_2O_2/Fe^{2+} e H_2O_2/poluente usadas para o tratamento de algumas substâncias com reagente de Fenton. Como se pode observar, não há relações estequiométricas universais para a reação de Fenton.

Tabela 2.2 - Relações Estequiométricas Molares no Processo Fenton.

Poluente	H_2O_2 / Poluente	H_2O_2/Fe^{2+}
Nitrofenóis	5 – 10	10 – 20
Corantes	9 – 14	17 – 33
Efluente de Fábrica de Resina	2,2*	0,026

* Relação Mássica
Fonte: Baseado em CAVALCANTE (2005)

Uma faixa típica também utilizada de relação H_2O_2/Fe^{2+} varia de 5:1 a 25:1 em massa, entretanto, deve-se salientar que a definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente (ARAUJO, 2008).

2.6.2.2.4 Variação do pH

Na maior parte dos experimentos descritos na literatura, o pH do sistema afeta significativamente a degradação de poluentes quando estes são tratados pelo processo Fenton. Apesar da grande diversidade de substâncias testadas, na maioria dos estudos realizados, o pH considerado ótimo encontra-se entre 2 e 4 (CAVALCANTE, 2005).

Sendo o processo Fenton catalisado por íons Fe^{2+}/Fe^{3+} e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio acaba exercendo importante papel na velocidade de degradação de compostos orgânicos, pois os íons ferro começam a precipitar, na forma de hidróxidos, a partir dos valores de pH 4-5 (SASSANO, 2008).

O pH ótimo da reação de Fenton situa-se em torno de 3,0. Como mostra a Figura 2.5, neste intervalo, a espécie de Fe^{3+} dominante em solução aquosa é $FeOH^{2+}$

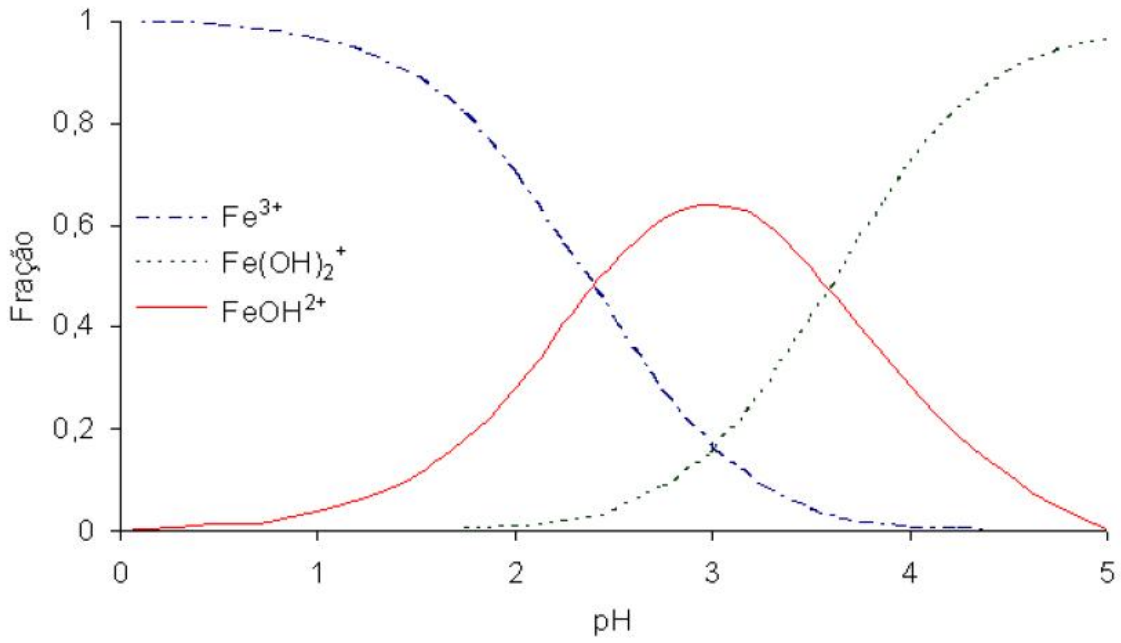


Figura 2.5 - Distribuição das espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa em função do pH
Fonte: (SASSANO, 2008)

Inúmeras são as razões que levam o processo Fenton a ter eficiência mais alta numa estreita faixa de pH ácido, dentre as quais pode-se citar (CAVALCANTE, 2005):

- A presença de H^+ no meio reacional favorece a reação de Fenton (reação 1), uma vez que desloca o equilíbrio para a geração de HO^- e, consequentemente, de radical hidroxila.

- O peróxido de hidrogênio, em pH<2, pode ficar estável ao solvatar um próton, formando o íon oxônio ($H_3O_2^+$) (CAVALCANTE, 2005). Além disso, ocorre a formação de $[Fe^{2+}(H_2O)]^{2+}$, que reage mais lentamente com peróxido de hidrogênio, produzindo uma menor quantidade de radicais hidroxila e reduzindo a eficiência de degradação (ARAUJO, 2008).

- Em pH>4, a eficiência de remoção de DQO por oxidação decresce rapidamente pela decomposição do peróxido de hidrogênio (que é mais estável na faixa de pH de 3-4) (CAVALCANTE, 2005). Também ocorre formação de complexos de ferro com a matéria orgânica e devido à precipitação de hidróxidos de ferro (ARAUJO, 2008).

- Em pH>5, não só ocorre desestabilização do H_2O_2, mas também há desativação do catalisador ferroso através da formação de complexos de hidróxido férrico.

- Sabe-se que o potencial de oxidação de radicais hidroxila diminui com um aumento no pH. Em meio ácido têm-se E_H^0 = 2,80 V e em meio básico têm-se E_H^{14} = 1,95V (ARAUJO, 2008).

- Em pH, alcalino ocorre depleção do peróxido de hidrogênio, como mostrado na reação 12. Em elevados níveis de pH, o decaimento da [H_2O_2] pode chegar a 100% (CHU et al., 2004).

$$2H_2O_{2\,(l)} \longrightarrow H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)} \qquad (12)$$

- O pH pode, ainda, gerar impacto sobre a degradação dos poluentes se sua alteração influenciar a estrutura de espécies orgânicas e/ou inorgânicas presentes no meio reacional, tornado-as capazes de estabilizar ou promover, por complexação, a autooxidação dos íons ferrosos.

Quando o pH encontra-se na faixa entre 0 e 4, o mesmo não exerce nenhum efeito sobre a constante de velocidade da reação de Fenton (reação 1) (CAVALCANTE, 2005).

2.6.2.2.5 ***Influência da Agitação***

O radical hidroxila é geralmente conhecido por reagir com os compostos orgânicos através de um mecanismo controlado pela difusão. Assim, a agitação pode aumentar a taxa de reação do radical hidroxila e acelerar a destruição dos poluentes (CAVALCANTE, 2005).

2.7 Carvão Ativado

2.7.1 Histórico

No antigo Egito, 1600 a.C., o carvão ativado era utilizado na purificação de óleos e para aplicações medicinais. No Japão, foi encontrado num velho santuário, construído no século XIII, um poço para água subterrânea equipado com um filtro de carvão vegetal no fundo (DA SILVA, 2005).

Apesar da capacidade de purificação do carvão ativado ser conhecida a milhares de anos atrás, a primeira aplicação comercial é registrada no final do século XVIII (1773) na Suécia, quando foi observada a adsorção de gases por carbono ativado. A adsorção de gases tóxicos por carvão ativo foi utilizada também durante a primeira guerra mundial, na confecção de máscaras para proteção (ORTIZ, 2000 e DA SILVA, 2005).

O primeiro registro do uso de carvão ativado para fins de tratamento de água é datado de 1910, com a instalação de um filtro de carvão ativado (a base de lignita) para remoção de subprodutos do cloro na água do município de Reading na Inglaterra e desde 1960, países como Alemanha, Holanda, Dinamarca, Inglaterra e Estados Unidos tem utilizado a filtração em carvão ativado granular em suas instalações de tratamento de água municipais (DA SILVA, 2005).

2.7.2 O Carvão Ativado

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados, esses materiais podem se originar de várias matérias-primas, tais como: madeira, casca de coco, sementes, coque, turfa, lignita, petróleo, plástico, pneus, caroços e cascas de oliva, cereja, damasco, pêssego, azeitonas e ossos de animais (DA SILVA, 2005 e VALENCIA, 2007).

O carvão ativado em seu sentido mais amplo inclui um vasta gama de substâncias amorfas de materiais de carbono que apresentam um elevado grau de porosidade e uma elevada área superficial. Eles são obtidos pela pirólise (completa ou parcial) de uma

variedade de substâncias que contem carbono em sua composição básica (BANSAL e GOYAL, 1937).

A fabricação do carvão ativado envolve dois processos principais: a carbonização da matéria-prima, que consiste no tratamento térmico do material em atmosfera inerte a elevada temperatura e a ativação desse produto em atmosfera redutora que é de grande importância na preparação do carvão ativado com relação a sua estrutura porosa (DA SILVA, 2005).

Devido às suas propriedades adsortivas, os carvões ativados são utilizados para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, declorificar, remover ou modificar sabor e concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

Para ser comercialmente importante, um adsorvente deve possuir uma série de características, tais como: número de iodo superior de 600 m^2/g (ABNT, 1991), seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e principalmente baixo custo (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

2.7.3 Produção de Carvão Ativado

O carvão ativado está disponível em duas diferentes formas: pó e granular. O tamanho das partículas também tem seu efeito na capacidade de adsorção do carvão, partículas menores de carvão ativado granular demonstraram ser mais eficientes (DA SILVA, 2005).

Este tipo de material pode apresentar-se sob a forma pulverizada, apropriada para processos em fase líquida, ou granulada, utilizada para processos em fase gasosa (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

Com o uso do carvão em pó (CAP) é necessário preparar adequadamente uma suspensão, que é adicionada, geralmente, na água bruta ou pré-oxidada, enquanto no uso do carvão ativado granular (CAG), têm-se colunas (filtros), após a filtração em ETAs

(Estação de Tratamento de Afluentes) que tratam água superficial. O CAG é caracterizado por pequenos poros e grande superfície interna, enquanto o CAP está associado a grandes poros e menor superfície interna (VALENCIA, 2007).

A principal diferença do carvão ativado em pó para o carvão ativado granular é o tamanho das partículas do material. O CAP possui partículas com no máximo 100μm de tamanho (Snoeyink, 1990). Normalmente, 65 a 95% do carvão ativado em pó disponível comercialmente passa na peneira 325 de abertura referente a 44μm (DA SILVA, 2005).

Como dito anteriormente, carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor (CLAUDINO, 2003).

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473 ºC. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H_2, CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior e obter o carvão com o qual o vapor irá reagir para aumentar o volume de poros (CLAUDINO, 2003 e DA SILVA, 2005).

A ativação, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando ao aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão (CLAUDINO, 2003).

O processo de ativação pode ser físico ou químico. Na ativação física utiliza-se a propriedade oxidante de gases como o vapor d'água a temperaturas maiores que 800 ºC, CO_2 ou uma mistura destes gases na desobstrução dos poros preenchidos com "piche" (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização a temperaturas superiores a 473 ºC. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (CLAUDINO, 2003).

As vantagens da ativação química sobre a ativação física estão no baixo custo de energia, já que o processo químico requer temperatura mais baixa que o físico (entre 500 ºC e 800 ºC) e o alto rendimento do produto final. A vantagem da ativação física sobre a química é que não traz tanta degradação ao meio ambiente, pois os subprodutos da ativação física são gases como CO_2 e CO em baixos teores (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

2.7.4 Propriedades Físico-Químicas do Carvão ativado

A composição de elementos de um carvão ativado típico é de cerca de 88% C, 0,5% H, 0,5% N, 1% S, e 6 a 7%, que representa inorgânicos constituintes cinzas. Entretanto o oxigênio do carvão ativado pode variar entre 1 e 20%, dependendo da fonte de matéria-prima da preparação (BANSAL e GOYAL, 1937).

A característica incomparável do carvão é a grande superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos bem como o tamanho e a forma dos poros que também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular o que vai influenciar diretamente a aplicação industrial dos materiais carbonosos (VALENCIA, 2007). As principais propriedades do carvão ativado são listadas a seguir:

2.7.4.1 Área Superficial

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). O grupo do oxigênio é o mais importante fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons e exercem um papel significativo na quimissorção do oxigênio. Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas (durante a ativação) na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimissorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície (CLAUDINO, 2003).

Na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão (CLAUDINO, 2003).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física - que será vista mais adiante – é uma função da polaridade da superfície do sólido e da adsortividade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico (VALENCIA, 2007).

O carvão ativado é considerado um trocador iônico natural sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão (VALENCIA, 2007).

2.7.4.2 Porosidade

As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material (CLAUDINO, 2003).

A porosidade do carvão ativado é regida pelo grau de desordem destas camadas formadas por átomos de carbonos ordenados em hexágonos e principalmente pelos espaços ou interstícios (poros) abertos durante o rearranjo ocorrido na pirólise do material de partida do carvão durante o processo de pirólise (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

A porosidade é convencionalmente classificada de acordo com seu diâmetro médio.

A Tabela 2.3 mostra a classificação dos poros segundo IUPAC.

Tabela 2.3 - Classificação dos poros segundo a IUPAC

Tipo de Poro	Diâmetro médio (δ)	Função Principal
Microporos	$\delta < 2$ nm	Contribui para a maior parte da área superficial e proporciona alta adsorção para pequenas moléculas como gases e solventes comuns
Mesoporos	2 nm $< \delta <$ 50 nm	Importantes para adsorção de moléculas grandes tais como corantes. Fazem parte da superfície de carvões impregnados com produtos químicos
Macroporos	$\delta > 50$ nm	Servem como meio de transporte, sem importância para adsorção

Fonte: (DA SILVA, 2005)

A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação.

Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CLAUDINO, 2003).

A distribuição do tamanho dos poros apresenta grande importância na capacidade de adsorção das substâncias. Uma forma de caracterizar a distribuição dos poros no carvão é por meio da adsorção em fase líquida de alguns adsorvatos, por exemplo, o iodo – que indica a microporosidade do carvão – e o azul de metileno – que indica a mesoporosidade do carvão (DA SILVA, 2005).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CLAUDINO, 2003).

2.7.5 O Fenômeno de Adsorção

Quando duas fases imiscíveis são colocadas em contato, sendo elas compostas de adsorvato (substância acumulada, ou adsorvida, na interface) e adsorvente (sólido no qual a adsorção ocorre), a concentração do adsorvato numa fase tende a ser maior na interface do que no seu interior. Quando isso ocorre, com a conseqüente acumulação de uma substância sobre a superfície do adsorvente, está caracterizado o fenômeno da adsorção (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (MEZZARI, 2002).

Os modelos teóricos desenvolvidos para os processos de adsorção consideram que quando duas fases imiscíveis são postas em contato, a concentração da substância em uma das fases é maior na interface da outra que no seu interior. A tendência de aumento de concentração e acumulação de uma substância sobre a superfície de um sólido é característica do processo de adsorção (ORTIZ, 2000).

A moléculas do interior do sólido são submetidas à forças diferentes daqueles exercidas na superfície do sólido. Essas forças, só serão anuladas quando moléculas forem adsorvidas nesta superfície. Essas forças são relativamente fracas (Van der Waals), ocorrendo assim a adsorção física. Em contraste existe a adsorção caracterizada por ligações químicas entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido, originando compostos contendo átomos do adsorvente.

A diferença fundamental entre a adsorção física e química está nas força que causam a ligação adsortiva. Na quimiossorção, o adsorvato se liga a superfície do adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam em estados liquido, sólido e gasoso (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

A reação 13 representa a reação química de adsorção de moléculas pelo material adsorvente (DA SILVA, 2005).

$$A + B \rightleftharpoons A.B \qquad (13)$$

Em que, A é o adsorvato, o adsorvente é B e A.B são os compostos adsorvidos.

