



UNICAMP – UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Danielle Lacerda Lupetti Ferraz

# **REMOÇÃO DE FENÓIS POR ADSORÇÃO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

CAMPINAS

2011

Danielle Lacerda Lupetti Ferraz

# **REMOÇÃO DE FENÓIS POR ADSORÇÃO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Antonio Carlos Luz Lisbôa

CAMPINAS

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F413r Ferraz, Danielle Lacerda Lupetti  
Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo / Danielle Lacerda Lupetti Ferraz. -- Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fenóis. 2. Adsorção. 3. Carvão ativado. 4. Águas residuais. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Phenols removal by adsorption of effluent of petroleum refinery

Palavras-chave em Inglês: Phenols, Adsorption, Activated carbon, Wastewater

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Theo Guenter Kieckbusch, Leonardo Fregolente

Data da defesa: 22/08/2011

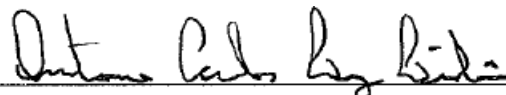
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Danielle Lacerda Lupetti Ferraz

# REMOÇÃO DE FENÓIS POR ADSORÇÃO DE EFLUENTE DE REFINARIA DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de concentração Engenharia de Processos.

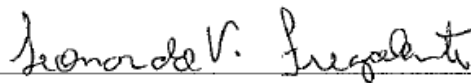
Aprovação em 22/08/2011.



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa – Orientador  
UNICAMP – FEQ



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch  
UNICAMP – FEQ

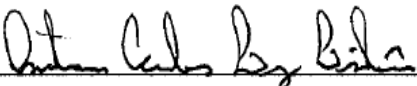


Dr. Leonardo Fregolente  
PETROBRAS – REPLAN

CAMPINAS

2011

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Danielle Lacerda Lupetti Ferraz e aprovada pela banca em 22 de agosto de 2011.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa (Orientador)

A Deus, Soberano e Supremo.

Ao meu esposo Arthur Ferraz, pelo amor, paciência e incentivo nos momentos da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Foram muitos os que me ajudaram a concluir este trabalho.

Meus agradecimentos...

...a Deus, pois sem Ele, nada seria possível;

...ao meu esposo Arthur Ferraz, pelo companheirismo, amor e compreensão;

... aos meus pais e irmão, pela confiança;

...ao orientador Prof. Antonio Lisbôa pela orientação, amizade, sugestões e confiança durante as atividades deste trabalho;

...à empresa REPLAN, em especial ao Leonardo Fregolente, Tiago Reche, Rogério Camparotti, Bento Camargos e aos demais amigos do laboratório, pela presteza e fornecimento de materiais e informações essenciais para o desenvolvimento deste projeto;

...aos amigos do LDPSP e LEA da UNICAMP pela ajuda para desenvolver este trabalho;

...a todos os professores pelos conselhos e ensinamentos importantes no curso e na vida profissional, em especial ao Prof. Theo e Profa. Meuris por terem participado da banca de qualificação de mestrado;

...aos demais idealizadores, coordenadores e funcionários da UNICAMP pela solidariedade;

...aos amigos pelo auxílio e amizade;

...a todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.





“Qualquer novo conhecimento provoca dissoluções e novas integrações”

(Hugo Hofmannsthal)

## RESUMO

A crescente demanda de derivados de petróleo proporciona cada vez mais a necessidade desses produtos na sociedade atual. Este fato é reconhecido pelo desenvolvimento do país, com investimentos e desenvolvimentos em produtos energéticos e não energéticos oriundos do processamento do petróleo e, como consequência, são gerados grandes volumes de efluentes, em que os componentes fenólicos são presentes contaminantes comuns. Tratam-se de compostos tóxicos, carcinogênicos e que possuem boa solubilidade em água e baixa capacidade de biodegradação. Levando-se em conta esse aspecto, este estudo propôs mitigar os impactos ambientais utilizando o processo de adsorção em carvão ativado para remoção de fenóis. Para o desenvolvimento dessa pesquisa foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o petróleo, algumas consequências geradas devido ao seu processamento, apresentando também técnicas de tratamento do efluente água fenólica, selecionando a adsorção como método mais eficiente e econômico para o tratamento, além do estudo experimental realizado para analisar a viabilidade técnica do tratamento, em que a caracterização do adsorvente e o conhecimento da dinâmica de adsorção são imprescindíveis para esse estudo. Os métodos de caracterização utilizados foram: análise granulométrica, umidade, massa específica real, *bulk density*, morfologia de superfície, área superficial, grupos funcionais, pH e análise elementar. Para um estudo mais abrangente dos fatores operacionais foi avaliada a zona de transferência de massa (ZTM) em relação à vazão de alimentação, indicando que a vazão com menor valor de ZTM foi de 3 mL min<sup>-1</sup>; foi estudado o efeito da temperatura de adsorção por banho infinito indicando que a melhor temperatura de operação, dentre as estudadas, foi de 20°C. Resultados obtidos pelo estudo mostraram que a adsorção de fenóis utilizando carvão ativado granular apresentou boas eficiências, em que a capacidade de adsorção de fenóis por unidade de massa de carvão ativado até o ponto de ruptura e saturação do leito foram 57,7 mg g<sup>-1</sup> e 185,2 mg g<sup>-1</sup> respectivamente para condição de vazão 3 mL min<sup>-1</sup>, granulometria do adsorvente 0,855 mm, temperatura ambiente, pH=10 e concentração de 4000 ppm em massa do efluente. Ainda, foi construído uma isoterma de adsorção e os dados

de equilíbrio foram correlacionados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich, em que o modelo de Langmuir foi o que melhor representou os dados de equilíbrio no processo.

Palavras chave: fenol, adsorção, carvão ativado, água fenólica.

## ABSTRACT

The increasing demand of petroleum derivative provides more and more need for these products in current society. This fact is recognized by the development of the country, with investments and developments in energy and non-energy products from the processing of petroleum and, therefore, has generated large volumes of effluent, in which the phenolic compounds are common contaminants. These are toxic compounds, carcinogens and that have good water solubility and low capacity for biodegradation. Taking this into account, this study proposed to mitigate environmental impacts using the adsorption process on activated carbon to remove phenols. For the development of this research, it was conducted a literature review on petroleum, some consequences generated due to processing, and also presented techniques for the treatment of the phenolic water, selecting adsorption as the most efficient and economic for the treatment beyond the experimental study undertaken to examine the technical feasibility of treatment, the characterization of the adsorbent and the knowledge of the dynamics of adsorption are instrumental to this study. The following methods were used: particle size analysis, moisture, real specific mass, bulk density, surface morphology, superficial area, functional groups, pH and elemental analysis. For a more comprehensive study of operational factors evaluated the mass transfer zone (MTZ) in relation to flow rate, indicating that the flow rate with a lower value of MTZ was  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ; the effect of temperature infinite bath adsorption indicating that the best operating temperature, among those studied, was  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Results obtained by the study showed that the adsorption of phenols using granular activated carbon showed good efficiency in the phenol adsorption capacity per unit mass of activated carbon to the breakthrough point and saturation of the bed were  $57,7 \text{ mg g}^{-1}$  and  $185,2 \text{ mg g}^{-1}$  respectively for flow rate condition  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , adsorbent particle size of  $0,855 \text{ mm}$ , ambient temperature,  $\text{pH}=10$  and  $4000 \text{ ppm}$  in mass concentration of the effluent. Still, it was built an adsorption isotherm and the equilibrium data were correlated using the Langmuir and Freundlich models, in which the Langmuir model was best represented the equilibrium process.

Keywords: phenol, adsorption, activated carbon, phenolic water.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação parcial do processamento do petróleo.....	8
Figura 2 – Porcentagem de alguns derivados produzidos em 2009 pela PETROBRAS.....	9
Figura 3 – Água fenólica produzida na REPLAN.....	14
Figura 4 – Relações entre os componentes da adsorção.....	16
Figura 5 – Representação da ZTM.....	19
Figura 6 – Comportamento de uma curva de ruptura.....	20
Figura 7 – Tipos de isotermas de adsorção.....	22
Figura 8 – Carvão ativado (a) pulverizado (b) granulado.....	26
Figura 9 – Tipos de isotermas de adsorção de acordo com BET.....	30
Figura 10 – Principais grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão ativado.....	31
Figura 11 – Unidade experimental simplificada de adsorção.....	45
Figura 12 – Histograma da distribuição granulométrica.....	53
Figura 13 – Distribuição granulométrica acumulada de grossos e finos.....	53
Figura 14 – Representação do modelo GGS para o carvão ativado.....	56
Figura 15 – Representação do modelo RRB para o carvão ativado.....	56
Figura 16 – Detalhes da estrutura porosa do carvão ativado.....	60
Figura 17 – Isoterma representada pelos resultados de BET.....	61
Figura 18 – Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método de BJH.....	63
Figura 19 – Curva de ruptura obtida no experimento à temperatura de 20°C, 4000 ppm em massa e diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm.....	67
Figura 20 – Influência da temperatura na adsorção de fenóis por banho infinito à 4000 ppm em massa e diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm.....	69
Figura 21 – Isoterma de adsorção de fenóis por carvão ativado granular à temperatura de 20°C, vazão de 3 mL min <sup>-1</sup> e diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm.....	70
Figura 22 – Ajuste dos dados de equilíbrio para o modelo de Langmuir linearizado.....	71

Figura 23 – Ajuste dos dados de equilíbrio para o modelo de Freundlich linearizado .....	72
Figura 24 – Representação dos dados de equilíbrio no modelo de Langmuir.....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas para análise da massa específica real .....	37
Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas para análise de <i>bulk density</i> .....	38
Tabela 3 – Condições experimentais utilizadas para a técnica BET .....	40
Tabela 4 – Condições experimentais utilizadas para análise de pH do carvão ativado.....	42
Tabela 5 – Valores dos parâmetros fixos de adsorção a serem utilizados nos experimentos.....	45
Tabela 6 – Níveis dos fatores de adsorção para estudo da vazão de alimentação .....	47
Tabela 7 – Níveis dos fatores de adsorção em sistema em batelada .....	49
Tabela 8 – Distribuição granulométrica do carvão ativado .....	52
Tabela 9 – Dados utilizados para cálculo do EMPD .....	54
Tabela 10 – Dados extraídos do experimento para o cálculo da umidade do carvão.....	57
Tabela 11 – Umidade do carvão ativado .....	57
Tabela 12 – Resultados obtidos pela técnica de picnometria a gás .....	58
Tabela 13 – Massa específica real do carvão ativado.....	58
Tabela 14 – Resultados obtidos para o cálculo da <i>bulk density</i> .....	59
Tabela 15 – <i>Bulk density</i> do carvão ativado. ....	59
Tabela 16 – Área superficial e alguns parâmetros determinados pela técnica de adsorção de N <sub>2</sub> a 77K .....	62
Tabela 17 – Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado .....	64
Tabela 18 – pH do carvão ativado .....	64
Tabela 19 – Determinação dos elementos presentes na superfície do carvão ativado pela análise elementar .....	65
Tabela 20 – ZTM para as vazões estudadas .....	67

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades físicas e químicas do fenol.....	11
Quadro 2 – Comparações entre a adsorção física e química .....	17

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AgNO<sub>3</sub> – Nitrato de prata

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

API – *American Petroleum Institute*

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BJH – Banet, Joyner e Halenda

BSW – *Bottom Sediment and Water*

CA – Carvão Ativado

CAP – Carvão Ativado Pulverizado

CAG – Carvão Ativado Granular

CEPAGRI – Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo

CH<sub>4</sub> – Metano

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CLC – Cromatografia Líquida Clássica

CNP – Conselho Nacional do Petróleo

CO – Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEMA – Departamento de Engenharia de Materiais