Se a reação é reversível, como ocorrem com muitos compostos adsorvidos em carvão ativado, as moléculas continuam acumulando na superfície do carvão até que a taxa de reação direta (adsorção) seja igual a taxa de reação reversa (dessorção). No momento em que se estabelecem essas condições, o equilíbrio é alcançado e não ocorrerá acumulação futura. A dessorção pode ser causada pela alteração de outros compostos ou por uma diminuição na concentração do adsorvato no afluente (DA SILVA, 2005).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido (MEZZARI, 2002).

Na adsorção química, ou quimissorção, há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido (MEZZARI, 2002).

A adsorção física não apresenta nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas, assim sendo, esse tipo de adsorção têm caráter não - específico. Essa propriedade indica que o mesmo fenômeno pode ser observado para diferentes adsorvatos, sendo necessário apenas que apresente dipolo induzido. O que não ocorre com a adsorção química onde as espécies envolvidas sofrem alteração química sendo fundamental que o tipo das ligações envolvidas no adsorvato seja compatível com a estrutura do sólido envolvido (ORTIZ, 2000). A Tabela 2.4 mostra as principais diferenças entre a quimiossorção e a fisiosorção.

Tabela 2.4 - Diferença entre Quimiossorção e Fisiosorção na Adsorção em Carvão ativado

	Quimiossorção	**Fisiosorção**
Tipo de Força	Comparáveis a ligações químicas.	De *Van der Waals*
ΔH_{ads} (Calor de Adsorção)	~ 40-1000 KJ/mol	~ 10 – 40 KJ/mol
Cinética de ativação	Pode ser ativado. Pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.	Não ativado. Não há transferência de elétrons embora possa haver polarização do adsorvato
Número de camadas	Monocamada	Multicamada
Reatividade Química	Pode causar mudança de reatividade no adsorvato	Pequenas mudanças

Fonte: VALENCIA (2007)

Vários fatores afetam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. O aumento da temperatura nos processos de adsorção pode aumentar também a colisão entre as espécies, e

a quantidade de adsorvato que retorna para a solução. Estes efeitos podem diminuir a capacidade de adsorção e a eficiência total do processo de adsorção (ORTIZ, 2000 e MEZZARI, 2002).

A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente a adsorção é maior (MEZZARI, 2002).

Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso (MEZZARI, 2002). Substâncias inorgânicas tais como ferro, manganês e sais ou precipitados de cálcio podem interferir na adsorção, se eles se depositarem no adsorvente (DA SILVA, 2005).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo (MEZZARI, 2002).

A capacidade de um adsorvente para um soluto é controlada pelo equilíbrio de fase. Em sistemas simples pode-se traçar uma curva de concentração do soluto na fase sólida em função da concentração da fase fluída. Essas curvas dependentes da temperatura são denominadas de isotermas de adsorção (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie a ser adsorvida não é observada variação na concentração das espécies presentes em solução (ORTIZ, 2000).

O equilíbrio trata-se de uma condição limite para a qual tais sistemas tendem espontaneamente, mas que em processos industriais dificilmente é alcançada, muitas vezes por limitação de tempo. O desvio da condição de equilíbrio, por sua vez, é a força motriz responsável pela transferência de massa do adsorvato da fase contínua para a

fase descontínua, sendo a chave para o cálculo de taxas de adsorção e, portanto, para o projeto de unidades industriais (CORREA, 2006).

2.7.6 Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão a temperatura constante é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas (CLAUDINO, 2003).

Há relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (VALENCIA, 2007) e para se estimar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção (MEZZARI, 2002).

As isotermas de adsorção indicam (MEZZARI, 2002):

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Em geral os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados e apresentados por estas curvas. São de grande importância para o projeto de sistemas de adsorção uma vez que, em geral, os leitos de adsorção trabalham essencialmente a temperatura constante, enquanto a pressão e a quantidade de gases (ou concentração de líquidos) adsorvidos variam. Investigações termodinâmicas são necessárias para definir quais os adsorventes mais adequados e avaliar a sua capacidade de adsorção. Dados experimentais são geralmente descritos por modelos simples (CLAUDINO, 2003).

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que possa acumular ou possa ser retirada da superfície do mesmo. Uma maneira comum de descrever essa acumulação é expressar a quantidade de substância

adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (Ce) em solução (VALENCIA, 2007).

Há dezenas de milhares de registros na literatura de isotermas para diversos tipos de adsorventes e gases. Contudo, a maioria destas isotermas resulta da adsorção física. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido (CLAUDINO, 2003). As isotermas de adsorção são classificadas em cinco tipos como mostrado na Figura 2.6.

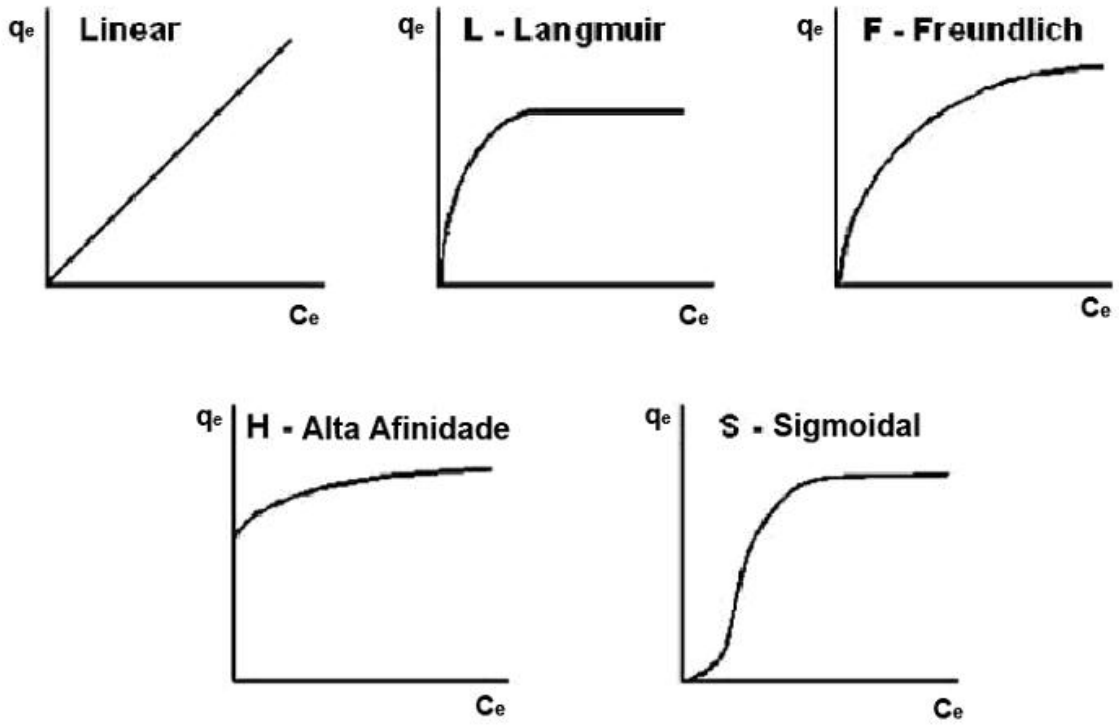


Figura 2.6 - Isotermas de Adsorção mais comuns a partir de soluções aquosas em contato com carvão ativado.

Fonte: (VALENCIA, 2007)

A Isoterma linear é uma característica de superfícies homogêneas e, por isso, menos comum na adsorção com carvão. O tipo de Langmuir (L) ocorre frequentemente, até quando as premissas da teoria de Langmuir (que será abordada mais adiante) não são satisfeitas. O tipo F, tipicamente para superfícies heterogêneas, é talvez o mais comum. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por um aumento inicial muito agudo, seguido de uma pseudo-plataforma. As isotermas Sigmoidaes são obtidas em superfícies homogêneas como carvão grafíticos (VALENCIA, 2007).

As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer-Emmett e Teller (BET) são as mais utilizadas no estudo da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. No caso da adsorção de soluções, as duas primeiras equações são as mais empregadas (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

2.7.6.1 As Isotermas de Freundlich, Langmuir e BET

Normalmente, a isoterma de adsorção é determinada para um único composto, mas também pode ser determinada para misturas heterogêneas de compostos usando um grupo de parâmetros tais como: carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio (DQO), halogênios orgânicos dissolvidos (HOD), absorvância UV e fluorescência como uma medida da concentração total de substâncias que estão presentes. A mistura é tratada com um único composto na equação da isoterma Os compostos variam amplamente em sua afinidade pelos adsorventes; a forma da isoterma dependerá da quantidade relativa de compostos na mistura. Os compostos com maior afinidade pelo adsorvente podem ser removidos com pequenas doses de carvão. Ao contrário, os compostos com pouca afinidade pelo adsorvente só podem ser removidos com grandes doses de carvão (DA SILVA, 2005).

A capacidade máxima de adsorção é proporcional à área superficial dos poros acessíveis ao adsorvato. Um volume relativamente grande de microporos geralmente corresponde a uma grande área superficial e uma grande capacidade de adsorção de moléculas pequenas, enquanto que um grande volume de macroporos está diretamente relacionado com a capacidade de adsorção de grandes moléculas. Um volume de poros em uma faixa intermediária (mesoporos) é considerado importante para o transporte rápido de adsorvatos para os poros pequenos (DA SILVA, 2005).

Como dito anteriormente, as equações de Freundlich e de Langmuir são os dois modelos mais usados para descrever o equilíbrio da adsorção em soluções. A primeira é mais adequada para sistemas sólido-líquido e a segunda é mais indicada para sistemas sólido-gás (CORREA, 2006). A seguir será visto com mais detalhes o significado de cada isoterma:

2.7.6.1.1 ***Isoterma de Freundlich***

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida (ORTIZ, 2000).

A isoterma de Freundlich é empírica e muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos (VALENCIA, 2007), além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada (MEZZARI, 2002 e CLAUDINO, 2003).

O modelo de Freundlich não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida ir até o infinito quando a concentração aumenta. É aplicada somente abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação) onde ocorre a condensação ou cristalização quando o fenômeno de adsorção não é mais significativo (MEZZARI, 2002).

O modelo da isoterma de Freundlich é representado pela Equação 2.1 e na forma linearizada pela Equação 2.2

$$q_e = K * C_e^{1/n}$$ Equação **2.1**

Ou na forma linearizada:

$$\log q_e = \frac{1}{n} * \log C_e + \log K$$ Equação 2.2

Em que q_e é expressa em unidade de massa de adsorvato/massa de adsorvente ou mols de adsorvato/massa de adsorvente, C_e é expresso em unidade de massa/volume ou mols/volume e, K e n são constantes experimentais. A constante K está relacionada principalmente com a capacidade de adsorção do adsorvato pelo adsorvente e 1/n é função da força de ligação da adsorção (DA SILVA, 2005).

A isoterma de Freundlich é utilizada para energias superficiais heterogêneas. (CLAUDINO, 2003) Um gráfico de log q_e versus log C_e deve ser linear. É também importante examinar o valor de 1/n, pois quanto menor ele for, maior será a afinidade de adsorção (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

Para a maioria dos carvões o valor de 1/n está entre 0,3 e 0,7. A adsorção de substâncias é considerada menos eficiente se n for menor do que 1,0 ou 1/n maior do que 1,0. A isoterma de adsorção de uma dada substância em um dado carvão pode ser usada para determinar a dose necessária para alcançar a concentração mínima desejada do soluto (DA SILVA, 2005).

Para valores de 1/n muito pequenos, a capacidade de adsorção independente de Ce e a isoterma de adsorção (relação entre q_e e Ce) se aproximam da horizontal, com q_e aproximadamente constante, de forma que a isoterma é denominada irreversível (VALENCIA, 2007).

2.7.6.1.2 ***Isoterma de Langmuir***

Uma isoterma simples com alguma base teórica e aplicável na adsorção em superfícies homogêneas com pouca interação entre as moléculas adsorvidas (soluto diluído) é a isoterma de Langmuir. A isoterma de Langmuir é caracterizada por uma aproximação monotônica a uma quantidade limite de adsorção, e que se presume corresponder à formação de uma monocamada, (comportamento esperado para a quimissorção) (MEZZARI, 2002).

A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada onde são feitas as seguintes hipóteses (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002):

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície chamados de “sítios de adsorção”;
- A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença, ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;

- A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde a monocamada;
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios vazios.

A isoterma de Langmuir é expressa pelas Equações 2.3 e sua forma linear expressa na Equação 2.4.

$$q_e = \frac{q_{\max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \qquad \text{Equação 2.3}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} * b * C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \qquad \text{Equação 2.4}$$

A constante q_{max} corresponde a concentração de uma camada única de recobrimento do adsorvente pelo adsorvato e representa o valor máximo de q_e, enquanto b é a constante relacionada a energia de adsorção (DA SILVA, 2005). Essa energia é recíproca da concentração na qual a meia saturação do adsorvente é alcançada (VALENCIA, 2007).

A equação de Langmuir muitas vezes não descreve os dados de adsorção tão precisamente quanto à equação de Freundlich. Os valores de q_{max} e b determinados experimentalmente muitas vezes não são constantes, possivelmente por causa da natureza heterogênea da superfície adsorvente (o modelo assume que o adsorvente apresenta uma superfície homogênea), interações entre moléculas adsorvidas (todas as interações foram negligenciadas no desenvolvimento do modelo) e outros fatores (DA SILVA, 2005).

A forma da isoterma é uma maneira de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (MEZZARI, 2002). Uma maneira de se prever é usando o fator de separação adimensional, R_L, definido pela Equação 2.5 e com o tipo de isoterma classificado na Tabela 2.5 (HALL et al., 1966), que possibilita avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_0} \qquad \text{Equação 2.5}$$

onde C_0 = concentração inicial da solução [$mg_{adsorbato}/L_{solução}$]

Tabela 2.5 - Tipo de Isoterma definido pelo fator de separação R_L

Fator de Separação R_L	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

O valor de R_L poderá ser calculado utilizando-se os valores obtidos de q_e, b e a Equação 4. O valor de R_L é um indicativo muito usado no modelo de Langmuir, seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, para valores de R_L entre 0 e 1, o processo de adsorção é considerado favorável (ORTIZ, 2000).

2.7.6.1.3 ***Isoterma de BET***

O termo BET é originário do sobrenome dos seus autores Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na teoria de Langmuir associada com o conceito de adsorção multimolecular ou monocamadas. A derivação admite que as forças que atuam na adsorção multimolecular sejam as mesmas que atuam na condensação dos vapores (ALBUQUERQUE JUNIOR, 2002).

As seguintes simplificações são consideradas (MEZZARI, 2002):

- A adsorção ocorre em multicamadas independentes e imóveis;
- Equilíbrio é alcançado para cada camada;
- Além da primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual a condensação.

A equação BET pode ser escrita como mostra a Equação 2.6

$$q_e = \frac{q_{\max} * b * C_{eq}}{\left(C_s - C_{eq}\right) * \left[1 + (b-1) * \frac{C_{eq}}{C_s}\right]} \qquad \text{Equação 2.6}$$

onde que q_e e q_{max} têm o mesmo significado que a de Langmuir, *b* está relacionado com a saturação em todas as camadas, C_{eq} é a concentração de equilíbrio no fluido e C_s é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

Capítulo 3) Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os procedimentos experimentais realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes Industriais (LabTare) da EQ/UFRJ.