DTP – Dessorção em Temperatura Programada

EMPD – *Effective Mean Particle Diameter*

EIA – *Energy Information Administration*

EPA – *Environmental Protection Agency*

FCC – *Fluid Catalytic Cracking*

FEQ – Faculdade de Engenharia Química

FEM – Faculdade de Engenharia Mecânica

GGG – Gates-Gaudin-Schumann

GLP – Gás Liquefeito do Petróleo

H<sub>2</sub> – Hidrogênio

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Peróxido de hidrogênio

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – Ácido fosfórico

HCl – Ácido clorídrico

HNO<sub>3</sub> – Ácido nítrico

IQ – Instituto de Química

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

KOH – Hidróxido de potássio

LCPP – Laboratório de Análises e Caracterização de Produtos e Processos

LDPSP – Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados

LEA – Laboratório de Engenharia Ambiental

LPS – Laboratório de Processos Sólido-fluido

LRAC – Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

Mbpd – Mil barris por dia

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MGF – Massa do grupo funcional

N<sub>2</sub> – Nitrogênio

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – Carbonato de sódio

NaHCO<sub>3</sub> – Bicarbonato de sódio

NaOCl – Hipoclorito de sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – Persulfato de amônia

NOS – Nitrogênio, oxigênio e enxofre

OMS – Organização Mundial de Saúde

PCZ – Ponto de Carga Zero

PIM – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

QAV – Querosene de Aviação

REPLAN – Refinaria de Paulínia

RRB – Rosin-Rammler-Bennet

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas

UPGN – Unidade de Processamento de Gás Natural

XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

ZnCl<sub>2</sub> – Cloreto de zinco

ZTM – Zona de transferência de massa



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Letras Latinas

<i>b</i>	Constante de Langmuir	$[L^3M^{-1}]$
<i>C</i>	Concentração de adsorbato	$[ML^{-3}]$
<i>d</i>	Diâmetro	$[L]$
<i>D</i>	Abertura da peneira correspondente a fração retida	$[L]$
<i>f</i>	Fator de pureza do titulante	$[ ]$
<i>g</i>	Gramas	$[M]$
<i>G</i>	Energia livre de Gibbs do sistema	$[ML^2T^{-2}]$
<i>h</i>	Altura do leito	$[L]$
<i>H</i>	Entalpia do sistema	$[ML^2T^{-2}]$
<i>k</i>	Capacidade de adsorvente	$[(MM^{-1})(L^{-3}M^{-1})]$
<i>K</i>	Parâmetro do modelo GGS	$[ ]$
<i>M</i>	Parâmetro do modelo GGS	$[ ]$
<i>m</i>	Massa	$[M]$
<i>n</i>	Intensidade de adsorção	$[ ]$
<i>N</i>	Parâmetro do modelo RRB	$[ ]$
<i>N</i>	Fator para uma dada fração da peneira	$[ ]$
<i>P</i>	Tamanho médio efetivo da partícula	$[ ]$
<i>q</i>	Capacidade de adsorção	$[MM^{-1}]$
<i>Q</i>	Vazão volumétrica da água fenólica	$[L^3T^{-1}]$
<i>R</i>	Porcentagem mássica retida em cada fração	$[ ]$
<i>S</i>	Entropia do sistema	$[ML^2T^{-2}\theta^{-1}]$
<i>t</i>	Tempo	$[T]$

$T$	Volume de titulante	$[L^3]$
$U$	Umidade	$[\%]$
$V$	Volume	$[L^3]$
$x$	Fração retida	$[\ ]$
$Z$	Parâmetro do modelo RRB	$[\ ]$

### Sobrescritos

$b$	Ponto de ruptura
$bi$	Banho infinito
$br$	Branco
$bulk$	<i>Leito</i>
$entrada$	Entrada
$eq$	Equilíbrio
$ia$	Inicial de adsorvente
$máx$	Máxima
$p$	Poros
$r$	Ponto de saturação do leito
$real$	Real
$sa$	Seca de adsorvente
$saída$	Saída da coluna de adsorção
$sat$	Saturação
$t$	Total
$u$	Útil

### Letras Gregas

$\Delta$	Varição	$[\ ]$
$\rho$	Massa específica real	$[ML^{-3}]$

$\sigma$	<i>Bulk density</i>	[ML <sup>-3</sup> ]
$\tau$	Tempo adimensional	[ ]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
2.1 PETRÓLEO	4
2.1.1 Breve histórico	4
2.1.2 Origem do petróleo	5
2.1.3 Composição e características	5
2.2 PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO	6
2.2.1 Extração	6
2.2.2 Refino	7
2.3 CONSEQUÊNCIAS RELATIVAS À EXTRAÇÃO E REFINO DO PETRÓLEO	9
2.3.1 Fenol	10
2.3.1.1 Produção da água fenólica	12
2.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTOS DA ÁGUA FENÓLICA	13
2.4.1 Adsorção	14
2.4.1.1 Breve histórico	14
2.4.1.2 Definição	15
2.4.1.3 Adsorventes	25
2.4.1.3.1 Carvão Ativado	26
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	34
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	34
3.1.1 Caracterização física	35
3.1.1.1 Distribuição granulométrica	35
3.1.1.2 Umidade	36
3.1.1.3 Massa específica real	36
3.1.1.4 <i>Bulk density</i>	37

3.1.1.5	Morfologia de superfície .....	38
3.1.1.6	Área superficial e tamanho dos poros .....	39
<b>3.1.2</b>	<b>Caracterização química</b> .....	<b>40</b>
3.1.2.1	Grupos funcionais.....	40
3.1.2.2	Análise de pH .....	41
3.1.2.3	Análise elementar .....	42
3.2	AMOSTRAGEM DO EFLUENTE.....	43
<b>3.2.1</b>	<b>Determinação da concentração de fenóis</b> .....	<b>43</b>
3.3	SISTEMA EXPERIMENTAL .....	44
3.4	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....	46
<b>3.4.1</b>	<b>Preparação do carvão ativado para a adsorção</b> .....	<b>46</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Ensaio de adsorção</b> .....	<b>46</b>
3.4.2.1	Estudo da vazão de alimentação pela avaliação da ZTM.....	46
3.4.2.2	Estudo da temperatura de adsorção por banho infinito .....	49
3.4.2.3	Construção da isoterma de adsorção .....	50
3.4.2.4	Ajuste dos dados de equilíbrio pelos modelos Langmuir e Freundlich.....	50
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	52
<b>4.1.1</b>	<b>Caracterização física</b> .....	<b>52</b>
4.1.1.1	Classificação granulométrica.....	52
4.1.1.2	Umidade .....	57
4.1.1.3	Massa específica real .....	58
4.1.1.4	<i>Bulk density</i> .....	59
4.1.1.5	Morfologia de superfície .....	59
4.1.1.6	Área superficial e tamanho dos poros .....	61
<b>4.1.2</b>	<b>Caracterização química</b> .....	<b>63</b>
4.1.2.1	Grupos funcionais.....	63
4.1.2.2	Análise de pH .....	64
4.1.2.3	Análise elementar .....	65
4.2	AMOSTRAGEM DO EFLUENTE.....	66
<b>4.2.1</b>	<b>Determinação da concentração de fenóis</b> .....	<b>66</b>

<b>4.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO .....</b>	<b>66</b>
<b>4.3.1 Estudo da vazão de alimentação pela avaliação da ZTM .....</b>	<b>66</b>
<b>4.3.2 Estudo da Temperatura de adsorção por banho infinito.....</b>	<b>68</b>
<b>4.3.3 Construção da isoterma de adsorção .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3.4 Ajuste dos dados de equilíbrio pelos modelos Langmuir e Freundlich .....</b>	<b>70</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>76</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>77</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>86</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>89</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial o mundo desenvolveu e utilizou muita tecnologia. A sociedade como um todo procurava meios para suprir suas necessidades e com isso propiciou a busca e processamento de recursos naturais, sem preocupação com os efeitos negativos que causariam como, por exemplo, possíveis esgotamentos e descarga de poluentes na atmosfera.

No Brasil ocorreu um grande desenvolvimento tecnológico, sobretudo a partir de 1970, exigindo grande produção dos derivados do petróleo, uma vez que o uso crescente dos derivados proporcionou a geração de uma diversidade de produtos cada vez mais utilizados pela sociedade.

A crescente demanda pelo uso do petróleo faz com que aumente a extração e as atividades a ela associadas. Uma das consequências negativas do uso e manipulação do petróleo é a geração de efluentes poluidores, causando problemas ambientais e sociais com efeitos em todo o ambiente: ar, flora e fauna, água e solo (CHUVILIN; MICLYAEVA, 2003; KHARAKA; OTTON, 2007).

Em uma indústria petrolífera, especificamente em uma refinaria, são gerados diversos efluentes em várias etapas do processo. Um desses efluentes é a água fenólica que é altamente poluidora devido à presença de compostos fenólicos, classe de contaminantes em destaque recentemente por serem conhecidos seus efeitos tóxico e carcinogênico (BEKER et al., 2010).

As leis ambientais têm contribuído e avançado significativamente com o intuito de minimizar os impactos gerados devido à quantidade de contaminantes que são descartados para o meio ambiente. A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 357, publicada em 17 de março de 2005 em nível federal, e o decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976, instituída pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), em nível estadual, estabelece o padrão de lançamento de efluentes industriais de qualquer fonte poluidora. A concentração de fenóis totais, em efluentes, não deve exceder 0,5 mg L<sup>-1</sup>, valor considerado baixo frente às concentrações geradas pelas indústrias. Embora a Organização Mundial da Saúde (OMS), proponha limites para a concentração de componentes

em efluentes, não apresenta valores de referência para os fenóis totais, e sim alguns derivados fenólicos (BRASIL, 2005; SÃO PAULO, 1976).

A fim de atender os limites estabelecidos de emissão de fenóis nos corpos receptores e minimizar os impactos ambientais gerados pelas indústrias petrolíferas, a água fenólica, com concentração de 4000 ppm (em massa) de fenóis totais, deve passar por processos de tratamento antes de ser lançada para o meio ambiente.

Vale ressaltar que, que o petróleo não deixará de ser uma matéria-prima essencial para a produção de produtos energéticos e não energéticos ao longo dos próximos anos. Sendo assim, é necessário planejar um estudo ambiental para que seja possível mitigar os impactos gerados pela indústria do petróleo.

Para a escolha de um melhor tratamento de efluente e recuperação de um produto não há um método ou condição que possam ser aplicados de forma geral, ou seja, cada efluente possui suas características específicas e por isso os tratamentos são empregados avaliando suas particularidades.

Diversos pesquisadores estudaram a remoção de fenóis em efluentes advindos de atividades do petróleo. Dentre eles, alguns podem ser citados: Almeida et al. ([199-?]) mencionam os processos de tratamento da água em que um deles é a utilização de carvão ativado para a adsorção de uma grande variedade de compostos orgânicos. Oliveira e Oliveira (2000) apresentaram diferentes rotas de processamento utilizadas para remover contaminantes tóxicos presentes nas águas produzidas, destacando-se o método de adsorção dos componentes fenólicos, obtendo alta eficiência para a remoção de compostos aromáticos. Santos, Alsina e Silva (2005) relatam que a adsorção em leito fixo tem se tornado uma importante operação para adsorver componentes orgânicos presentes em efluentes.