3.1 Amostras usadas nos experimentos

As amostras de efluentes utilizadas neste trabalho foram as retiradas da corrente do separador água-óleo – que apresenta elevada concentração de óleo emulsionado e DQO – e da corrente que passa pela torre de *stripping* – com elevada DQO, ambas oriundas da unidade industrial de processamento de óleo de xisto. Estas correntes podem ser visualizadas na Figura 1.2, apresentada no capítulo 1 e sua caracterização é apresentada na Tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1 - Caracterização dos efluentes utilizados ao longo dos ensaios de remoção de óleos e graxas (corrente do separador água-óleo) e de remoção de DQO (mistura dos efluentes do separador água-óleo e da torre de *stripping*)

Corrente	pH	DQO (mg/L)	O&G (mg/L)	NH_3 (mg/L)	Sulfetos (mg/L)
Separador Água-Óleo	9,2	15550	346	101	17
Torre de *Stripping*	10,05	5089	21	1777	2

3.2 Descrição dos experimentos

Os ensaios realizados neste trabalho estão divididos em quatro etapas, onde na primeira e na segunda foi utilizada amostra de efluente do separador água óleo e na terceira e quarta a amostra utilizada, foi obtida pela mistura de 37 % (em volume) do efluente tratado após a segunda etapa (veremos adiante que esta segunda etapa consiste numa flotação por ar dissolvido) com 63 % (em volume) do efluente gerado na torre de *stripping*. Estas correntes foram caracterizadas através das metodologias contidas na Tabela 3.2 (como será visto adiante).

A primeira etapa, realizado em *Jar test* (Teste em jarros), visou levantar as melhores condições do processo de coagulação para posterior ensaio de flotação por ar dissovido (segunda etapa).

A segunda etapa, que consistiu do ensaio de flotação por ar dissolvido, visou avaliar as variáveis que influenciam na flotação e definir o melhor coagulante para a remoção de óleos e graxas.
A terceira etapa consistiu dos ensaios de reação de Fenton e de adsorção em carvão ativado, para determinar a melhor ordem da combinação destes processos na remoção da DQO da amostra de efluente. Finalmente na quarta etapa foram investigadas com mais detalhes as variáveis dos processos de Fenton e adsorção em carvão ativado na ordem de tratamento escolhida na terceira etapa.

Após as quatro etapas, foi avaliada a influência da temperatura nas melhores condições obtidas dos experimentos com reagente de Fenton. Também, foi avaliada a biodegradabilidade através da relação DBO/DQO antes e depois das reações de Fenton (na melhor condição a 28, 45 e 60ºC) da quarta etapa e após a adsorção em carvão ativado do ensaio que determinou o tempo de equilíbrio da adsorção de DQO (será visto adiante).

3.3 Ensaios de Coagulação e Floculação – Primeira etapa

Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados no aparelho de Jar test da marca Quimis, modelo "Q 305", conforme mostrado na Figura 3.1.

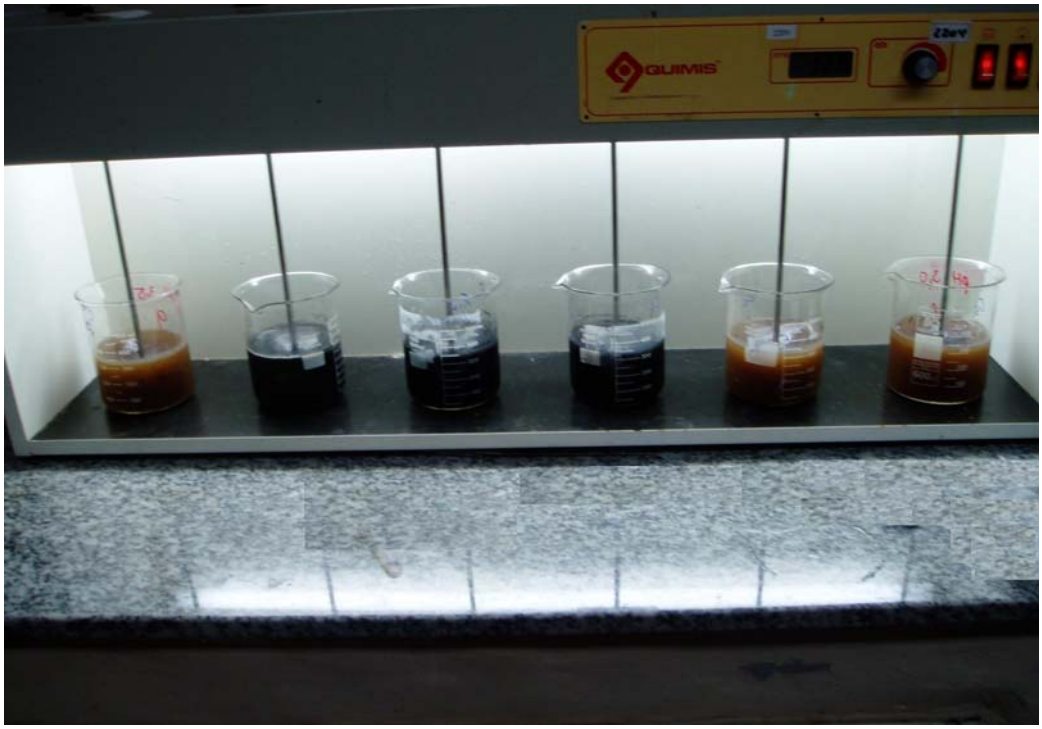


Figura 3.1 - Equipamento de *Jar Test* utilizado nos ensaios de coagulação e floculação para a desestabilização da emulsão

Esta etapa foi necessária, pois o óleo que sai do separador água-óleo está na forma de emulsão e o objetivo desta coagulação é desestabilizar esta emulsão e para isso ensaios de *jar test* foram realizados para verificar as condições ideais de pH e concentração de coagulante, usando-se 300 mL de amostra. Nestes ensaios foram testados os coagulantes sulfato de alumínio e TANFLOC SL. O pH foi ajustado com soluções 50% de NaOH ou H_2SO_4 de acordo com a necessidade .

Nos ensaios de coagulação/floculação, a faixa de pH investigada foi de 5,0 a 10,0. A concentração de coagulantes investigadas foi na faixa de 75,0 a 300,0 mg/L com o sulfato de alumínio e 25,0 a 300 mg/L com o TANFLOC SL. Os tempos de coagulação, de floculação e de decantação utilizados foram 1,0 min, 20,0 min e 20,0 min, respectivamente e as velocidades de agitação da etapa de coagulação floculação

respectivamente 100 e 40 rpm. A turbidez foi utilizada como variável resposta para a avaliação da eficiência da coagulação.

3.4 Ensaios de Flotação – Segunda Etapa

Os ensaios de flotação foram realizados usando-se o aparato apresentado na Figura 3.2, consistindo de uma câmara de saturação de ar em água (com 4,5 L de volume útil) que tem a função de fornecer água saturada com ar para a proveta de 1 litro contendo um volume de amostra de efluente. A água saturada com ar que era alimentado na proveta seria a simulação da água de reciclo usada em escala industrial. A quantidade de efluente adicionado era determinada pela razão de reciclo pré-estabelecida, que é a razão entre a quantidade de água pressurizada adicionada em relação ao volume total. O volume total seria a soma entre o volume inicial da amostra de efluente e volume de água pressurizada com ar adicionada ao sistema. o sistema previamente coagulado / floculado. A água pressurizada com ar era alimentada na proveta até completar 1 litro, sob agitação, nas mesmas condições de velocidade de agitação definidas nos ensaios de *jar test.* A Figura 3.2 mostra de forma geral, os equipamentos e a configuração da flotação por ar dissolvido em escala de bancada.

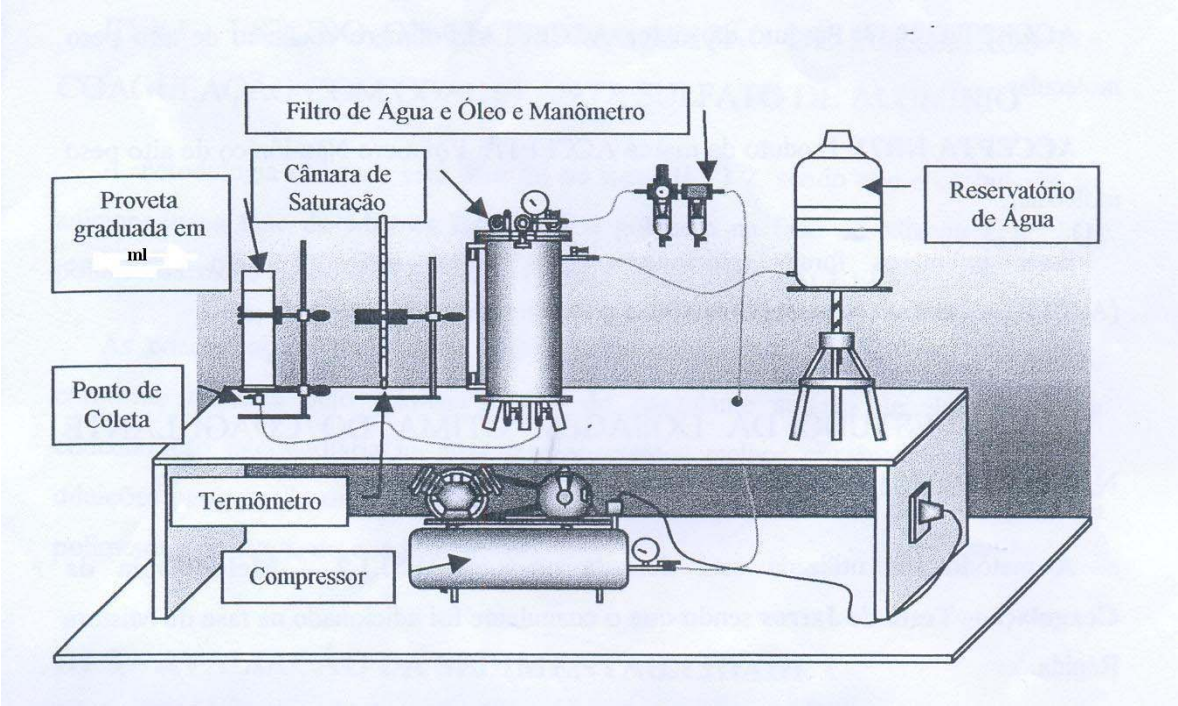


Figura 3.2 - Aparato experimental da flotação por ar Dissolvido

Inicialmente, o volume inicial de efluente foi submetido à adição coagulante na dosagem favorável obtida nos ensaios da primeira etapa. Em seguida, a água previamente saturada (durante 10 minutos) na pressão desejada, foi liberada para a proveta numa velocidade tal que em 10 segundos o volume da proveta fosse completado (DI BERNARDO *et al*, 2002). A Figura 3.3 descreve o passo-a-passo utilizado para os testes no flotador.

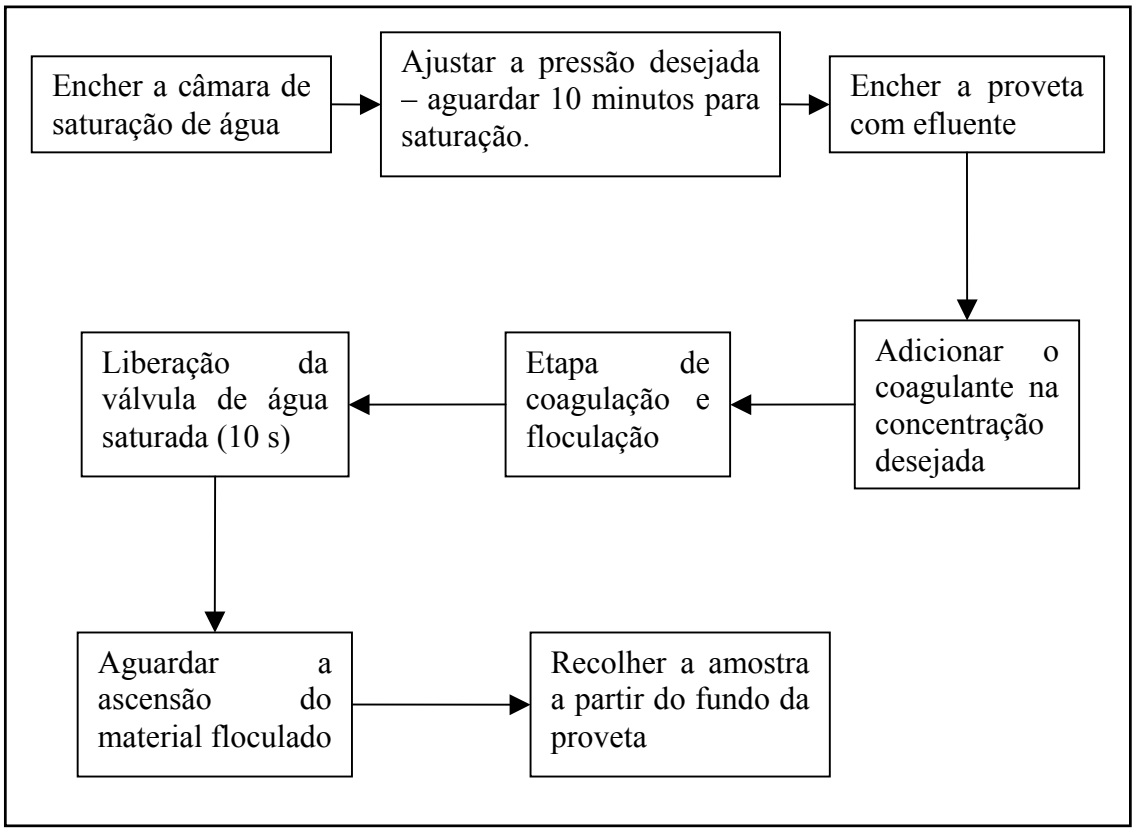


Figura 3.3 - Diagrama explicativo do procedimento experimental da flotação por ar dissolvido em bancada.

Antes da investigação das variáveis da flotação foi realizado um ensaio de flotação para determinar o coagulante que oferecia a melhor remoção de O&G. Este ensaio foi realizado nas seguintes condições: tempo de coagulação de 1 minuto; tempo de floculação de 2 minutos; Razão de reciclo de 20% e pressão de saturação de 3 atm. Após definir o coagulante mais eficiente, as variáveis da flotação por ar dissolvido foram investigadas.

As variáveis investigadas na flotação foram a pressão da câmara de saturação (2; 3; 3,5 e 4 atm), o tempo de floculação (1 e 2 minutos) e a razão de reciclo (30; 40 e 50 %).

Nos ensaios em que a razão de reciclo permaneceu constante, a razão utilizada foi de 20%.

3.5 Escolha da Rota – Terceira etapa

Antes da escolha do processo que seria utilizado após a mistura das correntes, um teste foi realizado para avaliar a capacidade de remoção de DQO de alguns carvões (na forma de pó – CAP – e na forma granular – CAG) disponíveis no laboratório. Os ensaios foram conduzidos usando-se 150 ml de efluente com a concentração de carvão ativado de 5 g/L e um tempo de contato de 4 horas à 300 rpm na mesa agitadora (Figura 3.4). O carvão que apresentou maior capacidade de adsorção de DQO foi usada nos ensaios posteriores.

Figura 3.4 - Ensaio de carvão ativado na mesa agitadora a 300 rpm

A escolha do processo propriamente dito (terceira etapa) envolveu a realização de testes para verificar qual processo (oxidativo ou adsortivo) removeria com maior eficiência (e com menor tempo) a DQO do efluente. Para isso, os testes foram realizados usando-se a

ordem da combinação do processo Fenton e adsorção em carvão ativado. Primeiro, processo Fenton após a adsorção em carvão ativado e, em segundo, a adsorção em carvão ativado após o processo Fenton para o tratamento.

Essa escolha compreendeu duas fases, na fase 1, uma adsorção com carvão ativado (utilizando o melhor carvão selecionado anteriormente) usando uma concentração de 5 g/L por 4 horas; na fase "1 A" foi testado o reagente de Fenton após a adsorção, usando-se uma dosagem de peróxido de hidrogênio de 21,5 g/L que equivale à três vezes a quantidade estequiométrica (fator "E" – que será definido mais adiante – igual a 3,0) após tratamento de adsorção em carvão ativado.

Já na fase 2 foi executado o processo inverso, inicialmente, realizou-se uma reação de Fenton com excesso de seis vezes a quantidade estequiométrica (fator "E" igual a 6,0) em relação ao peróxido de hidrogênio, e na fase "2A" o processo de adsorção com carvão após a reação de Fenton, usando uma concentração de carvão de 5 g/L por 4 horas na mesa agitadora a 300 rpm.

3.5.1 Ensaios de Fenton

Os ensaios de Fenton foram conduzidos em béquer de vidro com 300 mL de amostra com agitação durante 60 minutos. O ferro foi introduzido no sistema através de uma solução de sulfato ferroso e o pH era ajustado e controlado com soluções 50% de NaOH ou H_2SO_4 de acordo com a necessidade. O peróxido de hidrogênio (comercial a 50%) foi adicionado levando-se em consideração a reação de decomposição (reação 12) do peróxido de hidrogênio, onde para cada mol de peróxido de hidrogênio (34 mg) decomposto é gerado 0,5 mol de O_2 (16 mg), portanto a concentração de peróxido de hidrogênio no sistema é proporcional a demanda de oxigênio do efluente, e é dada pela Equação 3.1.

$$X = 2{,}12 * DQO * E \qquad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

X – Concentração de peróxido de hidrogênio que será adicionada no meio reacional (mg/L)

DQO – Demanda química de oxigênio do efluente (mg/L)

E – Fator estequiométrico (igual a 1,0 para peróxido de hidrogênio em quantidade estequiométrica na reação)

3.5.2 Ensaios de Adsorção em carvão ativado

Os ensaios de adsorção em carão ativado da terceira etapa foram conduzidos de forma semelhante aos da escolha do melhor carvão ativado. Usou-se 150 ml de efluente e foi adicionada a massa de carvão ativado de modo que a concentração do mesmo ficasse em 5g/L. O sistema foi agitado na mesa agitadora durante 4 horas a 300 rpm. Nesta fase do estudo visaram investigar a remoção da DQO.

3.6 Investigação das variáveis – quarta etapa

Após a definição da ordem da combinação dos processos Fenton e adsorção em carvão ativado, nesta etapa, foram avaliados os parâmetros que influenciam nestes processos.

3.6.1 Processo Fenton

Os ensaios para avaliar a reação de Fenton foi realizada (com o mesmo procedimento que para a escolha da rota) visando investigar os três parâmetros principais: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e da relação mássica entre Fe^{2+}/H_2O_2 sendo que a faixa de pH investigado foi de 2,0 a 5,0; a faixa de concentração de peróxido de hidrogênio utilizada foi de 4.707,0 mg/L a 18.828,0 mg/L (equivalente a 0,5 a 2,0 vezes a quantidade estequiométrica da demanda química de oxigênio – fator "E" variando de 0,5 a 2,0). As relações mássica de Fe^{2+}/H_2O_2 testadas neste estudo foram na faixa de 1/22 a 1/1. A temperatura também foi um parâmetro investigado nesta etapa, sendo os valores de temperatura investigados iguais a 28, 45 e 60º C.

3.6.2 Adsorção em carvão ativado

Os ensaios de adsorção em carvão ativado desta etapa foram precedidos de um ensaio de com 2 g/L de carvão ativado na mesa agitadora à 300 rpm para determinar o tempo de contato entre o carvão e efluente necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Para isso, ensaios de adsorção foram acompanhados retirando-se amostras nos tempos de 0, 2, 4, 5, 6, 7, 8 e 24 horas, para a análise da DQO.

Após a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção foram realizados os ensaios segundo a norma ASTM 3680 para a determinação das isotermas de adsorção. Os ensaios consistem em preparar soluções de carvão e efluente nas seguintes concentrações: 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50 e 100 g/L e deixá-las em contato para atingir o equilíbrio. Estes ensaios foram realizados na mesa agitadora a 300 rpm.

3.7 Reagentes, Parâmetros e Metodologias Analíticas

Todos os reagentes utilizados neste estudo foram de Grau Analítico, com exceção do carvão e do coagulante a base de tanino, os quais foram os produtos comerciais: Carvão Ativado em Pó Carbomafra 118 50-80 SA nº 170 e TANFLOC SL.

As metodologias analíticas utilizadas neste estudo seguiram os procedimentos descritos em APHA (2005), conforme a Tabela 3.2, onde cita os parâmetros e os códigos das metodologias empregadas.

Tabela 3.2 - Metodologias analíticas utilizadas para a realização das análises.

Parâmetro	Tipo de Método	Metodologia
Turbidez	Nefelométrico	-
pH	Potenciométrico	4500-H^+B
DQO	Colorimétrico	5220 D
N-NH_3	Potenciométrico	4500-NH_3 D
DBO_5	Potenciométrico	5210 B
Sulfeto	Colorimétrico	Kit Merck
Óleos e Graxas	Colorimétrico	HORIBA

3.8 Análise de Peróxido de Hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio foi determinada por colorimetria através da reação do peróxido de hidrogênio com o metavanadato que gera um complexo avermelhado com absorção máxima em 460 nm. O procedimento da análise consistia em construir uma curva [H_2O_2] x Absorvância (anexo 2) pela adição de 4 mL de amostra e 1,6 mL de metavanadato de amônia.

Capítulo 4) Resultados e Discussão

Este capítulo está dedicado à apresentação dos resultados e suas discussões em cada etapa do estudo descrito no capítulo 3.

4.1 Ensaios de Remoção de O&G

Os estudos de remoção de O&G foram baseados nos testes de Flotação por Ar Dissolvido (FAD), processo este de flotação mais adequado para a remoção de óleo emulsionado em correntes oleosas.

4.1.1 Ensaios Preliminares de Coagulação/Floculação

4.1.1.1 Coagulação com Sulfato de Alumínio

Foi realizado um Teste de Jarros com 300 mL de efluente para verificar a influência do pH, que foi ajustado para os valores de 5,0 a 10,0 e os resultados da turbidez ao final do ensaio são mostrados na Tabela 4.1, nestes ensaios a concentração de coagulante foi fixada em 250 mg/L.

Tabela 4.1 - Influência do pH na coagulação do efluente após o SAO utilizando sulfato de alumínio como coagulante

Concentração de Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Turbidez Residual (NTU)
250	5,0	179,0
250	6,0	4,5
250	7,0	7,4
250	8,0	9,9
250	9,0	533,0
250	10,0	545,0

Os menores valores de turbidez residual foram obtidos na faixa de pH entre 6,0 e 8,0 mostrando que o sulfato de alumínio foi eficiente nesta faixa de pH.

Foi realizado outro teste de jarros, agora para avaliar a concentração de coagulante na turbidez residual. Nestes ensaios o valor do pH foi fixado em 6,0 e agora, variando-se a concentração de coagulante entre 75 e 300 mg/L, e as condições e resultados destes ensaios são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Influência da Concentração de Sulfato de Alumínio na coagulação do efluente após SAO.

Concentração de Sulfato de Alumínio (mg/L)	pH	Turbidez Residual (NTU)
75	6,0	147
100	6,0	44
200	6,0	144
250	6,0	4,5
300	6,0	144

Os resultados apresentaram dois mínimos de turbidez final de 44,0 e 4,5; respectivamente para as dosagens de sulfato de alumínio de 100 e 250 mg/L, onde somente nestas condições o efluente apresentou maior proximidade com o ponto isoelétrico.

4.1.1.2 Coagulação com TANFLOC SL

Outro Teste de Jarros foi realizado com coagulante comercial a base de tanino, o TANFLOC SL. A Tabela 4.3 apresenta os resultados da turbidez residual do efluente para cada condição de pH usando uma concentração de TANFLOC SL de 250,0 mg/L.

Tabela 4.3 - Influência do pH na coagulação do efluente após o SAO utilizando TANFLOC SL como coagulante

Concentração TANFLOC SL (mg/L)	pH	Turbidez Residual (NTU)
250	5,0	150,0
250	6,0	200,0
250	7,0	8,16
250	8,0	24,6
250	9,0	132,0
250	10,0	179,0

A faixa de pH que apresentou menor turbidez final foi entre 7,0 e 8,0 e para o TANFLOC SL. Foi definida para os próximos ensaios o valor de pH igual a 7,0

A variação da concentração de TANFLOC SL também foi avaliada em teste de jarros, fixando o valor do pH em 7,0. Os valores de turbidez residual foram consideravelmente menores que a turbidez residual do sulfato de alumínio, como mostrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Influência da Concentração de TANFLOC SL na coagulação do efluente após SAO

Concentração TANFLOC SL (mg/L)	pH	Turbidez Residual (NTU)
25	7,0	26,3
50	7,0	9,6
75	7,0	10,7
100	7,0	16,2
200	7,0	26,8
300	7,0	18,1
400	7,0	9,1

Observa-se que nas concentrações de 50,0 e 400,0 mg/L de TANFLOC SL foram obtidos os menores valores da turbidez final, sendo selecionada a concentração de 50,0 mg/L para os testes de flotação, pois assim haverá um menor consumo de coagulante, e a diferença da turbidez final é muito pouca.

4.1.1.3 Sulfato de Alumínio versus TANFLOC SL

Ao comparar o efeito do pH em ambos os coagulantes, pode-se verificar que o comportamento da turbidez residual é semelhante entre os coagulantes, sendo que a partir do pH 7,0 a turbidez residual é menor quando o TANFLOC SL é utilizado como podemos verificar na Figura 4.1.

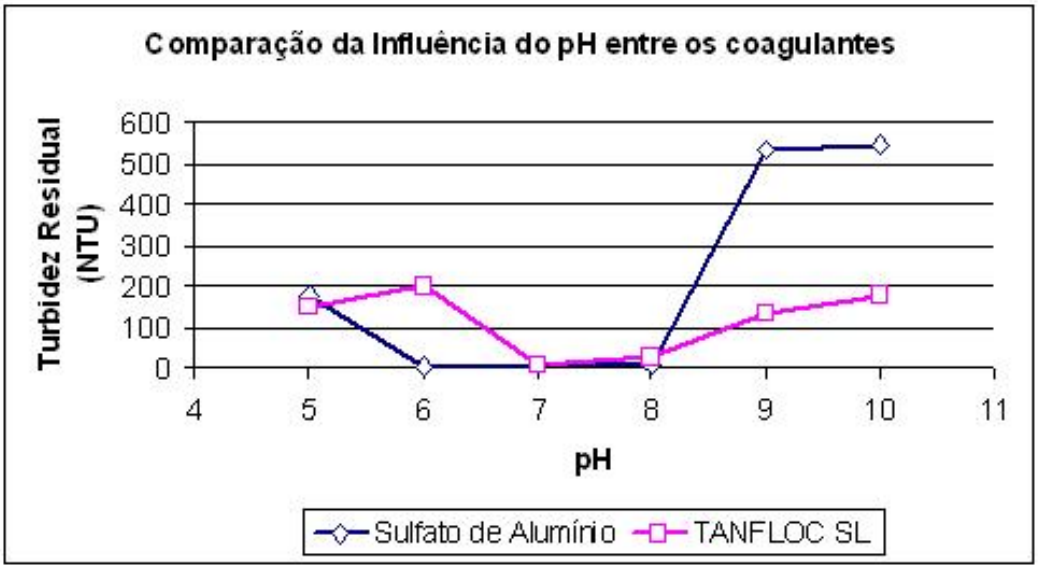


Figura 4.1 - Efeito do pH na variável Turbidez com sulfato de alumínio 250 mg/L e Tanfloc SL 250 mg/L.

A Figura 4.2 mostra a variação da concentração dos coagulantes, de onde se pode observar que o TANFLOC SL apresentou menores valores de turbidez residual, sendo constantes ao longo da faixa de pH estudada, mesmo nas dosagens inferiores a 50 mg/L.

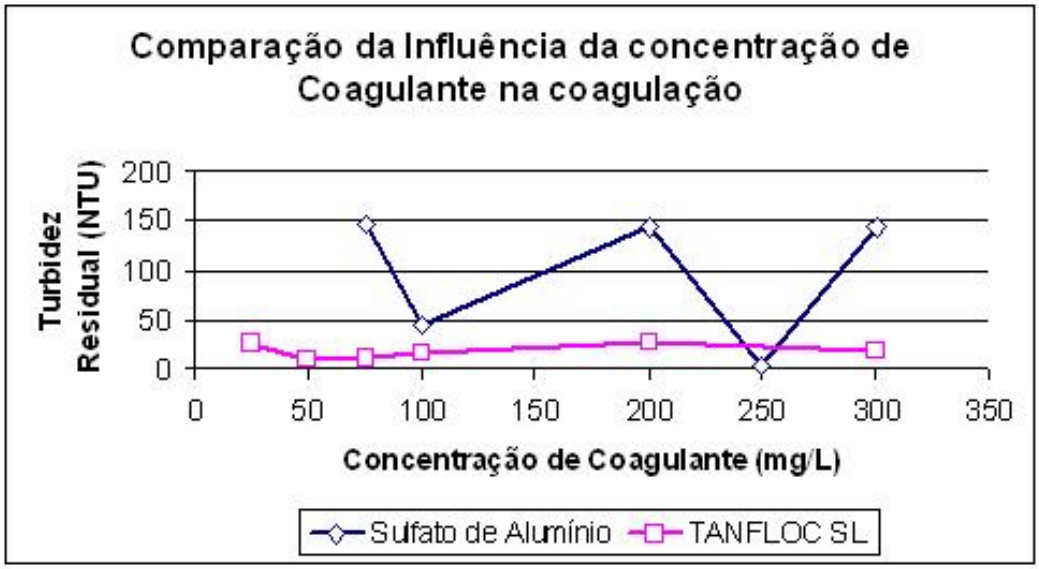


Figura 4.2 - Efeito da dosagem de sulfato de alumínio (pH=6,0) e de Tanfloc SL em pH 7.

4.1.2 Flotação Por Ar Dissolvido

Após a obtenção das condições ideais do pH e da concentração de coagulante em Jar test, foram realizados ensaios de flotação e agora, a remoção de óleos e graxas foi acompanhada para avaliação da eficiência do processo de flotação por ar dissolvido, em escala de banca. A Tabela 4.5 mostra as condições e os resultados obtidos dos ensaios de flotação.

Tabela 4.5 - Teste com coagulantes no Flotador por Ar Dissolvido (FAD)

Coagulante	pH	Concentração de Coagulante (mg/L)	$O\&G_{inicial}$ (mg/L)	$O\&G_{final}$ (mg/L)	Remoção (%)	$DQO_{inicial}$ (mg/L)	DQO_{final} (mg/L)	Remoção (%)
TANFLOC SL	7,0	50	346	105	70	15550	11429	26,5
Sulfato de alumínio	6,0	250	346	168	51	15550	11146	28,3

Tempo de coagulação: 1min; Tempo de floculação: 2min; Reciclo: 20% e Pressão da câmara: 3 atm

Observa-se que foi obtida uma remoção de 70% de óleos e graxas com TANFLOC SL enquanto que, com o sulfato de alumínio foi de 51%. A remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) também foi acompanhada e, neste caso, não houve diferença na

remoção da matéria oxidável. Os resultados demonstram uma maior eficiência de remoção de O&G pelo TANFLOC SL, em pH – 7,0 e dosagem de 50,0 mg/L.