Dentro desse contexto, o objetivo desse trabalho é estudar o processo de adsorção de fenóis (fenol, m-cresol, o-cresol, 3,4 dimetilfenol e 2 etilfenol) em leito fixo de carvão ativado, com o intuito de verificar a recuperação do agente poluidor e obtenção de água isenta de contaminantes para que possa ser reutilizada no processo ou lançada para os corpos receptores, garantindo assim menores impactos ambientais. Para isso, foi estudado o efeito vazão de alimentação por meio da análise da zona de transferência de massa, além do estudo da temperatura de adsorção por banho infinito. Sabendo-se os melhores parâmetros de operação em relação à vazão e temperatura,

construiu-se a isoterma de adsorção e foi feito o ajuste dos dados de equilíbrio pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Será apresentado também um breve histórico e características do petróleo, além da produção de seus derivados, em especial ao processo que gera o efluente água fenólica. Espera-se que o processo de adsorção de fenóis seja eficiente, obtendo resultados satisfatórios para propor um acréscimo positivo ao processo de refino e também alcançando os limites estabelecidos de descarte de compostos poluentes para o meio ambiente.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 PETRÓLEO**

#### **2.1.1 Breve histórico**

A partir de 1859 o mundo conheceu um produto que estimulou enormemente a economia. O Coronel Edwin Drake encontrou petróleo na Pensilvânia e, com isso, começou então a sua exploração (MARTINS, 2009).

No Brasil, as buscas pelo petróleo se iniciaram em 1864. Mas foi em 1897 que surgiu o primeiro poço petrolífero do país, sendo explorado pelo fazendeiro Eugênio Ferreira Camargo no município de Bofete (São Paulo), apesar de que somente dois barris de petróleo foram extraídos (LUCCHESI, 1998).

Já em 1939, o governo de Getúlio Vargas estabeleceu o Conselho Nacional do Petróleo (CNP), instituindo a primeira Lei do Petróleo que estabelece a estruturação e regularização das atividades petrolíferas como: exploração, importação, exportação, transporte, distribuição e comércio do petróleo e seus derivados (LUCCHESI, 1998; MARTINS, 2009).

Em meados de 1950, o movimento de partidos políticos de esquerda lançou a campanha “O Petróleo é Nosso”. Então, Getúlio Vargas criou, em 1953, a PETROBRAS consignando-lhe o monopólio da pesquisa, produção, refino e transporte do petróleo e seus derivados (MARTINS 2009).

Com o passar dos anos o petróleo se tornava cada vez mais valorizado no mercado internacional e com isso seu preço sofreu um acréscimo bastante significativo. Então, na tentativa da internacionalização do petróleo brasileiro com o objetivo de trazer novos investimentos no país, em 1997 a empresa PETROBRAS deixou de deter o monopólio estatal e foi criada a Agência

Nacional do Petróleo (ANP), gás natural e biocombustíveis, órgão executor do gerenciamento do petróleo (LUCCHESI, 1998).

Em 2003, o petróleo representava 62,1% da energia global e, desde então, projeções realizadas pela *Energy Information Administration* (EIA), indicaram que o petróleo em 2030 ainda representará cerca de 59,5% no fornecimento de energia para o mundo (KHARAKA; OTTON, 2007).

### **2.1.2 Origem do petróleo**

O petróleo é de origem orgânica (fóssil), ou seja, originário da decomposição de animais e vegetais. Segundo Dalemont (1961), “a matéria-prima foi sem dúvida o plâncton, enorme massa de organismos marinhos microscópicos, vegetais ou animais, que foram pouco a pouco depositando no fundo das águas e se transformaram pela ação de bactérias, em uma lama”.

Formado por milhões de anos, o petróleo (juntamente com água, compostos inorgânicos, entre outros) é encontrado em rochas (massa esponjosa de formações sedimentares), mais precisamente no interior dos poros, cujas permeabilidade e porosidade permitem a produção. Elas estão localizadas abaixo de várias camadas de solo, sendo o lugar onde é encontrado petróleo chamado de reservatório (THOMAS, 2001).

Os reservatórios possuem volumes bastante variáveis, estão localizados em diversas profundidades e estão sob pressões consideráveis. O petróleo pode ser encontrado por perfurações *onshore* (realizadas em terra) e *offshore* (realizadas em mar) em diversos países; os maiores produtores mundiais em relação ao ano de 2010 são: Arábia Saudita, Rússia, Estados Unidos da América e Irã (EIA, 2011; THOMAS, 2001).

### **2.1.3 Composição e características**

O petróleo possui composição que varia devido à sua origem, condições de transporte e armazenamento, mas, basicamente, é uma mistura complexa de compostos orgânicos,

predominando uma fração de 57% de hidrocarbonetos saturados, seguido de 29% de compostos aromáticos e 14% de resinas e asfaltenos, compreendendo os compostos contendo os heteroátomos nitrogênio, oxigênio e enxofre (NOS). Dentre os hidrocarbonetos saturados têm-se os acíclicos saturados ou parafínicos e cíclicos saturados ou naftênicos. Os compostos aromáticos também são denominados de cíclicos não saturados ou naftenoaromáticos. Já as resinas e asfaltenos são componentes policíclicos, de alta massa molar (FALLA et al., 2006; VEIGA, 2003; ZÍLIO; PINTO, 2002).

Esse produto é inflamável, menos denso que a água, tem cheiro característico e cor variando entre negro e castanho claro. Uma das caracterizações dos petróleos é pela densidade expressa em graus *American Petroleum Institute* (API). A densidade do petróleo é bastante variável, apresentando desde leves ( $API > 31,1$ ), médios ( $22,3 < API < 31,1$ ), pesados ( $10,0 < API < 22,3$ ) e extrapesados ( $API < 10,0$ ) (DALEMONT, 1961; SZKLO, 2005).

No Brasil, o petróleo bruto provém de uma variedade de campos petrolíferos, mas, predominante o petróleo extraído possui característica pesada, ou seja, de baixo grau API (FALLA et al., 2006).

## 2.2 PRODUÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO

A produção de derivados envolve basicamente em duas etapas: extração e processamento do petróleo.

### 2.2.1 Extração

O processo de extração envolve, primeiramente, estudos geológicos para obter informações sobre as características do petróleo por meio de análises dos poços a serem explorados. Após esses estudos, o poço petrolífero é explorado utilizando equipamentos para essa operação com o objetivo de extrair o petróleo. Em seguida, esse petróleo passa pelo tratamento primário, secundário e terciário com o intuito de separar água, óleo e gás. Essa água, denominada de água produzida, é gerada pela água de formação (água existente naturalmente no reservatório) e é

constituída basicamente de sais, compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, além de produtos químicos adicionados durante o processo de extração. A composição de água produzida varia durante a vida do campo e cujo volume tende a crescer à medida que o campo envelhece (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Nesse processo parte da água é reinjetada no poço com a finalidade de manter a pressão dentro do mesmo e a outra parte é encaminhada para tratamento. O gás separado é levado para a Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) para seu devido processamento, como o próprio nome diz (BERNARDES, 2009). O óleo obtido, contendo geralmente abaixo de 1% de água (*Bottom Sediment and Water – BSW 1%*) e 500 ppm de sal, é encaminhado para as refinarias de petróleo para obter os derivados (informação verbal)<sup>1</sup>

### 2.2.2 Refino

Após o processo de extração, o petróleo é refinado com o objetivo de se obter uma maior quantidade de derivados de alto valor comercial com menor custo operacional possível. Os processos de refino são sistemas complexos de várias operações, dependendo das propriedades físicas e químicas do óleo a ser processado e dos produtos desejados. Ainda, em um esquema de refino não existe uma única técnica que seja aplicável a processar qualquer petróleo bruto (NEIVA, 1983).

Os processos de refino são classificados em processos de separação, conversão e tratamento. Dentre os processos de separação estão constituídos basicamente os processos de dessalgação e destilação, como mostrados na Figura 1 (MARIANO, 2001).

O processamento de beneficiamento do petróleo envolve primeiramente a dessalgação, que tem a função de retirar água com impurezas a ela associadas como sais, metais e sólidos suspensos, reduzindo a concentração para 0,2% de água e 5 ppm de sal para evitar a corrosão nos equipamentos, contaminação e perda de estabilidade do refino. Esse processo se dá utilizando dessaladoras possuindo ao menos duas grades de eletrodos. A água com impurezas é separada do petróleo por meio da adição de desemulsificadores para que ocorra a quebra da estabilidade da

---

<sup>1</sup> Contato pessoal com a PETROBRAS, em novembro de 2009.

emulsão, com a aplicação de um campo elétrico. Nesse processo gera-se uma lama oleosa e uma corrente de água salgada residual (ABADIE, 1999; BERNARDES, 2009).

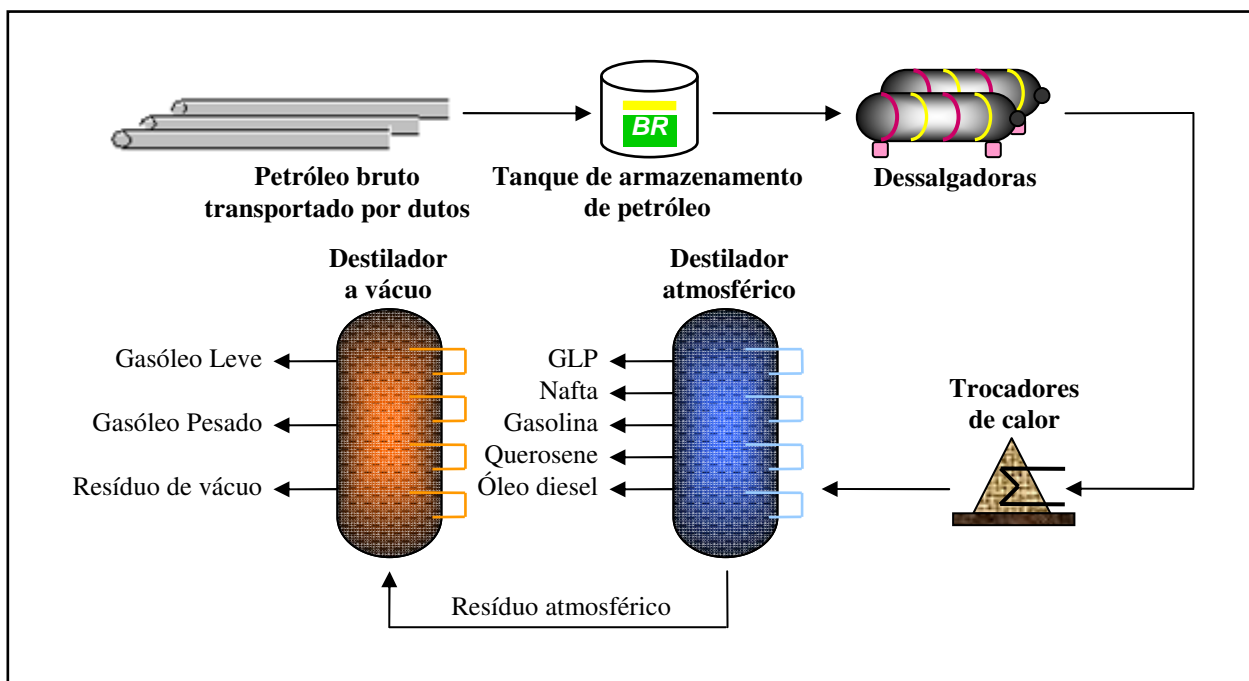


Figura 1 – Representação parcial do processamento do petróleo (Baseado em: SZKLO, 2005).

Em seguida, o petróleo é pré-aquecido em trocadores de calor e aquecidos em fornos entre 300°C e 400°C e encaminhado para o processo de destilação (atmosférica e a vácuo), sendo essa etapa o coração da indústria de petróleo, que consiste basicamente de destiladores caracterizados em seu interior por pratos de fracionamento, permitindo que o petróleo seja fracionado por meio de intervalos de temperaturas, obtendo produtos tais como: gases combustíveis, gasolina e óleo diesel (SZKLO, 2005).