4.1.2.1 Otimização das variáveis da FAD

Visando a otimização da remoção de O&G, o TANFLOC SL foi utilizado como coagulante à concentração de 100,0 mg/L (pois com 50 mg/L não obteve a remoção de O&G desejada, por optou-se por este aumento da concentração) e pH 7,0. O desempenho dos resultados foi avaliado através de análise de óleos e graxas, DQO e turbidez iniciais e finais do sistema cujo os resultados são apresentados a seguir.

4.1.2.1.1 Variação da Pressão da Câmara de Flotação

Avaliada a variação direcionada da concentração de TANFLOC SL, agora, diretamente nos ensaios de FAD visando avaliar a influencia da pressão nos ensaios a pressão de trabalho foi variada de 2 até 4 atm e os resultados apresentados na Figura 4.3.

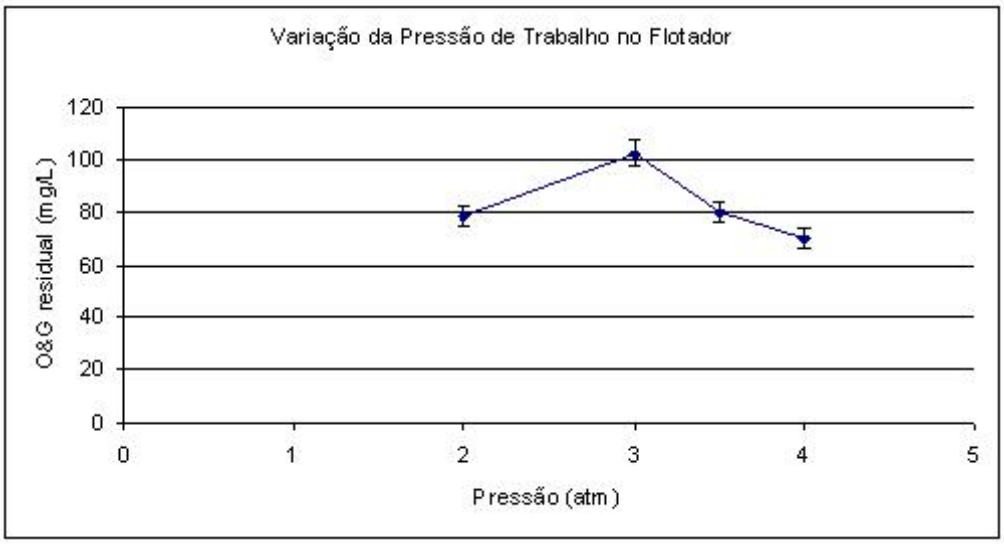


Figura 4.3 - Efeito da variação da pressão da câmara de flotação na concentração residual de óleos e graxas.

Apesar das concentrações de óleos e graxas residual em função da pressão serem semelhantes pode-se, considerar que a de 4 atm é mais eficiente que provavelmente está associada ao tamanho de bolha gerada nesta pressão, que por ser menor, a eficiência na

remoção de óleo e graxas é levemente maior. Portanto, nos próximos ensaios foi considerada a pressão de 4 atm para a otimização de outros parâmetros que influenciam na flotação em decorrência dos níveis de óleos e graxas ainda estarem relativamente altos.

4.1.2.1.2 Variação do Tempo de Floculação

O tempo de floculação foi avaliado somente após 1 minuto e 2 minutos, já que a partir deste tempo foi observado que os flocos formados durante a etapa de floculação já começavam a sedimentar. A Figura 4.4 apresenta o resultado deste ensaio.

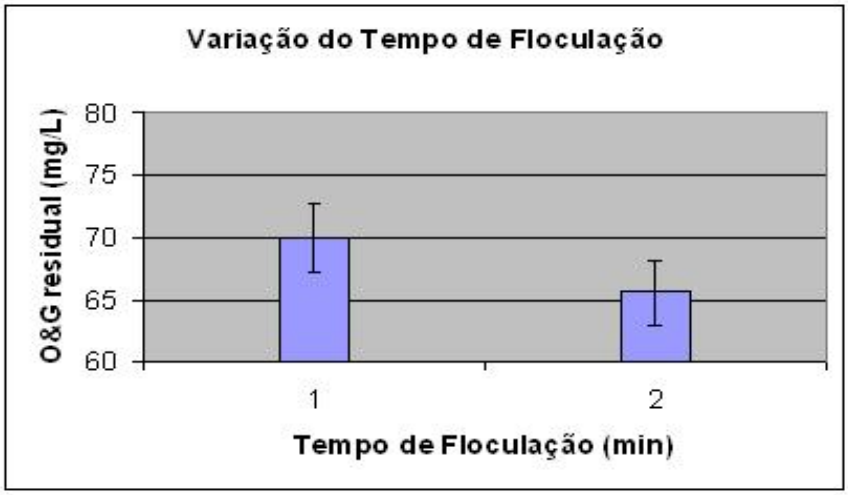


Figura 4.4 - Efeito do tempo de floculação na flotação na remoção de óleos e graxas.

Observa-se que o tempo de floculação apresentou pouco efeito na concentração óleo e graxa residual, que ainda não se encontra abaixo do limite determinado pela legislação que seria de 20 mg/L. Entretanto, em um tempo de floculação de 2 min, a remoção de O&G foi levemente maior (66 mg/L com contra 70 mg/L em 1 minuto de floculação).

4.1.2.1.3 Variação da Razão de Reciclo

Com a pressão de trabalho de 4 atm e o tempo de floculação de 2 minutos, a razão de reciclo foi avaliada, na faixa entre 30% a 50%, na remoção de óleos e graxas e os resultados são mostrados na Figura 4.5.

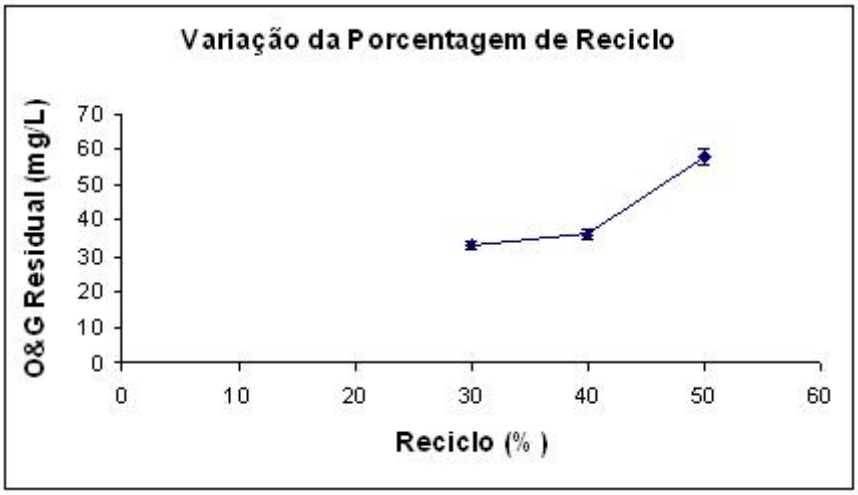


Figura 4.5 - Efeito da quantidade de reciclo na remoção de óleos e graxas.

Observa-se que a razão de reciclo de 30 % foi a que apresentou os melhores resultados de remoção de óleos e graxas (descontados da diluição que é feita ao adicionar água saturada no reciclo), obtendo-se uma concentração de 33 mg/L de óleos e graxas.

A Tabela 4.6 mostra o resumo dos ensaios da variação de pressão no tanque de saturação, do tempo de floculação e da razão de reciclo, enquanto que a Tabela 4.7 mostra os resultados das análises de DQO e turbidez destes mesmos ensaios. Os ensaios foram realizados utilizando o TANFLOC SL numa concentração de 100 mg/L como mencionado na discussão acima.

Tabela 4.6 - Resultados de O&G na investigação das variáveis do processo de flotação por ar dissolvido, usando TANFLOC SL a uma concentração de 100 mg/L

Variável	Ensaio	Óleos e Graxas (mg/L)		Remoção (%)
		Inicial	Final	
Pressão	2 atm	346	78	77,4
	3 atm	346	102	70,5
	3,5 atm	346	80	76,9
	4 atm	346	70	79,8
Tempo de Floculação*	1 minuto	346	70	79,8
	2 minutos	346	66	81,0
Razão de Reciclo**	30%	346	33	90,4
	40 %	346	36	89,4
	50%	346	38	83,2

* - (P = 4 atm)
** - (P = 4 atm e Tempo de Floculação = 2 minutos)

Tabela 4.7 - Condições e resultados de Turbidez e DQO dos ensaios de flotação, usando TANFLOC SL a uma concentração de 100 mg/L

Etapa de variação da Pressão								
Tempo de Floculação (min)	**Reciclo (%)**	**Pressão de Trabalho (atm)**	**$Turbidez_{inicial}$ (NTU)**	**$Turbidez_{final}$ (NTU)**	**Remoção (%)**	**$DQO_{inicial}$ (mg/L)**	**DQO_{final} (mg/L)**	**Remoção (%)**
2	20	2	354	50,9	86	15550	12178	22
2	20	3	354	69,9	80	15550	13128	16
2	20	3,5	354	74,3	79	15550	12704	18
2	20	4	354	64,7	82	15550	13031	16
Etapa de variação do tempo de floculação								
Tempo de Floculação (min)	**Reciclo (%)**	**Pressão de Trabalho (atm)**	**$Turbidez_{inicial}$ (NTU)**	**$Turbidez_{final}$ (NTU)**	**Remoção (%)**	**$DQO_{inicial}$ (mg/L)**	**DQO_{final} (mg/L)**	**Remoção (%)**
1	20	4	354	89,2	75	15550	11889	24
2	20	4	354	74,5	79	15550	12863	17
Etapa de variação da razão de reciclo								
Tempo de Floculação (min)	**Reciclo (%)**	**Pressão de Trabalho (atm)**	**$Turbidez_{inicial}$ (NTU)**	**$Turbidez_{final}$ (NTU)**	**Remoção (%)**	**$DQO_{inicial}$ (mg/L)**	**DQO_{final} (mg/L)**	**Remoção (%)**
2	30	4	354	73,4	79	15550	7276	53
2	40	4	354	88,7	75	15550	12578	19
2	50	4	354	78,7	78	15550	12120	22

Da tabela 4.6, observa-se que o melhor resultado de remoção de O&G foi com uma pressão de 4 atm, tempo de floculação de 2 minutos e razão de reciclo de 30%.

Com base nas Tabelas 4.6 e 4.7 podemos definir como condições ideais para a remoção de óleos e graxas e a geração de um volume de amostra suficiente para a segunda etapa, sendo as seguintes:

- Dosagem de TANFLOC SL: 100 mg/L
- pH: 7
- Tempo de coagulação: 1min
- Tempo de floculação: 2 min
- Pressão da câmara de flotação: 4 atm
- Reciclo: 30%

4.2 Avaliação da Remoção da DQO na mistura de efluentes

Esta foi a etapa do estudo cujo processos testados visaram avaliar a remoção da DQO ou o aumento da biodegradabilidade do efluente para a possibilidade da utilização de um posterior tratamento biológico visando a remoção de DQO.

A amostra usada nesta etapa do estudo apresentou uma DQO de cerca de 4000 mg/L. Os processos testados, nesta etapa, usando a amostra mistura foram o processo Fenton e a adsorção em carvão ativado.

4.2.1 Processo Fenton e Adsorção em Carvão Ativado

4.2.1.1 Ensaios Exploratórios

Inicialmente, os processos de Fenton e adsorção em carvão ativado foram testados separadamente na amostra obtida pela mistura das correntes para verificar qual seria a remoção de DQO para cada processo.

Para avaliar a capacidade de adsorção de carvão ativado na remoção da DQO, foram feitos ensaios com 5g/L de várias amostras de carvão ativado os resultados são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Ensaios de adsorção com vários tipos de carvão ativado (5g/L)

Carvão	Tipo e Fabricante	DQO (mg/L)		Remoção (%)
		Inicial	Final	
Hidroactiv GAC 900 8x30	Brascarbo (CAG)	6615	4869	26,4
141 S 12x40 SA	Carbomafra (CAG)	6615	4509	31,8
Crosscarbo LC 12x40	Crossfilter (CAG)	6615	4860	26,5
Crosscarbo LB 8x30	Crossfilter (CAG)	6615	4911	25,8
Caronado Beta TCBT 12x25	Brasilac (CAG)	6615	4569	30,9
12x25	Purisorb (CAG)	6615	4610	30,3
8x30	Purisorb (CAG)	6615	4615	30,2
Crosscarbo LB lote 3150	Crossfilter (CAP)	6615	4283	35,2
PWI 125-7	Crossfilter (CAP)	6615	4040	38,9
Desorex DX 700 I	Donau Cabon (CAP)	6615	3800	42,6
Carbonado Kapa L	Brasilac(CAP)	6615	4190	36,7
118 CB AS nº 170	Carbomafra (CAP)	6615	3380	48,9
118 50-80 SA nº 170	Carbomafra (CAP)	6615	3043	54,0

Observa-se que o carvão que apresentou maior eficiência de adsorção da DQO foi o carvão em pó da Carbomafra 118 50-80 nº 170. O teste com carvão ativado reduziu a DQO de 6.615 mg/L para 3.043 mg/L o que corresponde a uma remoção de 54 % de DQO. Com este resultado foi possível selecionar o processo de carvão ativado como um possível processo favorável para futuros estudos, pois considerou-se esta remoção de 54% favorável, levando-se em consideração as remoções para efluentes industriais, entretanto não conclusivo. Outros processos devem ser avaliados ou até mesmo a combinação de processos visando a redução dos contaminantes.

Além do processo de adsorção em carvão ativado, Fenton também foi avaliado para a remoção de DQO. O reagente de Fenton foi conduzido utilizando-se uma quantidade de peróxido de hidrogênio de 14 g/L e reduziu a DQO 6.615 mg/L para 2.310 mg/L, o que corresponde a uma redução de 65% da DQO total. O ferro (íon 2+) adicionado (a partir de uma solução de sulfato ferroso heptahidratado de 60g/L) foi calculado a partir da relação mássica de Fé/H_2O_2 de 1/5 e, portanto a massa adicionada de ferro (equivalente ao íon 2+) foi de 2,81 g/L ou ainda em termos de sulfato ferroso heptahidratado foi também 14 g/L.

Após avaliação dos processos de carvão ativado e reagente de Fenton, separadamente, ensaios adicionais foram conduzidos com o objetivo de avaliar a combinação destes processos na remoção da DQO.

4.2.1.2 Combinação dos Processos

Nesta etapa, foi investigada a combinação do processo Fenton seguido do processo de adsorção em carvão ativado ou o contrário. A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos nesta etapa do estudo, onde pode ser observado que foi possível atingir valores de remoção da DQO acima de 80%.

Tabela 4.9 - Resumo dos resultados obtidos nos estudos detalhados na água de mistura

Processo	DQO (mg/L)		Remoção (%)
	Inicial	Final	
(Fase 1) AC* (5 g/L)	7.081	3.369	52,4 (Parcial)
(Fase 1 A) AC* (5g/L) + RF (3x est.)	3.369	1.155	83,7 (Global)
(Fase 2) RF (6x est.)	7.081	1.426	80,0 (Parcial)
(Fase 2 A) RF (6x est.) + AC* (5g/L)	1.426	1.045	85,2 (Global)

AC = Adsorção em Carvão Ativado; RF = Reação de Fenton (tempo de reação de 60 minutos)
* - Carvão Carbomafra 118 50-80 nº 170

Na primeira fase deste estudo, onde foi estudado a adsorção da DQO carvão ativado (AC) foi opbtida uma remoção de 52,4 %; após esta etapa, e em seguida, foi testado o reagente de Fentonn(Fase 1A), obtendo-se uma remoção global de DQO de 83,7%. É relevante notar que o ganho na remoção de DQO do processo de fenton após o carvão foi de 31, 3%, o que mostra a contribuição do processo oxidativo no tratamento do efluente.