Um dos produtos obtidos do destilador a pressão atmosférica é o resíduo atmosférico, ou seja, a fração pesada. Esse produto segue para o destilador a vácuo (pressões de 0,01 a 0,05 atm), onde é extraída mais uma parcela de óleo diesel além de frações de um produto pesado chamado de gasóleo, servindo como matéria-prima para a produção de gases combustíveis, gasolina, lubrificantes, entre outros. O resíduo obtido no fundo do destilador a vácuo é encaminhado para a produção de asfalto ou é utilizado como óleo combustível (SZKLO, 2005).

Além dos processos de separação, são utilizados processos subsequentes para otimizar a obtenção de certos produtos desejados, sendo eles a conversão e tratamento. Nos processos de conversão há, por exemplo, o coqueamento retardado, craqueamento térmico e catalítico, alquilação e hidrocraqueamento. Já nos processos de tratamento são citados alguns, como: tratamento mercox, bender e hidrotatamento (BRANCO, 2011; SZKLO, 2005).

No Brasil, o petróleo é convertido em derivados como: diesel, gasolina automotiva, óleos combustíveis, nafta e querosene de aviação (QAV). A Figura 2 apresenta as porcentagens desses derivados (ANP, 2010; PETROBRAS, 2009).

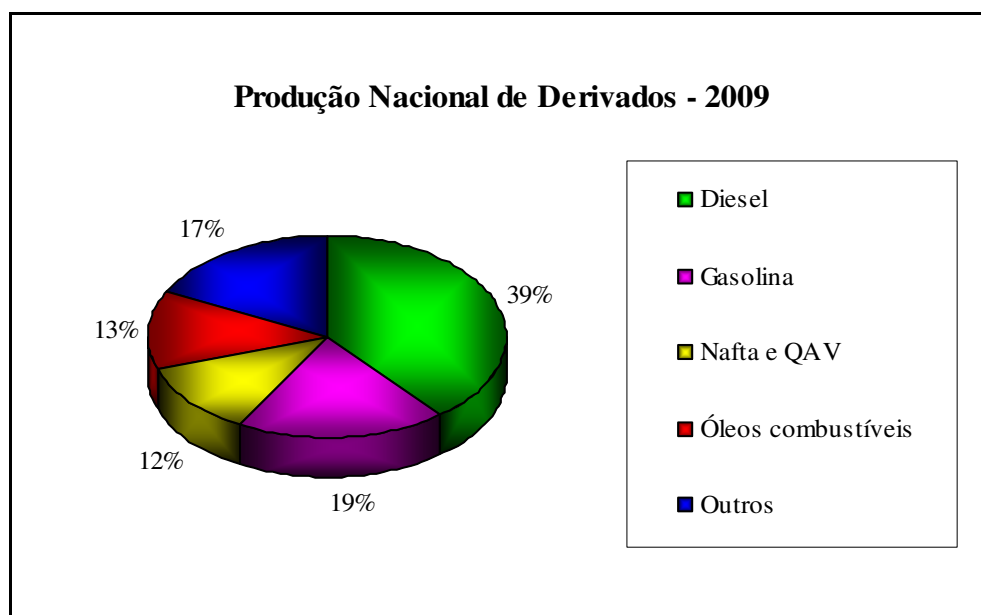


Figura 2 – Porcentagem de alguns derivados produzidos em 2009 pela PETROBRAS (ANP, 2010).

### 2.3 CONSEQUÊNCIAS RELATIVAS À EXTRAÇÃO E REFINO DO PETRÓLEO

Para a produção dos produtos oriundos do processamento do petróleo, as indústrias petrolíferas consomem grande quantidade de água e energia, gerando grandes volumes de efluentes poluidores devido às falhas, limitações ou falta de eficiência nos processamentos, em consequência do desenvolvimento populacional e industrial.

Em decorrência desses fatores, as indústrias de petróleo possuem um alto potencial de impactos gerados no meio ambiente. Um exemplo desses impactos é a região de Cubatão, no estado de São Paulo, que em meados de 70 e 80 era conhecida como o “vale da morte”, pelo fato de que havia várias empresas poluidoras existentes nessa área e eram elas as responsáveis pelos níveis alarmantes de poluição (MARIANO, J., 2001).

Outro problema pode ser citado. De acordo com Mariano (2001), a Baía de Guanabara recebe toneladas de efluentes proveniente de refinaria, além da refinaria armazenar grande volume de efluentes em tanques na própria unidade, podendo alcançar o lençol freático da região.

Esses impactos gerados no meio ambiente resultam em poluição, ou seja,

Na degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente: prejudica a saúde, segurança, o bem estar da população, criem condições adversas às atividades sociais e econômicas, afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais (BRASIL, 1981).

Os efluentes que são gerados e lançados para o meio ambiente contêm diversos compostos responsáveis pela poluição. Uma classe de poluentes que tem merecido destaque nos últimos anos são os compostos fenólicos.

### **2.3.1 Fenol**

O fenol, conhecido também como hidróxibenzeno, é produzido a uma taxa de 6 milhões de toneladas por ano (BUSCA et al., 2008). Considerado como poluente prioritário, o fenol é corrosivo, tóxico e cancerígeno, apresentando periculosidade mesmo em baixas concentrações, além de conferir odor e sabor desagradáveis quando presentes nos corpos d’água (BEKER et al., 2010; DABROWSKI et al., 2005; LÁSZLÓ; PO DKOŚCIELNY; DABROWSKI, 2006). Outro fator é a alta solubilidade dos fenóis em água e a sua resistência à biodegradação, tornando o lançamento desse composto em corpos receptores um sério problema ambiental (BUSCA et al., 2008; NOGUEIRA et al., 2007). O Quadro 1 apresenta algumas características do fenol.

O fenol, como uma substância pura, é utilizado industrialmente como um desinfetante, anti-séptico, como solvente para produção de lubrificantes e resinas (BUSCA et al., 2008).

<b>Propriedades do fenol</b>	
<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
<b>Massa molar</b>	94,11 g mol <sup>-1</sup>
<b>Massa específica à 25°C</b>	1,034 g cm <sup>-3</sup>
<b>Ponto de fusão</b>	40,9°C
<b>Ponto de ebulição</b>	181,75°C
<b>Solubilidade em água à 20°C</b>	8,4g de fenol / 100 mL de água
<b>Área superficial</b>	3,05.10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> / molécula
<b>Diâmetro molecular</b>	0,62 nm

Quadro 1 – Propriedades físicas e químicas do fenol (BUSCA et al., 2008; CETESB, 2010; HSIEH; TENG, 2000b; JUANG; SHIAU, 1999).

Os fenóis estão incluídos em destaque na lista de poluentes de acordo com a *Environmental Protection Agency* (EPA), dos USA, situado em sexagésimo quinto dentre os 126 principais poluentes (EPA, 2011).

Esses compostos estão presentes em efluentes provenientes de diversas indústrias como: celulose, petroquímica e siderúrgica (ALHAMED, 2009; DABROWSKI et al., 2005). Dentre os processos estão o branqueamento da celulose, fabricação de tintas, plásticos e no processamento de resinas fenólicas, coqueificação do carvão e craqueamento catalítico (BEKER et al., 2010; SOUZA, F., 2009).

As leis ambientais têm contribuído e avançado significativamente com o objetivo de eliminar ou minimizar a quantidade de poluentes gerados em atividades antropogênicas. No Brasil, o CONAMA, por meio da resolução n° 357 de 17 de março de 2005, e a CETESB, pelo decreto n° 8468 de 8 de setembro de 1976, estabelecem o valor de 0,5 mg L<sup>-1</sup> como nível máximo de fenóis totais a ser lançado por qualquer tipo de efluente (BRASIL, 2005; SÃO PAULO, 1976).



A concentração desse composto aromático presente em efluentes de refinarias petrolíferas pode variar significativamente, como menciona Busca et al. (2008), em que cada refinaria possui uma concentração característica de acordo com o processo empregado nas empresas.

Ainda, segundo Cavalcanti et al. (2009), “um estudo afirma que dentre os poluentes orgânicos presentes nos efluentes de refinarias de petróleo em concentrações mais elevadas se destaca o fenol, resíduo que é gerado principalmente no craqueamento catalítico”.

### 2.3.1.1 Produção da água fenólica

Cada tipo de petróleo tem seus limites quanto à quantidade e qualidade de frações leves, médias e pesadas. Então, para transformar algumas frações de petróleo de baixo valor comercial em derivados de maior interesse, é necessário encaminhar essa carga para o *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), um dos processos de conversão em refinarias de petróleo. Nesse processo há modificação na estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos, por meio da quebra, da junção ou rearranjo molecular (SZKLO, 2005).

No craqueamento catalítico, para que ocorra a quebra de grandes moléculas em moléculas de hidrocarbonetos menores, é empregado calor, pressão e catalisador, com o objetivo de produzir como, por exemplo, óleo leve e pesado, Gás Liquefeito do Petróleo (GLP) e nafta em que, aproximadamente, 80% da produção de nafta é equivalente ao craqueamento catalítico e 20% por destilação. Os catalisadores utilizados no craqueamento catalítico, usualmente, podem ser zeólita ou alumina (informação verbal)<sup>1</sup>

A unidade FCC tem como carga uma mistura de gasóleos de vácuo produzidos na unidade de destilação. O craqueamento catalítico ocorre, mais comumente, em leito fluidizado, em que a carga é pré-aquecida a temperatura entre 260°C e 430°C e em seguida entra em contato com o catalisador quente à 700°C, na linha de alimentação (*riser*) ou dentro de um leito, suficiente para evaporação da carga (informação verbal)<sup>1</sup>.

Os catalisadores utilizados apresentam pequena granulometria e, quando os vapores de hidrocarbonetos entram em contato com o catalisador no leito, a mistura apresenta propriedades

---

<sup>1</sup> Contato pessoal com a PETROBRAS, em novembro de 2009.

de um fluido. Na saída do leito os vapores e o catalisador são separados. Os vapores são encaminhados para uma torre de fracionamento para separação das frações e posterior coleta. Já os catalisadores devem ser regenerados continuamente ou periodicamente utilizando processo de queima do coque com ar, uma vez que o craqueamento produz coque que deposita sobre a superfície do catalisador, conferindo redução da atividade catalítica. Esse processo de queima gera grande quantidade de energia, sendo aproveitada para suprir a demanda energética do próprio processo (informação verbal)<sup>1</sup>.

Após o processo FCC, o GLP e a nafta produzida, por apresentarem alta corrosividade, são encaminhados para o processo de tratamento. A nafta é tratada com água (solução de soda cáustica) e os produtos obtidos na seção de tratamento são: nafta craqueada tratada e o efluente água fenólica que é constituída principalmente pelo componente fenol, seguido de m-cresol, o-cresol, 3,4 dimetilfenol e 2 etilfenol. Após essa etapa, os produtos são amostrados, analisados e enviados para os seus respectivos tanques de armazenamento (informação verbal)<sup>1</sup>.

As atividades petrolíferas possuem alto grau de risco em promover problemas ambientais e grandes impactos sociais, fazendo com que necessite de um bom gerenciamento das suas atividades.

## 2.4 TÉCNICAS DE TRATAMENTOS DA ÁGUA FENÓLICA

O efluente água fenólica (Figura 3) é gerada em grandes volumes no processo de craqueamento catalítico em unidades de refino.



---

<sup>1</sup> Contato pessoal com a PETROBRAS, em novembro de 2009.

Figura 3 – Água fenólica produzida na REPLAN.

Como refinarias geram o efluente água fenólica com concentrações de fenóis acima do permitido pelo CONAMA, esse efluente não deve ser lançado para o meio ambiente sem prévio tratamento, sendo necessário realizar o tratamento da água fenólica para assim ser reutilizada no processo ou lançada para os corpos receptores, a fim de mitigar os impactos ambientais que podem ser ocasionados por esse ato.

Existem vários tipos de processos para o tratamento de efluentes industriais que foram desenvolvidos e aperfeiçoados nos últimos anos, com o intuito de reduzir a gravidade da poluição que é gerada quando esses efluentes são lançados para os corpos receptores. Pode-se citar métodos de tratamento comuns para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos em efluentes, no caso os fenóis, como, por exemplo: ozonização, processos biológicos, extração por petróleo e adsorção (BUSCA et al., 2008; BEKER et al., 2010).

A ozonização ainda é um processo de elevado custo pelo grande consumo de energia. Já os processos biológicos apresentam uma grande desvantagem por não serem aplicáveis para altas concentrações de fenóis, devido à esses compostos apresentarem toxicidade aos microorganismos. (TANCREDI et al., 2004; VEERESH; KUMAR; MEHROTRA, 2005).

Dentre as técnicas citadas, a alternativa que tem sido mais frequentemente utilizada e atraído bastante atenção é a adsorção, pois essa tecnologia apresenta como um método eficiente e econômico no tratamento de efluentes, apresentando uma alta habilidade para adsorver componentes orgânicos, como os fenóis (ALHAMED, 2009; CAYRES, 2006; DABROWSKI et al., 2005; FERNANDES, 2005; LÁSZLÓ; PODKOŚCIELNY; DABROWSKI, 2006; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000; SANTOS; ALSINA; SILVA, 2003; SCHNEIDER; 2008; SOUZA, F., 2009).

## **2.4.1 Adsorção**

### **2.4.1.1 Breve histórico**

Segundo Ruthven (1984) a descoberta do fenômeno da adsorção foi por Scheele e Fontana, na segunda metade do século XVIII, quando eles estudaram o comportamento de alguns gases na presença de carvão. Porém, a aplicação da adsorção foi somente desenvolvida na segunda guerra mundial em máscaras de gases tóxicos, que usavam carvão ativo como adsorvente.

Desde a descoberta desse fenômeno, a adsorção tem sido empregada para purificação. Mas apenas em meados de 1970 a adsorção foi reconhecida como uma operação unitária para a separação em grandes quantidades de componentes, com sua aplicação estimulada pela petroquímica (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é um processo de alta seletividade para separação de componentes, tendo-se destacado como uma operação unitária, além de possuir uma característica muito importante para aplicação nas indústrias: o baixo consumo energético (RUTHVEN, 1984).

Atualmente, o processo de adsorção é empregado industrialmente em diversas aplicações como, por exemplo, desumidificação de gases, recuperação de solventes valiosos, separação de gases raros, secagem de gases e remoção de contaminantes em efluentes industriais (RUTHVEN, 1984).

#### 2.4.1.2 Definição

A adsorção é o fenômeno que envolve a concentração de substâncias em que moléculas (adsorbato ou adsorbato) de uma fase fluida (adsortivo) se concentram na superfície ou interface de um sólido (adsorvente) de alta área superficial, formando uma interação entre adsorbato e adsorvente. A afinidade entre um adsorvente e um adsorbato é a principal característica do processo de adsorção (Figura 4).

A interação que geralmente é a controladora do processo de adsorção é a afinidade existente entre o adsorvente e adsorbato. A solubilidade entre o adsorbato e o solvente também tem um papel muito significativo. Por exemplo: em uma solução aquosa, processo em que o adsorbato tende a se adsorver rapidamente na superfície do adsorvente é devido à baixa solubilidade do adsorbato com o solvente (FURUYA et al., 1997).

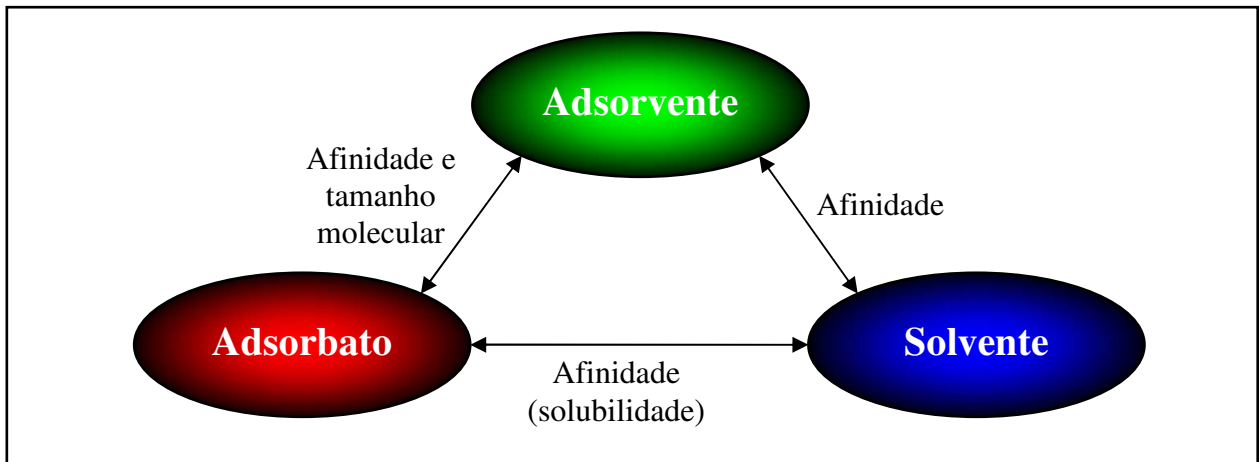


Figura 4 – Relações entre os componentes da adsorção (Adaptado de: FURUYA et al., 1997).

A atração do adsorvente por alguns tipos de adsorbato é tão intensa que praticamente todas as moléculas que sofrem o processo de adsorção permanecem retidas até a saturação dos sítios ativos do adsorvente ou até que as condições do meio (como pH e temperatura) se alterem, reduzindo as forças de atração entre adsorbato e adsorvente (GOMIDE, 1980).

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa causado pelo contato entre adsorvente e adsorbato. Os mecanismos de transferência de massa são dados por transporte das moléculas do adsorbato da fase fluida para a camada limite que circunda o adsorvente, transporte por difusão molecular do adsorbato da camada limite até a superfície externa do adsorvente, transporte do adsorbato para os poros do adsorvente, encontrando um sítio vazio de adsorção e a ocorrência da ligação entre o adsorbato e o adsorvente. Dependendo das características do sistema, uma dessas resistências pode ser dominante, sendo as demais desprezíveis, ou seja, a etapa mais lenta de transferência de massa é dita como a etapa limitante do processo (HO; MCKAY, 1998; TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

A velocidade de adsorção tende a diminuir com o tempo, ou seja, quando os sítios mais superficiais do adsorvente encontram-se ocupados de adsorbato, há dificuldade do adsorbato difundir para o interior do adsorvente para encontrar os sítios disponíveis.

Esse processo está intimamente ligado com as propriedades do adsorbato (tamanho e massa da molécula, polaridade, além da solubilidade do adsorbato no solvente utilizado), natureza do

adsorvente (tamanho, estrutura do poro e modo de preparação, o que condiciona os tipos de grupos funcionais em sua superfície), além das condições da solução (modo de contato do fluido com o sólido, pH, concentração de adsorbato, tensão superficial e temperatura), entre outros.

Em relação aos tipos de adsorção, classifica-se em: adsorção química e adsorção física. Na adsorção química ou quimissorção ocorre ligação química entre o adsorvente e o adsorbato, ou seja, há troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Se em um processo há adsorção de uma ou várias espécies iônicas na superfície do adsorvente e, simultaneamente, há a dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é denominado como troca iônica. Em muitos casos a quimissorção é irreversível devido à alteração da natureza química do adsorbato. Já adsorção física ou fisissorção ocorre em processos de purificação e separação. Essa operação caracteriza-se como um processo reversível, relacionada às forças físicas fracas de Van der Waals, em que a atração das moléculas do adsorbato com a superfície sólida é maior que as forças atrativas entre as moléculas do adsorbato com o próprio fluido (DABROWSKI, 2001; FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

As principais características que distinguem a adsorção física e química estão apresentadas no Quadro 2.

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Forma camadas moleculares sobrepostas	Forma uma única camada molecular
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
O calor de adsorção é de 10 a 20 kcal mol <sup>-1</sup>	O calor de adsorção é de 40 a 400 kcal mol <sup>-1</sup>
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da adsorção
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Quadro 2 – Comparações entre a adsorção física e química (BAGGIO, 2007; BANSAL; GOYAL, 2005; COUTINHO; TEIXEIRA; GOMES, 2001).

O processo de adsorção é espontâneo, ou seja, há uma redução da energia livre de Gibbs do sistema ( $\Delta G$ ) e com isso o  $\Delta G < 0$ . Como na adsorção as moléculas de adsorbato só podem se deslocar para a superfície do adsorvente, a variação de entropia do sistema ( $\Delta S$ ) torna-se  $\Delta S < 0$ . Contudo, conforme a Lei de Gibbs dada por  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , em que  $T$  é a temperatura, o  $\Delta H$  (variação de entalpia do sistema) é estabelecida como  $\Delta H < 0$ , comprovando que o processo de adsorção é exotérmico (RUTHVEN, 1984).

O estudo sobre adsorção (equilíbrio no sistema adsorbato e adsorvente) pode ser analisado quantitativamente por meio da cinética e isotermas de adsorção, baseando em dados experimentais. Essas duas informações são importantes para a escolha de um adsorvente adequado, na quantidade de adsorvente necessário para um processo e, conseqüentemente, para o dimensionamento do sistema de adsorção.

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção de um soluto. Esse comportamento do processo de adsorção é representado pelas Zona de Transferência de Massa (ZTM), na qual a zona corresponde à porção do leito em que o adsorbato presente na solução é transferido para o adsorvente, ou seja, é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre (GEANKOPLIS, 1993).

A Figura 5 representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito, onde tem-se um caso de fluxo ascendente. Inicialmente, como mostrado na coluna A, o adsorvente encontra-se isento de adsorbato e com isso a adsorção ocorre rapidamente no primeiro contato. No decorrer do processo a ZTM se desloca para as regiões superiores do leito. Nessa etapa (coluna B) ainda não ocorre variação da concentração do efluente na saída da coluna, ou seja, a concentração permanece inalterada. Já na coluna C, a ZTM atingiu a parte superior do leito e com isso a concentração de adsorbato na saída da coluna começa aumentar gradativamente. Diz-se, então, que o sistema iniciou a ruptura. Quando a ZTM atinge o topo do leito, como mostrado na coluna D, a concentração de adsorbato na saída da coluna aumenta consideravelmente até 50% em relação à concentração de alimentação e, posteriormente a variação da concentração diminui significativamente até igualar a concentração de alimentação da coluna de adsorção (GEANKOPLIS, 1993; MORENO-CASTILLA, 2004).