Já na fase 2 com a execução do processo inverso, inicialmente, realizou-se uma reação de Fenton seguida pelo processo de adsorção em carvão ativado. Na primeira etapa, o processo Fenton foi possível reduzir a DQO em 80% e na fase "2A" após o processo de adsorção com carvão (Carbomafra 118 50-80 nº 170) a DQO total foi reduzida para 85,2%. O ganho que se obteve com o carvão ativado após a reação de Fenton foi de apenas 5,2% o que indica que provavelmente após a reação de Fenton, pode estar ocorrendo mudança nas características das moléculas presentes no efluente e, com isso

o mesmo carvão ativado não forneceu pelomenos a mesma eficiência adsortiva após reação de Fenton.

Com estes resultados podemos concluir que o processo oxidativo foi mais eficiente na remoção de DQO do que o processo de adsortivo e, portanto o mesmo será utilizado como etapa anterior à adsorção em carvão ativado. No primeiro foi obtida uma remoção de 80,0 % em 1,0 hora de reação (Fase 2) enquanto que, no segundo, uma remoção de 52,4 % durante 4,0 horas de contato (Fase 1). Estes resultados demonstram que o processo oxidativo tem uma vantagem não só em relação a remoção de matéria orgânico como também em relação ao tempo de reação / contato com a amostra de água da mistura.

4.2.2 Reação de Fenton

Após os ensaios exploratórios, a partir de agora serão apresentados os resultados da avaliação das principais variáveis que influenciam no processo Fenton.
A reação de Fenton foi realizada com a investigação de três variáveis principais: pH, concentração de peróxido de hidrogênio e da relação mássica entre Fe^{2+}/H_2O_2 e os resultados desta fase estão apresentados a seguir:

4.2.2.1 Variação do pH

Avaliou-se a variação de pH da reação de Fenton de 2,0 a 5,0. Os resultados da DQO residual são mostrados na Figura 4.6 e mostra que em pH 3,0 foi onde se obteve melhor eficiência na remoção de DQO conforme prevê a literatura (Colocar referência).

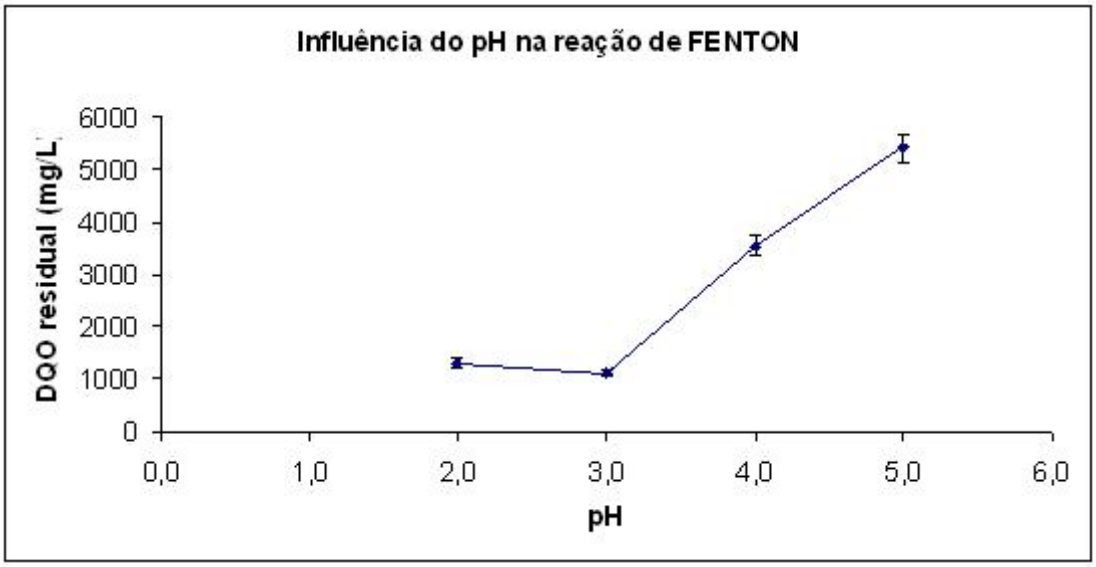


Figura 4.6 - Efeito do pH na degradação da DQO pela reação de Fenton. [H_2O_2] = 9.413,0 mg/L e Fe/H_2O_2= 1/22.

4.2.2.2 Variação da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio foi variada de 0,5 a 2,0 vezes a quantidade estequiométrica da demanda química de oxigênio. A Figura 4.7 mostra que a concentração de peróxido de hidrogênio que ocasionou maior remoção de DQO e que gerou menor residual de peróxido de hidrogênio foi de 12.750,0 mg/L (equivalente a 1,5 vezes a quantidade estequiométrica – Fator "E" igual a 1,5).

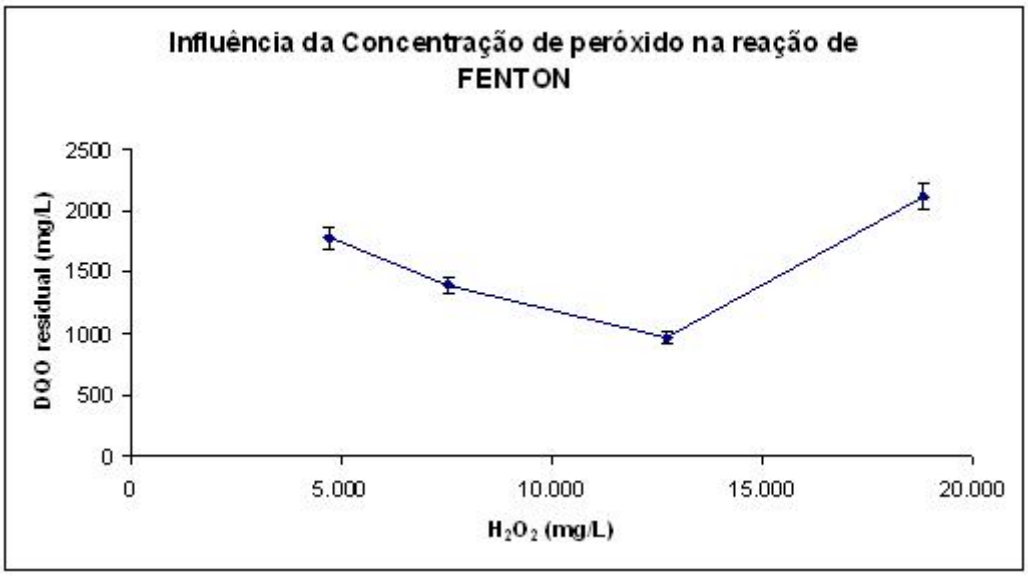


Figura 4.7 - Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na degradação da DQO, pela reação de Fenton, a pH 3 e Fe/H_2O_2= 1/22.

Observando-se a curva da Figura 4.7, parece indicar que em concentrações de peróxido de hidrogênio menores que 12.750 mg/L, o mesmo se encontra em quantidades insuficientes para que contribua para a formação de radicais hidroxila. Por outro lado, em concentrações superiores a 12.750 mg/L ocorre uma diminuição na remoção da DQO, sendo provável que o excesso da quantidade de peróxido de hidrogênio esteja seqüestrando os radicais hidroxila, como observado por Araújo (2008).

4.2.2.3 Variação da Relação Fe^{2+}/H_2O_2

Foi investigada a relação Fe^{2+}/H_2O_2 variando-se de 1/22 até 1/1, mantendo-se constantes as melhores condições de pH (3,0) e concentração de peróxido de hidrogênio (12.750 mg/L) definidas anteriormente. Os resultados são apresentados na Figura 4.8 e foi observado durante o experimento que tanto na relação 1/5 quanto na 1/1, as condições de sedimentabilidade do lodo não foram boas, apesar apresentarem uma remoção de DQO levemente superior. Por esta razão, optou-se pela relação de 1/10 pois foi a que apresentou melhores condições de sedimentabilidade do lodo após a reação de Fenton.

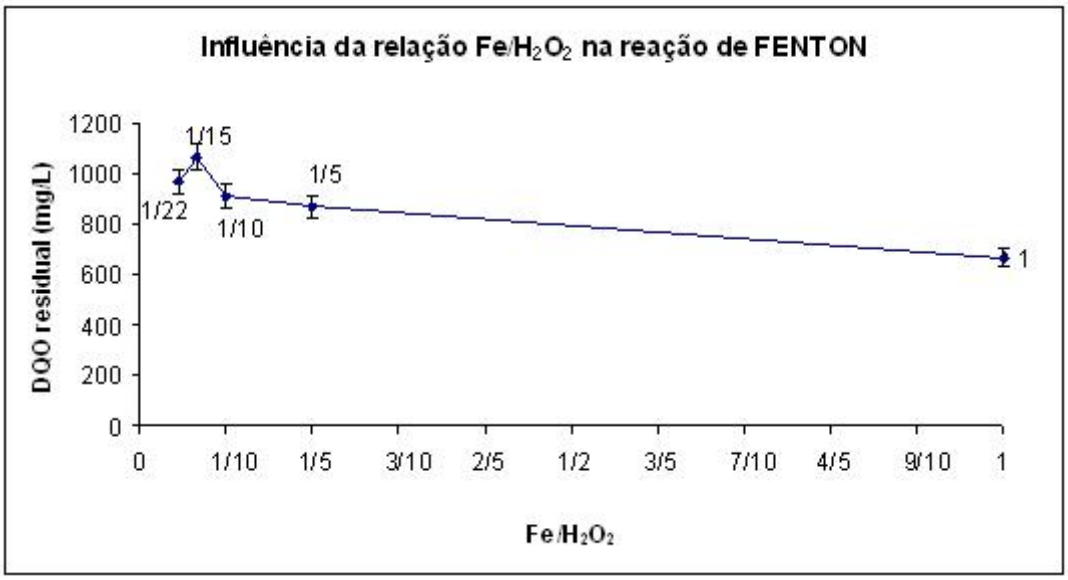


Figura 4.8 - Efeito da relação mássica Fe/H_2O_2 na remoção da DQO, pela reação de Fenton a pH 3,0 e tempo de reação igual a 60 min.

Portanto, com as condições da reação de Fenton já otimizadas em: pH igual a 3,0; concentração de peróxido de hidrogênio igual a 12.750 mg/L (ou 1,5 vezes a quantidade estequiométrica) e a relação mássica entre o íons ferroso e o peróxido de hidrogênio

igual a 1/10, serão realizados ensaios para a obtenção da isoterma de adsorção no efluente após reação de Fenton.

4.2.2.4 Efeito da Temperatura na Reação de Fenton

Na figura 4.9, observa-se que o aumento da temperatura de 25 ºC para 45 ºC houve um aumento na remoção da DQO de apenas 3 %. Entretanto, com o aumento da temperatura até 60 ºC, ocasionou uma diminuição na remoção da DQO, provavelmente decorrente da degradação do peróxido de hidrogênio catalisada pela temperatura a 60 ºC, como visto na reação 12.

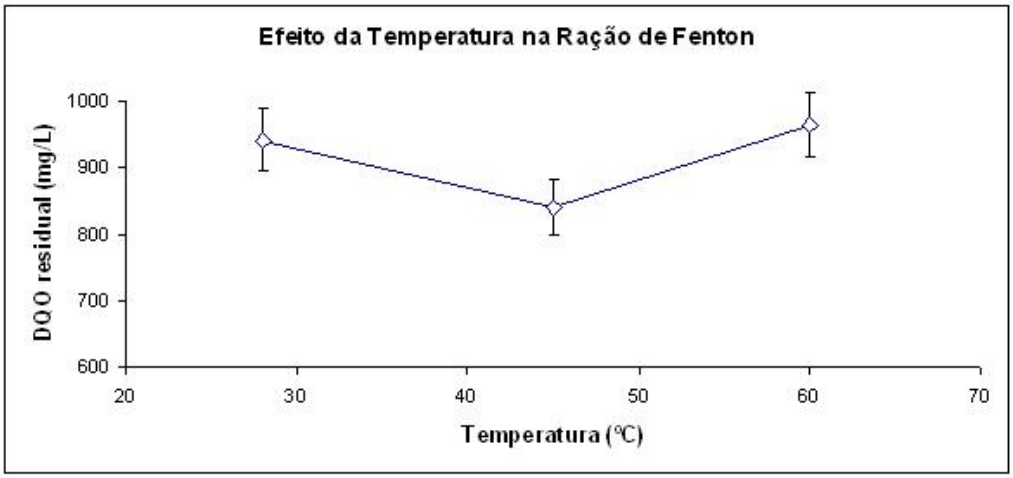


Figura 4.9 - Efeito da temperatura na remoção de DQO na água de mistura

A Tabela 4.10 resume os resultados obtidos na investigação das variáveis no processo de Fenton e a Tabela 4.11 mostra a concentração do peróxido de hidrogênio residual e sua equivalência em termos de DQO (anexo 2) em cada ensaio, explicando a DQO observada nas figuras 4.6, 4.7 e 4.9, que é a soma da DQO final de cada ensaio com a DQO relacionada pela concentração de peróxido residual

Tabela 4.10 - Resumo dos resultados obtidos em termos de remoção de DQO na investigação das variáveis no Processo Fenton

Variável	Ensaio	DQO (mg/L)		Remoção (%)
		Inicial	Final	
pH	2	3.957	1.313	66,8
	3	3.957	1.113	71,9
	4	3.957	2.158	45,5
	5	3.957	2.629	33,6
Concentração de H_2O_2 (mg/L)	4.707	3.957	1.777	55,1
	7.531	3.957	1.400	64,6
	12.750	3.957	968	75,5
	18.828	3.957	824	78,2
Relação Fe/H_2O_2	1/22	3.957	968	75,5
	1/15	3.957	1067	73,0
	1/10	3.957	910	77,0
	1/5	3.957	868	78,1
	1/1	3.957	665	83,2
Temperatura (ºC)	28	3.957	1.008	74,5
	45	3.957	840	79,0
	60	3.957	963	75,9

Tabela 4.11 - Concentração de peróxido de hidrogênio residual e sua equivalência em DQO em cada ensaio na investigação das variáveis do processo Fenton

Variável	Ensaio	Peróxido de Hidrogênio residual (mg/L)	DQO equivalente* (mg/L)
pH	2	16	15
	3	-	0
	4	3.120	1.382
	5	6.280	2.774
Concentração de H_2O_2 (mg/L)	4.707	101	53
	7.531	37	24
	12.750	109	56
	18.828	2.830	1.255
Relação Fe/H_2O_2	1/22	68	38
	1/15	0	0
	1/10	97	51
	1/5	0	0
	1/1	0	0
Temperatura (ºC)	28	0	0
	45	0	0
	60	0	0

* - Calculado pela curva do anexo 2

Pode-se observar que na Tabela 4.11 que o peróxido de hidrogênio é fortemente influenciado pelo pH do meio reacional, onde no valor de pH 3,0 obteve-se melhor aproveitamento para geração de radicais hidroxila. Na medida em que a concentração de peróxido de hidrogênio varia, a quantidade de peróxido de hidrogênio residual começa aumentar somente quando o valor adicionado passa a ser o dobro da da quantodade estequiométrica (fator "E" igual a 2). Entretanto, não é verificado a mesma relação quando as variáveis relação de Fe/H_2O_2 e temperatura são avaliadas.

4.2.3 Adsorção em Carvão Ativado

Para um melhor entendimento da remoção da DQO por adsorção em carvão ativado foi realizado ensaios de adsorção visando avaliar a capacidade de adsorção do carvão através das isotermas de adsorção.

4.2.3.1 Isoterma de Adsorção

Amostras obtidas após a oxidação pelo reagente de Fenton (nas melhores condições de pH, concentração de peróxido de hidrogênio, e relação Fe/H_2O_2 obtidas no item anterior), foram submetidas aos ensaios de adsorção em carvão ativado. Inicialmente, foi realizado teste de adsorção para determinar o tempo em que o carvão levaria para atingir o equilíbrio de adsorção. Os resultados são apresentados na figura 4.10.

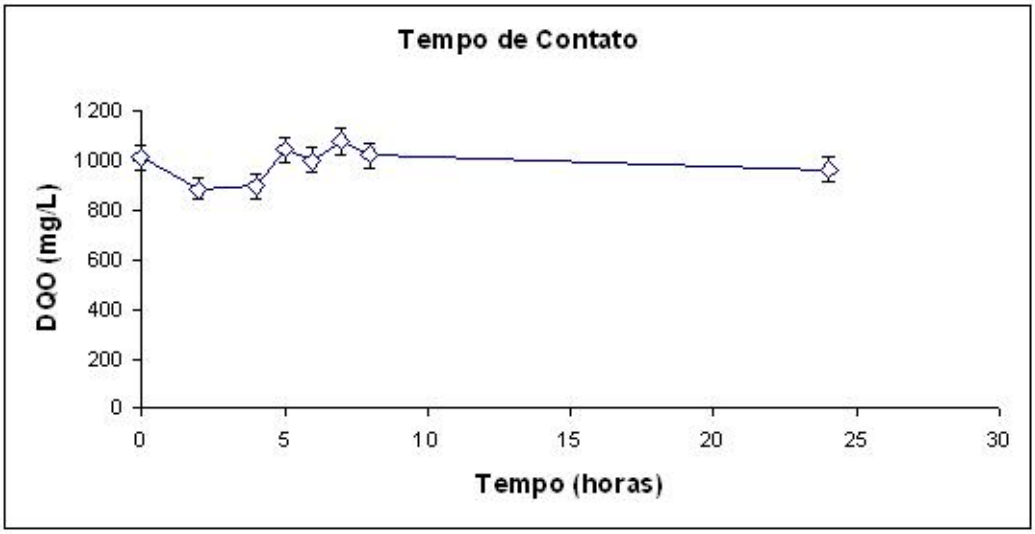


Figura 4.10 - Ensaio para verificar o tempo de equilíbrio do sistema (efluente + carvão) após a reação de Fenton. Massa de carvão = 2 g/L.

Pode-se observar que no início (nas primeiras 2h30min) há um máximo de remoção de DQO e depois o sistema tende ao equilíbrio. Pode-se afirmar que em 5 horas de tempo de contato o sistema já estabeleceu um equilíbrio. Acima desse período, o que se verifica é a desorção de substâncias adsorvidas. Por outro lado, verifica-se que a quantidade de carvão usada removeu muito pouco DQO.

4.2.3.2 Ensaio de Adsorção

Dando prosseguimento aos ensaios, foram realizados experimentos, segundo a norma ASTM 3860 (realizados com o tempo de contato de 5 h), para a obtenção das isotermas de adsorção.

Os dados da tabela 4.12 mostram os resultados do teste de adsorção, onde se pode verificar que a dosagem de carvão em que não se observa mais remoção de DQO é de 20,0 g/L (equivalente a 2 g de carvão, pois o ensaio é conduzido em 100 ml de efluente).

Tabela 4.12 - Resultado da isoterma de adsorção realizada com água de mistura

Massa de Carvão / 100 ml de efluente (g) (M)	DQO_{final} (mg/L) (C_e)	DQO adsorvida (mg) (X)	Massa de DQO adsorvida por unidade de carvão (mg/g) (q_e)
0,00	1008	-	-
0,05	928	80,0	1600
0,10	910	98,3	983
0,20	855	153,3	767
0,50	825	183,3	367
1,00	795	213,3	213
2,00	670	338,3	169
5,00	673	335,0	67
10,00	666	342,3	34

Ao plotar a quantidade de matéria orgânica adsorvida por massa de carvão (q_e) pela concentração de equilíbrio (C_e) – forma mais comum de expressar o resultado da adsorção em carvão ativado – obtém-se a curva da Figura 4.11 onde se observa que com o aumento da massa de carvão do sistema, há um aumento da concentração de equilíbrio e que a partir de um q_e de 1600 mg/g, o sistema tende ao equilíbrio, onde não mais remoção de DQO com o aumento da massa de carvão. Este tipo de curva não se assemelha com nenhum dos comportamentos de curvas apresentados na literatura (Figura 2.6), indicando que as teorias e premissas das isotermas mais utilizadas para o tratamento de efluentes (Langmuir e Freundlich) não são aplicáveis à este efluente após a reação de Fenton.

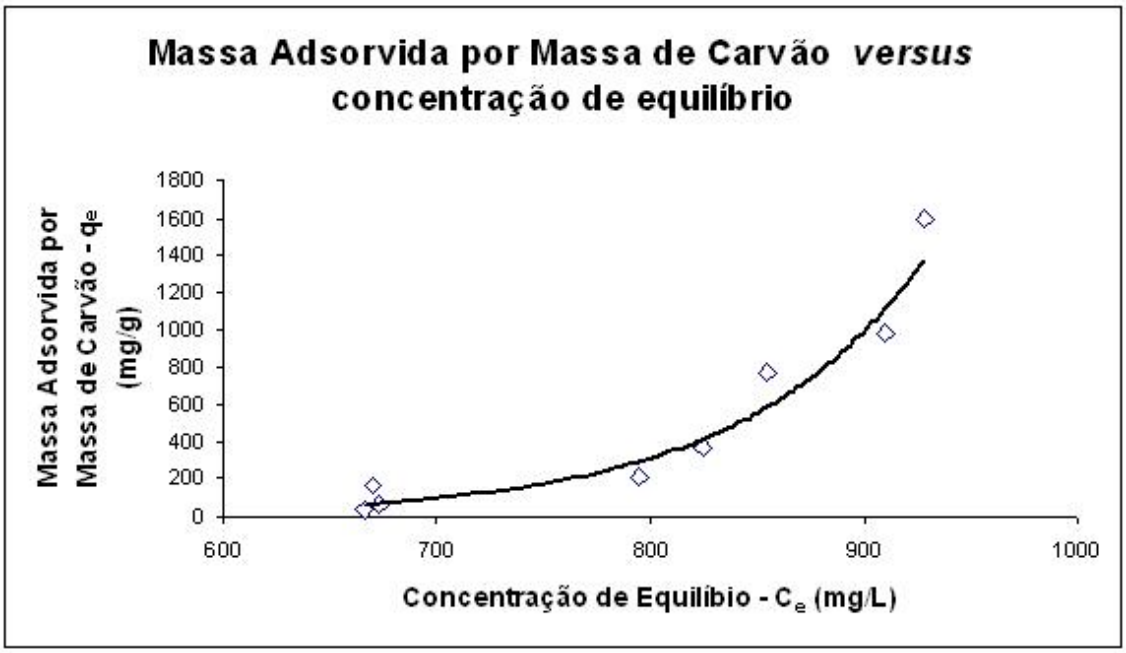


Figura 4.11 - Efeito da quantidade adsorvida por massa de carvão pela concentração de equilíbrio.

Entretanto, ao plotar o inverso de q_e contra o inverso de C_e (como prevê a isoterma de Langmuir) obtêm-se a uma boa correlação estatística (ver Figura 4.12), porém os valores de q_{max} (-46,3 mg/L) e b (-0,001) são pequenos, mostrando que a concentração máxima absorvida pela monocamada prevista no modelo e a energia de adsorção, não são favoráveis para este efluente.

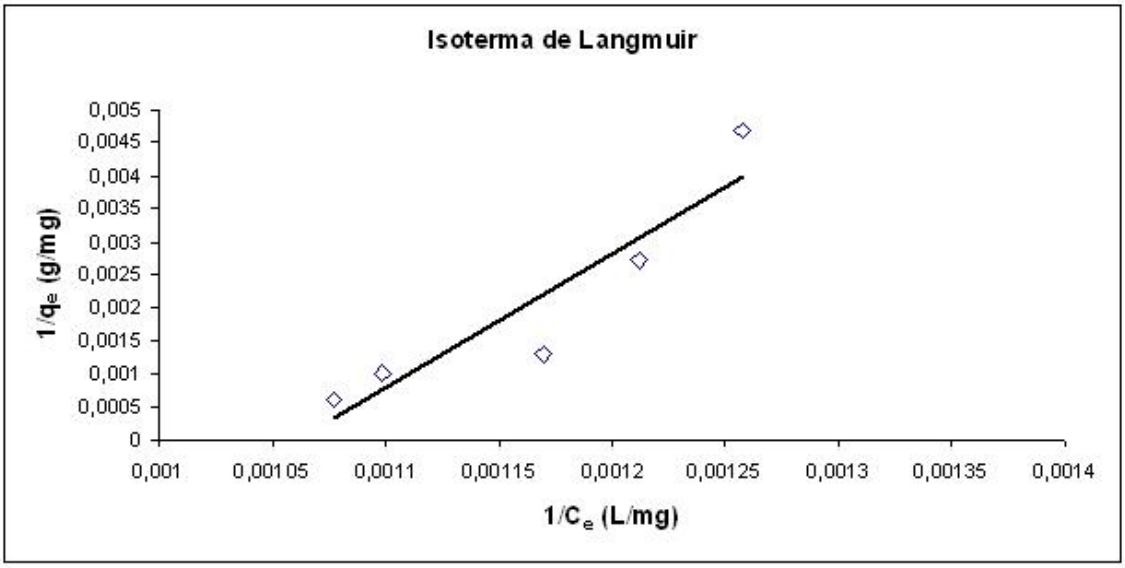


Figura 4.12 - Ajuste de Langmuir para o efluente (água de mistura após reação de Fenton). Coeficiente angular = 20,4; Coeficiente Linear = - 0,02; Correlação (R^2) = 0,9272

Fazendo o mesmo procedimento, usando agora o modelo de Freundlich, ao plotar o logarítimo decimal de q_e contra o logarítimo decimal de C_e, novamente um bom ajuste dos pontos é obtido (Figura 4.13). Porém, os parâmetros novamente indicam que a força de ligação (1/n) é fraca, da ordem de 12 e que a capacidade de adsorção (K) do carvão para este efluente é baixa, da ordem de $9,3*10^{-15}$.

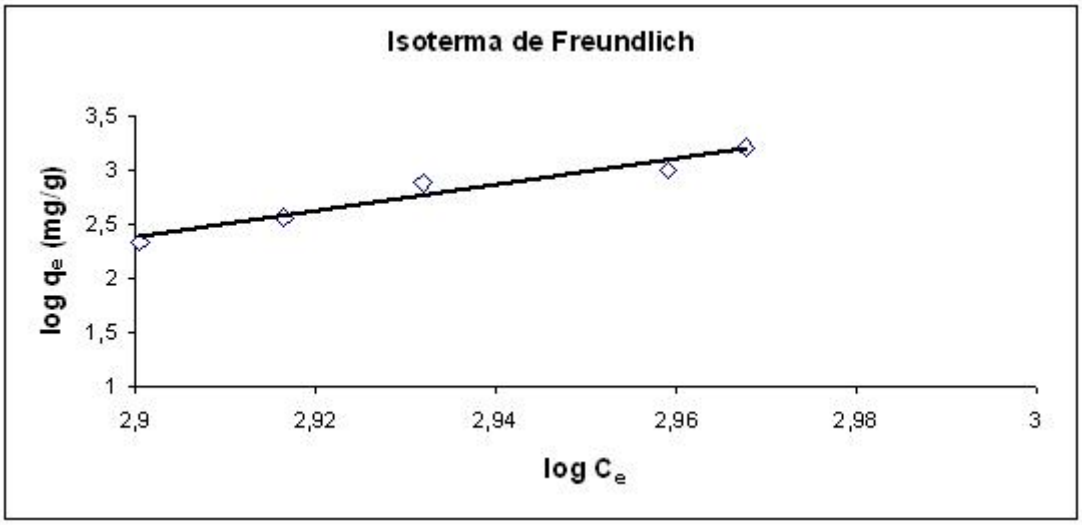


Figura 4.13 - Ajuste de Freundlich para o efluente (água de mistura após reação de Fenton). Coeficiente angular = 12; Coeficiente Linear = - 32,31; Correlação (R^2) = 0,9718

Portanto, a adsorção do carvão ativado em pó 118 50-80 SA nº 170 – Carbomafra, apesar deste ser o que apresentou maior eficiência na remoção da DQO, as isotermas indicaram que o mesmo não é adequado para aplicação neste tipo de efluente.

4.3 Análise da Biodegradabilidade

A biodegradabilidade, medida através da relação DBO/DQO da água de mistura foi avaliada nas seguintes etapas do tratamento:

- Antes e após aos processos oxidativos e de adsorção em carvão ativado;
- Após aplicação da reação de Fenton nas temperaturas de 28, 45 e 60 ºC.

Os resultados são apresentados na tabela 4.13 onde pode-se notar o aumento da biodegradabilidade do efluente em dez vezes após a reação de Fenton, mostrando que, provavelmente o processo oxidativo avançado ocasionou a transformação das moléculas complexas, não biodegradáveis, em moléculas mais simples, podendo ser passíveis de

oxidação biológica. Entretanto, testes de biodegradabilidade serão necessárias para esta comprovação.

Após a adsorção em carvão ativado praticamente não houve diferença nenhuma no aumento da biodegradabilidade do efluente, mostrando que o pouco de DQO adsorvido era biodegradável, ou seja, não foram adsorvidas substâncias recalcitrantes pelo carvão ativado.

Tabela 4.13 - Biodegradabilidade do efluente após processos oxidativos e de adsorção em carvão ativado

Efluente	DQO (mg/L)	DBO_5 (mg/L)	DBO/DQO
Mistura	4.000	180	0,05
Após Fenton* (28°C)	1.008	468	0,5
Após Fenton + Carvão**	945	466	0,5
Fenton* (45ºC)	840	411	0,49
Fenton* (60ºC)	963	482	0,50

* - 12,7 g/L de H_2O_2; 1270 mg/L de Fe^{2+}; pH 3,0; 60 minutos de reação.
** - 2g/L de carvão Carbomafra 118 50-80 SA nº 170; 24 horas de contato

Em relação a influencia da temperatura na biodegradabilidade, pode-se notar que não há diferença significativa na relação DBO/DQO quando a temperatura é elevada de 28ºC para 60º C.

Capítulo 5) Conclusões

Nas condições estudadas neste trabalho, pordemos concluir que:

O processo de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) aplicado na corrente oleosa foi possível remover 90% de óleos e graxas, em pH 7, com 100mg/L de TANFLOC SL, tempo de coagulação de 1 min, tempo de floculação de 2min e pressão da câmara de flotação de 4 atm, usando um reciclo de 30%. Nestas condições, a concentração de O&G reduziu de 346 mg/L para 33 mg/L.

Com tratamento da mistura das correntes oleosa (37%) com a água ácida (63%), pelo reagente de Fenton foi possível remover 77% da DQO nas seguintes condições: pH 3; 12.750 mg/L de Peróxido de Hidrogênio; 1.270 mg/L de $Fé^{2+}$ e temperatura ambiente ($25^{o}C$). Nestas condições, a concentração da DQO diminuiu 3.957 mg/L para 910 mg/L. Na avaliação do efeito da temperatura sobre o processo Fenton foi obtido um pequeno aumento na remoção da DQO para 79% a temperatura de $45^{o}C$.

O tratamento da mistura das correntes oleosa (37%) com a água ácida (63%), por adsorção da em carvão ativado em pó 118 50-80 SA nº 170 – Carbomafra, foi possível remover 54% da DQO, usando uma concentração de carvão de 5 g/L, temperatura ambiente durante 4h de contato.