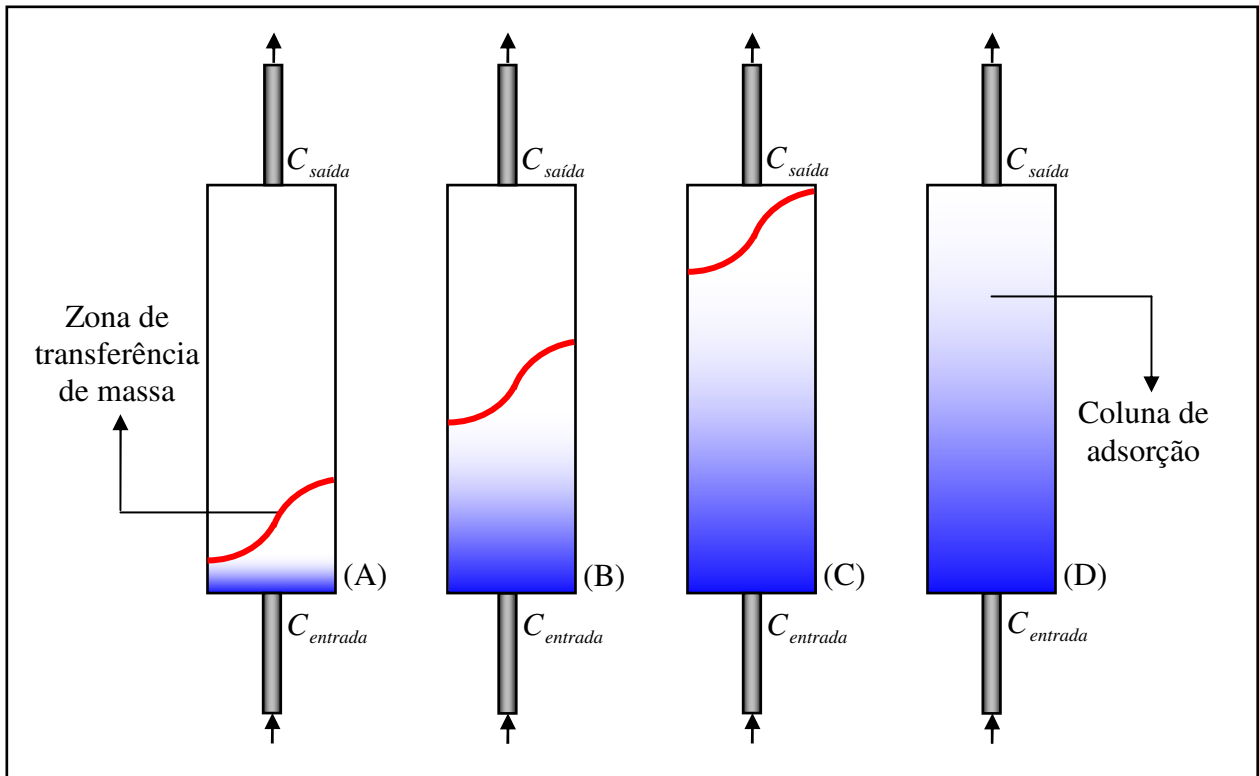


Figura 5 – Representação da ZTM no leito (Adaptado de: BARROS et al., 2001).

A ruptura ocorre quando a concentração relativa  $\left(\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}\right)$  é de 0,05 ou 0,10. Após a ruptura, a concentração passa a crescer acentuadamente até  $\left(\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}\right)$  atingir 0,50. A partir deste valor a concentração cresce lentamente até quando a concentração relativa  $\left(\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}\right)$  apresentar 0,95, caracterizando a saturação do leito (GEANKOPLIS, 1993)

O acompanhamento da forma das zonas de transferência de massa é feito por meio da monitoração da concentração do efluente na saída da coluna de adsorção. O resultado desse monitoramento reproduz o perfil da zona de transferência de massa no processo de adsorção de leito, chamado de curva de ruptura ou de efluência, como mostrado pela Figura 6.



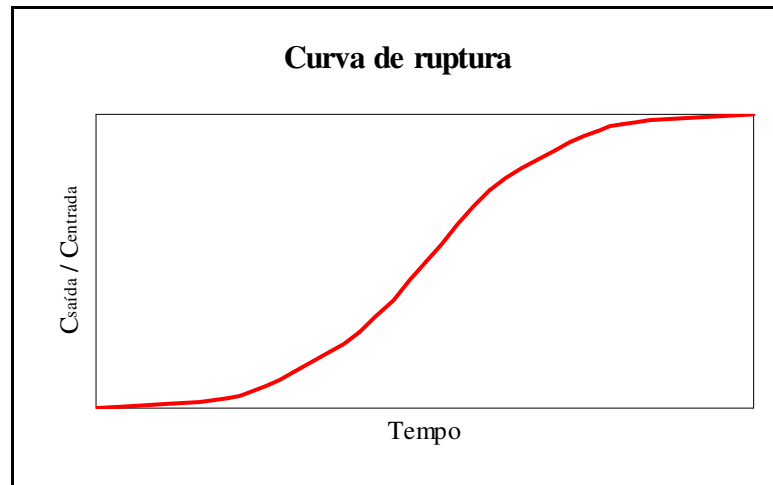


Figura 6 – Comportamento de uma curva de ruptura.

A curva de ruptura delinea a região onde ocorre a transferência de massa no leito, podendo ela ser mais inclinada ou não, dependendo das condições operacionais do processo de adsorção.

Se em um processo de adsorção a taxa de alimentação na coluna for constante, a ZTM se desloca de forma e velocidade constantes. Um aumento na vazão do sistema, por exemplo, aumenta a resistência à difusão do fluido no leito e, conseqüentemente, baixa utilização da capacidade do leito. Ainda, quando a coluna é operada com mínimas resistências difusionais, têm-se pequenos comprimentos de ZTM e, quanto menor foi o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (FOUST, 1982; GEANKOPLIS, 1993; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1982).

Para determinar as melhores condições de operação nos ensaios de adsorção como, por exemplo, a vazão de alimentação na coluna, avalia-se o comprimento da ZTM, que é determinado, segundo Geankoplis (1993), por meio da Equação 1.

$$ZTM = (1 - \tau)h_t \quad (1)$$

em que  $h_t$  refere-se à altura total do leito [cm] e  $\tau$  é o tempo adimensional, como mostrado na Equação 2.

$$\tau = \frac{t_u}{t_{sat}} \quad (2)$$

sendo  $t_u$  e  $t_{sat}$  definidos, respectivamente, nas Equações 3 e 4:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{C_b}{C_{entrada}} \right) dt \quad (3)$$

$$t_{sat} = \int_0^{t_r} \left( 1 - \frac{C_r}{C_{entrada}} \right) dt \quad (4)$$

em que  $t_u$  é o tempo equivalente à quantidade útil adsorvida [min],  $t_b$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação [min],  $t_{sat}$  é o tempo equivalente à quantidade adsorvida até a saturação do leito (equilíbrio de adsorção) [min],  $t_r$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 95% da concentração inicial de alimentação [min],  $C_b$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna no ponto de ruptura [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $C_r$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna no ponto de saturação [ $\text{mg L}^{-1}$ ] e  $C_{entrada}$  é a concentração do adsorbato em solução na entrada da coluna [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

As isotermas de adsorção, outra importante característica do processo de adsorção, reportam a capacidade de adsorção do leito (quantidade de adsorbato adsorvida em relação à quantidade de massa do leito adsorvente) com a concentração de adsorbato em equilíbrio a uma temperatura constante.

A quantidade de adsorbato adsorvida é determinada realizando um balanço material na coluna, representado pelas Equações 5 e 6 em relação ao ponto de ruptura e saturação respectivamente.

$$q_u = \frac{C_{entrada} Q}{1000 m_{sa}} \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{C_b}{C_{entrada}} \right) dt \quad (5)$$

$$q_{sat} = \frac{C_{entrada} Q}{1000 m_{sa}} \int_0^{t_r} \left( 1 - \frac{C_r}{C_{entrada}} \right) dt \quad (6)$$

em que  $q_u$  é quantidade de adsorbato adsorvida até o ponto de ruptura [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $C_{entrada}$  é a concentração do adsorbato em solução na entrada da coluna [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $Q$  é a vazão volumétrica da água fenólica [ $\text{mL min}^{-1}$ ],  $m_{sa}$  é a massa seca de adsorvente [g],  $t_b$  corresponde ao tempo em

que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação [min],  $C_b$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna no ponto de ruptura [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $q_{sat}$  é quantidade de adsorbato adsorvida até o ponto de saturação [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $t_r$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 95% da concentração inicial de alimentação [min] e  $C_r$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna no ponto de saturação [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

A Figura 7 apresenta diferentes características de isothermas de adsorção, reportando a interação dos componentes da adsorção.

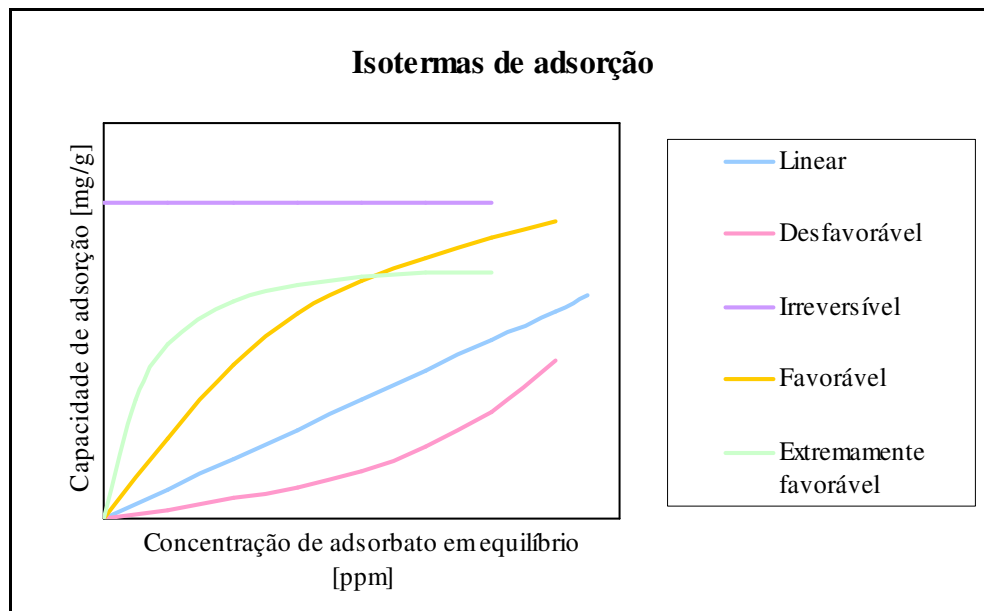


Figura 7 – Tipos de isothermas de adsorção (Adaptado de: MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1982).

A isoterma linear indica que a quantidade de adsorbato adsorvido é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida. A isoterma favorável e extremamente favorável indica que a quantidade de adsorbato adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida. Ao contrário da isoterma desfavorável, em que mesmo tendo uma alta concentração de equilíbrio na fase fluida, a adsorção não é favorável. Já a isoterma irreversível

mostra que a quantidade de adsorbato adsorvida é independente da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1982).

As isotermas podem ser representadas por modelos de equações simples. Esse modelo reporta a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração de adsorbato na fase fluida, após o equilíbrio. Mesmo tendo desenvolvidos vários modelos, nenhum deles podem ser aplicados de forma geral. Isso é aceitável, uma vez que os sistemas de adsorção possuem características bem particulares.

Vários modelos de isoterma são utilizados para representar os dados do processo de adsorção, sendo os mais importantes o Langmuir, Brunauer, Emmett e Teller (BET), Freundlich e equações de Dubinin. Os modelos de Langmuir e Freundlich são aplicáveis a processos de fisissorção e quimissorção. Já BET e Dubinin são importantes para analisar a adsorção física de gases em CA (BANSAL; GOYAL, 2005). Ainda, diversos pesquisadores relatam que, dentre vários modelos, os mais representativos são: Langmuir e Freundlich.

- Isoterma de Langmuir: proposto por Langmuir em 1918, é o modelo mais simples para representar a adsorção; Langmuir assumiu que:

- o adsorvente contém quantidades determinadas de sítios disponíveis para que aconteça a adsorção, com adsorção em monocamada em superfície homogênea.

- não há variação do nível de atividade entre um sítio e outro.

- a ocorrência do processo de adsorção em um sítio apresenta interação desprezível nos sítios vizinhos, ou seja, não há efeito entre as moléculas adsorvidas.

- a adsorção é dada por apenas uma molécula em um sítio ativo.

A isoterma de Langmuir é do tipo favorável e pode ser expressa pela Equação 7 e, de forma linearizada, pela Equação 8 (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1982).