A isoterma de adsorção em carvão ativado não se ajustou a nenhum modelo de isoterma comumente utilizada no tratamento de efluentes (Langmuir e Freundlich). A adsorção em carvão ativado não contribuiu para a remoção de DQO do efluente nem para o aumento da biodegradabilidade (2g/L em 24 horas) da água de mistura.

Apesar do comportamento de adsorção da DQO pelo carvão ativado em pó 118 50-80 SA nº 170 – Carbomafra, ajustar-se melhor na isoterma de Freundlich, com 97% de correlação. Entretanto, a curva não se assemelhou com nenhum modelo de isoterma indicado na literatura. A isoterma apresentou o valor da variável 1/n elevado e igual a 12, sendo o valor recomendado na faixa de 0,3 a 0,7. Isto demonstra que este carvão não é adequado para aplicação neste tipo de efluente.

A combinação da sequência dos tratamentos Reagente de Fenton + Adsorção em Carvão Ativado apresentou uma remoção global de DQO de 83%, no entanto, o ganho da remoção, após o tratamento com reagente de Fenton, foi de apenas 20 %.

Foi obtido um aumento significativo da biodegradabilidade somente com o processo Fenton, aumentando-se a relação DBO/DQO de 0,05 para 0,5.

A combinação de processos usada neste estudo não conseguiu atingir uma concentração final de DQO menor que 150mg/L para que possa ser descartada. Entretanto, houve um aumento significativo na biodegradabilidade do efluente.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliação outros tipos de carvão ativado comercial de outras características e propriedades na remoção da matéria orgânica.
- Investigar outras variáveis que envolvem os processo de adsorção, tais como: pH; velocidade de agitação; etc.
- Avaliar a combinação de outros processos oxidativos avançados ou não com o tratamento biológico.

Capítulo 6) Referências Bibliográficas

ABNT - EB-2133 – **Carvão Ativado Pulverizado – Especificação, Associação Brasileira de Normas Técnicas**, Rio de Janeiro, 1991.

ALBUQUERQUE JUNIOR, E.C. DE; **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol Black B.** – Recife. UFP, 2002. Dissertação de mestrado.

ALMEIDA, K.M.; **Aplicação dos Processos de Pervaporação e Fenton para remoção de Estireno e Reúso de Água de Processos** – Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ, 2007. Tese de doutorado

AQUAFLOT; **Ensaios de Flotação Por Ar Dissolvido em Escala de Bancada** - Relatório Técnico. Porto Alegre, 2006

ARAUJO, F.V.F.; **"Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo"** – Rio de Janeiro, EQ/UFRJ – 2008. Tese de doutorado

ASTM 3860 **Standard Practice for Determination of Adsorptive capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique**. 2003.

BANSAL R. C.; GOYAL M.; A**ctivated Carbon Adsorption** - 1937

BURBANO, A. A., DIONYSION, D. D., SUIDAN, M. T., RICHARDSON, T. L.; **"Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent"**, Water Research, v.39, pp.107-118. 2005

CAVALCANTE, A.M.; **Técnicas Oxidativas para a Remoção do Teor de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo** – Rio de Janeiro. COPPE/UFRJ, 2005. Dissertação de mestrado

CHAMARRO, E., A. MARCO, et al. **"Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability"**. Water Res., v.35, n.4, p.1047-1051, 2001.

CHU, W., KWAN, C. Y., CHAN, K. H., CHONG, C.; **"An unconventional approach to studying the reaction kinetics of the Fenton's oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid"**, Chemosphere, v. 57, pp. 1165-1171. 2004

CLAUDINO, A.; **Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes** – Florianópolis. UFSC, 2003. Dissertação de mestrado

COONEY, D. O.; **Adsorption Design for Wastewater Treatment Boca Raton**, Florida, USA. Lewis Publishers. 1999

CORREA, R. A.; **Desenvolvimento de Sistema Fluidizado para Adsorção de Fenol de Soluções Aquosas com Resinas Poliméricas Comerciais**. – Rio de Janeiro. EQ/UFRJ. 2006. Tese de doutorado

COUTO H.J.B.; **Tratamento de Efluentes Através da Flotação por Ar Dissolvido** - Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003. Dissertação de Mestrado)

DA SILVA, A.S.; **Avaliação da Capacidade de Remoção de Saxitoxinas por Diferentes Tipos de Carvão Ativado em Pó (CAP) Produzidos no Brasil** – Brasília. ENC/FT/UnB, 2005. Dissertação de Mestrado

DE OLIVEIRA, R.C.G.; **Estudos de Variáveis Interfaciais e Operacionais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido** – Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1995. Dissertação de mestrado)

DI BERNARDO L.; DI BERNARDO A.; CENTURIORE FILHO P.L.; **Ensaios de Tratabilidade de Água e de Resíduos Gerados em Estação de Tratamento de Água.** São Carlos, 2002.

ECKENFELDER, W. W.; **Industrial water pollution control.** 3ª ed. USA: Editora McGraw-Hill Ltda., 2000

ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S. et al.; **"Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation"**, Water Research, v. 36, pp. 1034-1042, 2002

FERREIRA, E.J.B.; **Avaliação dos processos de sedimentação e flotação no tratamento de águas do mar** – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2003. Dissertação de mestrado

HALL, K. R.; EAGLETON, C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T.; **Ind. Eng. Chem. Fundam.**; v. 5; p. 212; 1966.

http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/petrosix/portugues/conheca/index.asp - acesso em 29/05/2009

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z.; **"Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment"**, Waste Management, v. 31, pp. 361-377, 1993

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. ABES, 3ª edição, Rio de Janeiro, 1995.

KOKAL, S.: **Crude oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review**. Society of Petroleum Engineers (SPE): Saudi Aramco, 2005. SPE Production & Facilities, SPE Annual Technical Conference na Exhibition, San Antonio, SPE 774977, 5 February 2005)

KWON, B. G., LEE, D. S., KANG, N., YOON, J.; **"Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent"**, Water Research, v. 33, n. 9, pp. 2118-2118. 1999

LIN, S. H., LIN, C. M., LEU, H. G.; **"Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation"**, Water Research, v. 33 n. 7, pp. 1735-1741. 1999

MELO, M.V.; **Tratamento de águas oleosas por flotação**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002. 140 p. Tese de Doutorado.

METCALF e EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw-Hill, 4th edition, Boston, 2003.

MEZZARI, I.A.; **Utilização de Carvões Adsorventes para o Tratamento de Efluentes contendo pesticidas.** Florianópolis, 2002. Dissertação de mestrado

ORTIZ, N.; **Estudo da Utilização de Magnetita Como Material Adsorvedor dos Metais Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} e Cd^{2+}, em Solução** – São Paulo. IPEN/USP, 2000. Tese de doutorado

PIMENTEL, M.A.S.; **Remoção de Fenóis e cresóis pelo processo de eletro-fenton e aplicação em efluente da indústria aeronáutica** – Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003. Tese de doutorado

RADICH, A.S.; PEREIRA, A.R.; **Unidade Piloto para Clarificação de Efluente da Indústria Têxtil** – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006. Projeto Final de Curso)

REGO, F.C.A.; **Estudo do Hidrociclone Cilíndrico de uma Unidade de Flotação Centrífuga com Auxílio de Fluidodinânimica Computacional** - Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2008. Dissertação de Mestrado).

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U.; STROTMANN, U. **A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods**. Water Research, V.37, (7), p. 1571-1582, 2003.

ROSA, J.J.; **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por lotação** – Processo FF. Porto Alegre: PPGEM-UFRGS, 2002. Tese de Doutorado)

SASSANO, F.C.N.; **Integração entre os Processos Foto Fenton e Lodo Ativado no Tratamento de Efluentes contendo Compostos Orgânicos Recalcitrantes** – São Paulo. USP, 2008. Dissertação de mestrado

SILVA, A. C., **Tratamento do Percolado de Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE - Rio de Janeiro, 2002.

SMWW, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (Eds: L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, A. D. Eaton, E. W. Rice), American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington, DC 2005.

STACHIW R.; **Modelagem e Simulação do Processo de Adsorção de Compostos Orgânicos em Xisto, Catalisador Exaurido de FCC e Carvão Ativado em Pó.** – Paraná. UTFPR, 2008 – Tese de doutorado

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ; **Projeto Efluente Limpo** – Relatório Técnico. Paraná, 2007

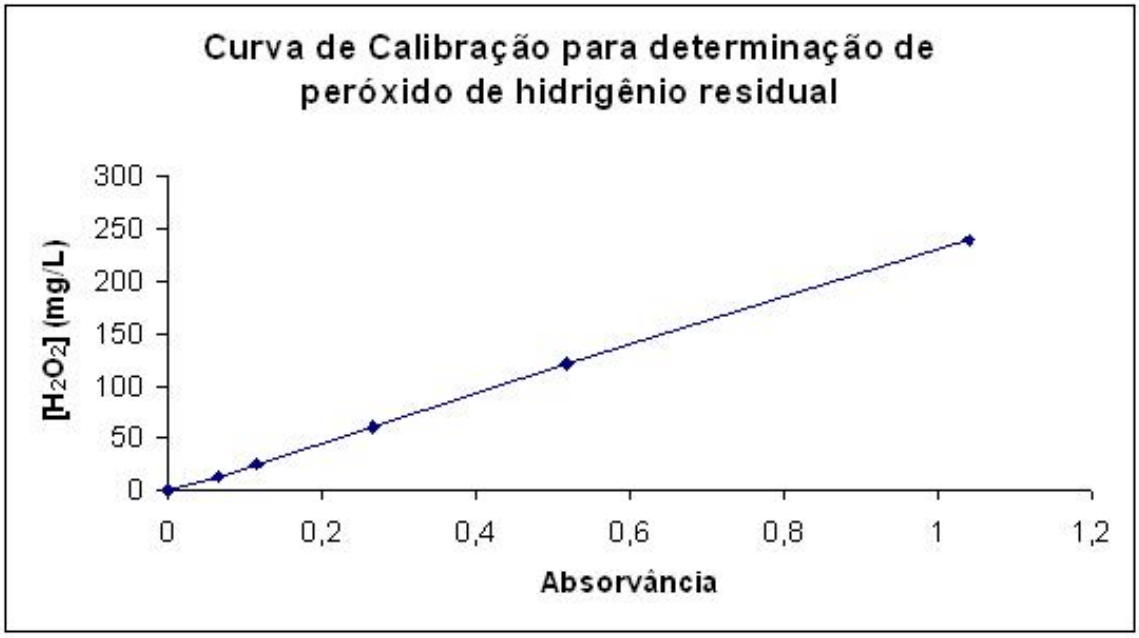
VALENCIA, C.A.V.; **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Águas Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola** – Rio de Janeiro. PUC/RJ - 2007. Dissertação de mestrado.

VOYUTSKY, S. – **Colloid Chemistry** – 1978.

ANEXO 1

Curva de $[H_2O_2]$ x Absorvância para a determinação de peróxido de hidrogênio residual

$[H_2O_2]$	Absorvância
0	0
12	0,064
24	0,115
60	0,268
120	0,518
240	1,041



ANEXO 2

Ficha dos principais produtos utilizados neste trabalho

Carvão Carbomafra 118 50-80:

CARBOMAFRA		***BOLETIM TÉCNICO CARVÃO ATIVADO 118 50/80***	
Curitiba, 14/01/2008	*Boletim Número : 1026*	Revisão: 0	Folha: 1/1

CARBONO 118-50/80

O Carbono 118-50/80 é um carbono ativado pulverizado, produzido a partir de matéria prima vegetal selecionada, obtido pelo processo físico de ativação.

APLICAÇÃO

CARBONO 118 50/80 é utilizado no tratamento de vinagre, cerveja, açúcar, óleos vegetais, ácidos orgânicos, glutamato monossódico, gelatina, lactose, entre outros.

ESPECIFICAÇÕES

N°. de Iodo (mg I2/g C.A.)..... min. 800
Eficiência Relativa ao Melaço (%)..... min. 100
Cinzas (%)..... máx. 10
Umidade (%).....máx. 10
pH .....5 – 7
Granulometria (%) ..... 50-80 passante # 325 mesh

EMBALAGEM

Sacos de papel multifolheado revestido internamente com polietileno.
Peso Líquido: 10, 20 e 25 kg

COPIA NÃO CONTROLADA

TANFLOC SL: Disponível em:

http://www.tanac.com.br/PT/upload/produtos/TANFLOC%20%20SL.pdf?PHPSESSID=a21053f4284b62a2e300cb29e118a000 – acesso em 25/07/2009

TANFLOC SL

1. PRODUTO

TANFLOC SL é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal e que atua como:

- Coagulante
- Floculante
- Auxiliar de coagulação, no tratamento de águas em geral.

TANFLOC SL é capaz de atuar em um amplo espectro de aplicações, em conformidade com testes preliminares (jar-test) e orientações da equipe de assistência técnica e desenvolvimento de produto da Tanac SA.

2. APRESENTAÇÃO

TANFLOC SL LÍQUIDO é acondicionado em bombonas de polietileno com 50 kg ou containeres de 1000 kg.
TANFLOC SL PÓ é fornecido em sacos de 25 kg, podendo ser na forma paletizada se requerida.

3. ANÁLISE TÍPICA

TANFLOC SL

Aspecto físico	LÍQUIDO*	PÓ FINO HIGROSCÓPICO
Umidade ao embalar (%)	-	4,5 – 6,5
Viscosidade (s, 25°C Copo Ford n°4)	máx. 50	não aplicável
pH (xarope)	1,3 - 2,3	-
pH (sol. aq. 10% p/v)	-	1,8 – 2,7

*Solvente: exclusivamente água.

4. PROPRIEDADES

TANFLOC SL atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sendo este o processo responsável pela formação de flocos e conseqüente sedimentação.

TANFLOC SL não altera o pH da água tratada, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0.

5. APLICAÇÃO

TANFLOC SL pode ser aplicado diretamente, quando na forma líquida, ou sob a forma de uma solução diluída, sozinho ou em combinação com outros agentes como Sulfato de Alumínio, Cloreto Férrico, etc.

Recomenda-se **TANFLOC SL** nas seguintes áreas de aplicação:

- Efluentes de metalurgia, papel e papelão, curtumes, indústrias alimentícias e químicas, em tratamento primário e secundário.
- Efluentes petroquímicos, no tratamento secundário de sistemas integrados.
- Indústria cerâmica, na recuperação de esmaltes e separação de argilas.
- Efluentes de abatedouros de aves, no processo de flotação.
- Tratamento de água de abastecimento, em plantas convencionais e compactas.

6. ESTOCAGEM

TANFLOC SL mantém suas características de coagulante e/ou floculante e auxiliar de coagulação inalteradas, quando estocado em ambiente seco, ventilado, protegido da luz solar e em embalagem fechada.
Condições inadequadas de armazenagem, como ambientes sujeitos a altas temperaturas e/ou períodos prolongados, poderão causar alterações nas características físicas do produto, como o incremento da viscosidade. Entretanto, mesmo podendo não acarretar uma perda na performance do produto, tais fatores devem ser evitados.

REGISTRO NO MINISTÉRIO DA SAÚDE:
Produto não passível de registro no Ministério da Saúde, conforme Ofício nº 205/99-GGSAN/ANZA/MS, de 27/09/99, Processo nº 25025-003041/98

As sugestões e recomendações se baseiam em nossas experiências, mas não se constituem em uma garantia de nossa parte. Nossos clientes deverão ajustar convenientemente os produtos aconselhados às suas condições de trabalho, bem como aos outros produtos empregados durante o processo. As sugestões acima são dadas a título informativo.

Revisão: AC0507