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (8)$$

em que  $q$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa seca de adsorvente) [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $b$  é a constante de Langmuir (energia de adsorção) que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e adsorbato (altos valores de  $b$  indicam forte afinidade) [ $\text{L mg}^{-1}$ ] e  $C_{\text{eq}}$  é a concentração de adsorbato em equilíbrio [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

Quando  $bC_{\text{eq}}$  é muito maior que 1 a isoterma apresenta-se de forma favorável. Já quando  $bC_{\text{eq}}$  é menor que 1 a isoterma torna-se aproximadamente linear (SANHUEZA, 2004). A capacidade máxima de adsorção,  $q_{\text{máx}}$ , indica o número de sítios disponíveis do adsorvente. Portanto, os parâmetros  $b$  e  $q_{\text{máx}}$  representa a natureza do material adsorvente, podendo-os ser estudados para analisar o desempenho do processo de adsorção.

Esse modelo é muito utilizado por apresentar características de simplicidade e conveniência para determinar a capacidade de adsorção.

- Isoterma de Freundlich: surgiu para satisfazer a limitação do modelo de Langmuir em relação a dois pontos:
  - interação entre sítios vizinhos
  - a adsorção de apenas uma molécula em um sítio ativo do adsorvente

Seu modelo apresenta bons resultados em superfícies heterogêneas como os carvões ativados. A isoterma de Freundlich é do tipo extremamente favorável e pode ser representado pela Equação 9 e pela Equação 10 na forma linearizada (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1982)

$$q = k(C_{\text{eq}})^n \quad (9)$$

$$\log q = n \log C_{\text{eq}} + \log k \quad (10)$$

em que  $k$  é a constante referenciada pela capacidade de adsorvente [ $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ] e  $n$  é a constante referenciada pela intensidade de adsorção. Para adsorção de líquidos é adequado que  $n$  seja menor que 1.

Segundo Sanhueza (2004), “a equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais [...]”. Esse modelo é considerado como um dos que possui melhor ajuste em termos de modelos empíricos (RUTHVEN, 1984).

A seguir estão apresentadas algumas características dos adsorventes.

#### 2.4.1.3 Adsorventes

Em geral, os adsorventes devem possuir alta capacidade de adsorção, apresentando grande área superficial (estrutura bastante porosa), alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, boa resistência mecânica, vida útil longa e estabilidade sob condições operacionais (FOUST, 1982; GUO; CHEN; LONG, 2000).

Dentre os principais sólidos utilizados em processos adsorptivos estão: o carvão ativado (CA), as zeólitas, a sílica gel, a alumina, além das biomassas, argilas e alguns resíduos. Cada um desses adsorventes possui determinadas aplicabilidades de acordo com o processo em questão (FOUST, 1982; RODRIGUEZ-REINOSO, 2004).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados pelas indústrias para o tratamento de efluentes, por ser excelente na remoção de contaminantes orgânicos em fase líquida devido a sua grande área superficial e volume de poro, além de ser de fácil utilização, flexível e um produto relativamente de baixo custo (BUSCA et al., 2008; FURUYA et al., 1997; HSIEH; TENG, 2000a; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1982). Além disso, a técnica de adsorção utilizando carvão ativado foi mencionada pela EPA como sendo uma das melhores tecnologias disponíveis para o controle ambiental, em especial, na adsorção de componentes orgânicos, além do carvão ativado ser de fácil comercialização (MORENO-CASTILLA, 2004).

A fim de remover fenóis (fenol, m-cresol, o-cresol, 3,4 dimetilfenol e 2 etilfenol) do efluente água fenólica, os pesquisadores Zeid et al. (1995) e Dabrowski et al. (2005) relataram que o processo de adsorção utilizando carvão ativado granular (CAG) é uma técnica altamente utilizada para o tratamento de efluentes, além do CAG ser considerado um adsorvente efetivo principalmente para efluentes que apresentam compostos orgânicos presentes e que resistem à biodegradação.

Ainda, estudos desenvolvidos por Hansen e Davies (1994 apud OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000) mostraram que a técnica de adsorção utilizando o CAG é uma das tecnologias mais eficientes para a remoção de fenóis. Daniel (2009) também descreveu que o CAG é um dos carvões ativados mais indicados para a remoção de compostos aromáticos.

Roostaei e Tezel (2003) estudaram vários trabalhos desenvolvidos sobre adsorção de fenol. Segundo os autores, o adsorvente mais indicado para adsorver o fenol é o CA, pois esse adsorvente apresenta maior capacidade de adsorção.

#### 2.4.1.3.1 Carvão Ativado

O CA é formado por camadas de grafite distorcidas e cruzadas, ligadas entre si, constituindo uma rede tridimensional microcristalina. Os espaços entre essas camadas dão origem à porosidade do carvão e elevada área superficial, podendo apresentar tipicamente desde 600 a 2000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  (em alguns casos acima de 2500  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), volume de poro até 1  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$  e baixa massa específica real, ou seja, aproximadamente 2  $\text{g cm}^{-3}$ .

O carvão ativado pode existir em duas formas físicas mais comuns, como apresentada na Figura 8: carvão ativado pulverizado (CAP) e granular (CAG) (BANSAL, GOYAL, 2005; SINGH et al., 1996; STREAT; PATRICK; PEREZ, 1995). O CAP e o CAG são classificados de acordo com tamanho das partículas do carvão, em que o CAP possui diâmetro inferior que 0,074 milímetro (200 *mesh*) e o CAG apresenta diâmetro superior a 0,1 milímetro (aproximadamente 140 *mesh*) (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

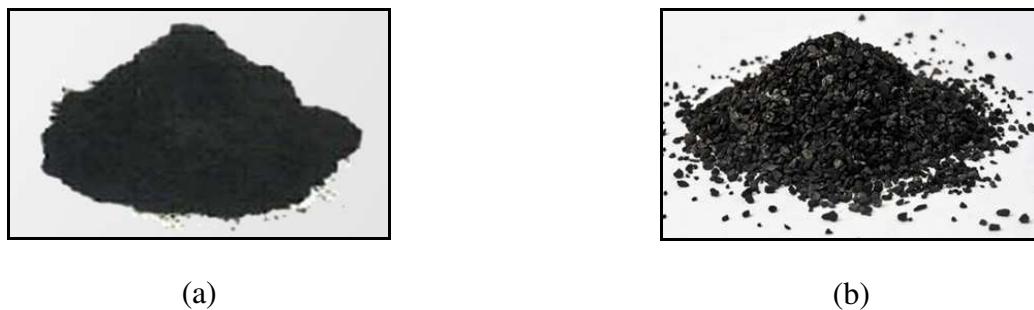


Figura 8 – Carvão ativado (a) pulverizado (b) granulado (GUARAMEX, 2011).

Diversos materiais com alto teor de carbono podem ser transformados em carvão ativados. Exemplos podem ser citados: ossos de animais, algas, casca de coco, serragem, madeiras, caroço de frutas, resíduos de petróleo e carvão mineral betuminoso (STREAT; PATRICK; PEREZ, 1995).

Segundo Rodriguez-Reinoso (1997), sementes de frutas, madeiras, resíduo de petróleo e carvão betuminoso são ideais para a produção de CA, uma vez que esses materiais apresentam um alto teor de carbono e baixos componentes inorgânicos.

A maioria dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade. Para que esse grau seja acrescido é necessário utilizar os processos de carbonização e ativação, obtendo, dessa forma, materiais ativados. Esses processos são executados utilizando equipamentos como: forno rotativo, de múltiplas bandejas, forno de coluna vertical e leito fluidizado (SOARES, 2001).

A carbonização é dada por tratamento térmico, ou seja, por processo de pirólise a uma temperatura abaixo de 800°C sob atmosfera inerte, com o objetivo de retirar componentes voláteis e gases leves como, por exemplo, monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) para obtenção de uma massa de carbono com um estrutura porosa que favorece a ativação posterior (BANSAL, GOYAL, 2005).

O produto da etapa anterior ainda não possui propriedades adsorptivas devido aos seus interstícios estarem ocupados por carbono desorganizado ou outros produtos da decomposição. Então, para que o carvão adquira propriedades adsorptivas, é necessário submetê-lo a etapa de ativação que consiste em reagir o material carbonizado com ativadores, visando o aumento do volume dos poros e área superficial do carvão.

Existem dois tipos de ativação: química e física. A ativação química envolve a impregnação de agentes oxidantes como, por exemplo, ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hipoclorito de sódio (NaOCl), persulfato de amônia ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), no precursor carbonizado e, posteriormente, o reagente químico é removido por extração, gerando a estrutura porosa do carvão ativado. Já a ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado, em que o carvão é submetido à oxidação térmica com um gás oxidante (vapor d'água, CO<sub>2</sub>, ar ou qualquer mistura de gases). Geralmente, a ativação física é realizada



utilizando uma faixa de temperatura de 800°C a 900°C (BANSAL, GOYAL, 2005; BOEHM, 2002; MENDÉZ, 2005).

As propriedades químicas e físicas do carvão ativado podem ser diferentes de acordo com os processos de carbonização e ativação utilizados, mas a composição típica do carvão pode ser: 88% de carbono, 0,5% de hidrogênio, 0,5% de nitrogênio, 1% de enxofre e 6 a 7% de oxigênio. Essas características dependem da natureza do material utilizado, do agente de ativação e das condições operacionais dos processos de carbonização e ativação (BANSAL; GOYAL, 2005; TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

Os processos de carbonização e ativação geram um aumento na estrutura porosa do carvão, criando maior área superficial externa e, principalmente, grande área superficial interna. Dada a carbonização e ativação do CA, segundo Coutinho, Teixeira e Gomes (2001),

a área externa aumenta quando a superfície do sólido apresenta imperfeições na forma de sulcos e fissuras com dimensões maiores em comprimento do que em profundidade. Já a área interna é formada pelas paredes dos sulcos, poros e cavidades com profundidades maiores do que o comprimento e que tenham abertura para o exterior. Poros fechados não contribuem para o aumento da área interna. Normalmente, a área interna é muito maior que a externa, sendo determinante da superfície total do sólido.

Os poros resultantes aos processos de carbonização e ativação são classificados em relação ao seu tamanho, podendo ser: microporosos ( $d_p < 2$  nm), mesoporosos ( $2$  nm  $< d_p < 50$  nm) e macroporosos ( $d_p > 50$  nm), em que  $d_p$  é o diâmetro dos poros. Ainda, os microporosos dividem em: ultramicroporosos ( $d_p < 0,7$  nm) e supermicroporosos ( $0,7$  nm  $< d_p < 2$  nm), segundo a classificação da IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*. O tamanho dos poros de um carvão pode ser predominantemente micro, meso ou maso, dado pelas condições de operação nos processos de carbonização e ativação do carvão (BANSAL; GOYAL, 2005; FIGUEIREDO et al., 1999; GREGG; SING, 1982).

O tamanho dos poros depende do tipo do material e da maneira de ativação do carvão. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente e, portanto o tamanho dos poros é uma propriedade essencial para se obter boas operações de adsorção.

A primeira teoria que relaciona a quantidade de gás adsorvida em relação à pressão de equilíbrio foi proposta por Langmuir em 1918, limitando a considerar a formação de uma monocamada do gás, apesar de ter estudado também a possibilidade da formação de camadas múltiplas, porém a equação para a isoterma por ele derivada era muito complexa. Dessa forma, na década de 30, Brunauer, Emmett e Teller estudaram a aplicação da isoterma de Langmuir à adsorção em multicamada e a equação por eles deduzida ficou conhecida como BET. (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938; GREGG; SING, 1982).

Para determinar se um adsorvente possui em sua estrutura física muitos poros, ou seja, se possui alta área superficial, faz-se necessário realizar análise de adsorção física de gases sobre a superfície porosa. Essa técnica se baseia pela quantidade de adsorbato que é utilizado para recobrir uma monocamada da superfície do adsorvente. O adsorbato mais empregado é o nitrogênio ( $N_2$ ) e, nesse caso, quando se utiliza nitrogênio a técnica é chamada de BET.

A técnica de BET se baseia na adsorção e dessorção de  $N_2$  a temperatura constante de 77K em função de diversas pressões relativas, empregando equações deduzidas por Langmuir e BET para determinar o volume de nitrogênio necessário para adsorver sobre a superfície do CA. Para pressões relativas superiores a 0,35 há formação de camadas múltiplas de  $N_2$  sobre o adsorvente, tornando a técnica BET não mais válida (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

Para análise de adsorção física de  $N_2$  sobre o CA, é necessário apresentar as classificações de isotermas propostas por BET, como mostrado na Figura 9 (volume de  $N_2$  adsorvido pela pressão relativa). As isotermas da Figura 9 mostram a relação entre a quantidade de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás em equilíbrio, expressa pela pressão relativa.

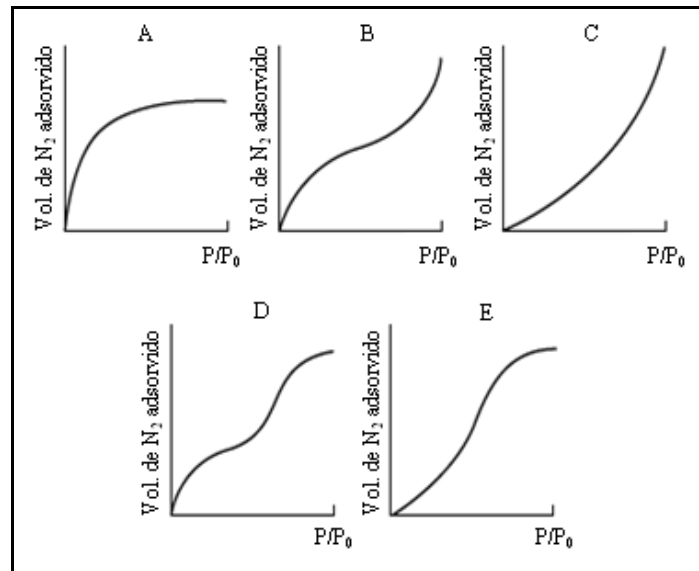


Figura 9 – Tipos de isothermas de adsorção de acordo com BET (Adaptado de: GREGG; SING, 1982).

A isoterma A é denominada do tipo de Langmuir, equivalente a adsorção em monocamada e apresentando característica de processos utilizando CA microporoso. A isoterma B corresponde à adsorção em multicamada, conhecido por BET. Quando a adsorção a monocamada for completa, inicia-se o ponto de inflexão. Esse tipo de isoterma é típica de sólidos não porosos ou macroporosos. A isoterma C, também característica de adsorção em multicamadas, é dada quando há pouca interação entre adsorbato e adsorvente, originando de superfícies macroporosas ou, ainda, mesoporosas. As isothermas D e E refletem o fenômeno de condensação capilar e podem apresentar efeitos de histerese, que é a não sobreposição da seção de adsorção e dessorção. Esses dois tipos de isothermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos. A isoterma E apresenta as mesmas características da isoterma D, além de representar interações gás-sólido muito fracas. Ainda, é possível perceber pela Figura 10, que o tipo de isoterma é função do tamanho dos poros para o processo de adsorção (GREGG; SING, 1982)

Ainda, para o cálculo dos tamanhos dos poros, Banet, Joyner e Halenda (BJH), em 1951, propuseram um método matemático denominado de BJH, sendo utilizado até hoje. Esse método se baseia no esvaziamento progressivo dos poros cheios de adsorbato com o decréscimo da pressão. Esse método é aplicado para a adsorção e dessorção, desde que a redução da pressão se

início do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente a pressão relativa 0,95 (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951).

Os carvões ativados são caracterizados por possuírem uma estrutura muito heterogênea não somente pela geometria (superfície física), mas também pela composição química (superfície química). A geometria está associada à dimensão dos poros do adsorvente. Em relação à composição química, a heterogeneidade do carvão ativado é dada pela presença dos grupos funcionais presentes na superfície dos materiais carbonosos. Em sua estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados e baixo teor de heteroátomos de hidrogênio, nitrogênio e, principalmente, o oxigênio que predominantemente se localiza na periferia da estrutura do carvão, conferindo polaridade à superfície do adsorvente e favorecendo a adsorção de moléculas polares (LÁSZLÓ; PODKOŚCIELNY; DABROWSKI, 2006; MOHAMED; KHATER; MOSTAFA, 2006). Além do oxigênio, hidrogênio e nitrogênio há vários outros heteroátomos presentes na superfície do carvão ativado como: enxofre, fósforo, cloro, bromo, iodo e boro (BANDOSZ; ANIA, 2006).

O oxigênio, composto que influencia decisivamente na adsorção, pode ser encontrado na superfície do CA na forma de diversos grupos funcionais; os principais grupos oxigenados são: ácidos carboxílicos, carbonilo, fenóis, lactonas, aldeídos, éter, pirona, quinona e cromeno, como mostrado na Figura 10 (BOEHM, 2002; MOHAMED; KHATER; MOSTAFA, 2006).

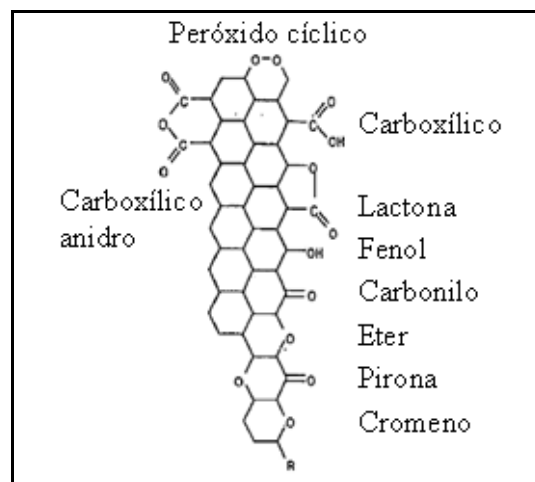


Figura 10 – Principais grupos funcionais oxigenados na superfície do carvão ativado (BOEHM, 2002).

Devido aos grupos funcionais estarem localizados na superfície do CA, os adsorventes podem apresentar caráter químico: ácido e básico. Os grupos carboxílicos, éter, carbonilas, aldeídos, cetonas, lactonas e fenólicos, por exemplo, são de caráter ácido. Já os cromenos, quinonas e pironas são básicos (DABROWSKI et al., 2005; MORENO-CASTILLA, 2004).

Os adsorventes com alta quantidade de oxigênio em sua superfície são denominados de característica ácida. Já os radicais básicos estão associados pela baixa quantidade de oxigênio na superfície do carvão (MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; CARRASCO-MARÍN, 2000).

Apesar de diversas técnicas utilizadas para determinar os grupos químicos na superfície do carvão, não é possível estabelecer inteiramente todos os grupos pois a superfície química do carvão ativado é extremamente complexa e, com isso, difícil de obter esses resultados (BANSAL; GOYAL, 2005). Além disso, enquanto a determinação dos grupos ácidos é bem estudada, há muitos estudos e discussão sobre os métodos para caracterização de grupos de caráter básico (BOEHM, 2002).

Em razão da superfície do carvão apresentar caráter anfótero devido à presença dos grupos funcionais ácidos e básicos, o valor de pH pode ser influenciado pelas propriedades de superfície do carvão ativado (DABROWSKI et al., 2005).

Pesquisadores estudaram a adsorção de fenóis sobre adsorventes de propriedades superficiais ácidas e básicas e verificaram que os fenóis são adsorvidos com eficiência utilizando adsorventes com superfície neutra a básica. Isso pode ser explicado, pois, os adsorventes de característica ácida apresentam alto teor de oxigênio e, devido à eletronegatividade desse elemento, há deslocamento da densidade eletrônica, o que desfavorece o processo de adsorção dos fenóis. Outro fator é que os grupos ácidos do carvão possuem boa capacidade em atrair moléculas de água da solução, restringindo o acesso dos fenóis aos poros do adsorvente (DABROWSKI et al., 2005; LÁSZLÓ; PODKOŚCIELNY; DABROWSKI, 2006).

Os carvões ativados podem ser regenerados para posteriormente serem reaproveitados no processo de adsorção. Há diferentes métodos para regenerar os carvões ativados, dentre eles o mais frequentemente empregado é a regeneração térmica, essencialmente o mesmo processo para ativar o material virgem. Vapores são utilizados para destruir os contaminantes orgânicos e, assim, obter carvão para ser reutilizado. No entanto, a regeneração térmica é relativamente cara e a capacidade adsortiva do carvão ativado diminui após o mesmo ser regenerado,

aproximadamente de 4% a 10% por ciclo (BUSCA et al., 2008; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

Segundo Busca et al. (2008), a capacidade de adsorção do fenol em leito fixo utilizando carvão ativado é entre 200 a 400 miligramas de fenol por grama de adsorvente. Essa capacidade depende de vários fatores como: a natureza do adsorvente (estrutura do poro, teor de cinzas, grupos funcionais na superfície, material precursor e método de ativação), do adsorbato (solubilidade, grupos funcionais, tamanho e massa molar) e condições da solução como, por exemplo, temperatura e concentração de adsorbato (HO; MCKAY, 1998).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Como o objetivo desse projeto é remover os fenóis presente da água fenólica produzida em efluentes dos processos do refino de petróleo, será empregado o método de adsorção utilizando carvão ativado granular.

O carvão ativado granulado utilizado neste trabalho foi produzido por ativação física com vapor d'água e oxigênio, pois assim são geradas melhores capacidades de adsorção de compostos orgânicos, além de ser mais aplicáveis a adsorção em fase líquida. Essa capacidade ocorre pela geração de grande porosidade efetiva do carvão (ALHAMED, 2009; BEKER et al., 2010; SCHNEIDER, 2008).

Para o desenvolvimento deste trabalho, a metodologia a ser utilizada para alcançar o objetivo proposto consta nas seguintes etapas, como mostrado a seguir.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Segundo Gomide (1980),

o conhecimento das propriedades dos sólidos particulados é fundamental para o estudo de muitas operações unitárias como a fragmentação, o peneiramento, a fluidização, a mistura, o armazenamento, as separações mecânicas, o escoamento de fluidos através de leitos granulares e a adsorção.

O carvão ativado utilizado nos experimentos foi cedido pela empresa Alphacarbo, localizada em Guarapuava, no estado do Paraná. Esse carvão, de número de lote 007, foi preparado utilizando como material carbonáceo o carvão mineral betuminoso e ativado fisicamente com vapor d'água e oxigênio.

Esse adsorvente será caracterizado fisicamente e quimicamente para determinação de suas propriedades utilizando técnicas e metodologias de análises que envolvem a obtenção do tamanho do material pela distribuição granulométrica do carvão, *bulk density*, pH, umidade, área superficial específica e tamanho dos poros, massa específica real, morfologia de superfície, fluorescência de raios X e os grupos funcionais existentes na superfície do carvão .

O carvão ativado granulado utilizado para as análises de caracterização (exceto distribuição granulométrica) foi o CAG de 0,855 milímetro de diâmetro.

### 3.1.1 Caracterização física

A caracterização física do carvão inclui as técnicas: distribuição granulométrica, umidade, massa específica real e *bulk*, morfologia de superfície, área superficial e tamanho dos poros.

#### 3.1.1.1 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica classifica o tamanho das partículas sólidas presentes em um material, além de determinar a frequência com que ocorrem em uma determinada faixa granulométrica e, assim, definir a faixa granulométrica do carvão a ser utilizada nos ensaios de adsorção.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Processos em Sistemas Particulados (LDPSP), na Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram utilizadas peneiras vibratórias, possuindo um agitador de peneiras (Produtest<sup>®</sup>, fabricado pela Telastem Peneiras para Análise Ltda) e um conjunto de peneira (Granutest<sup>®</sup>, fabricado pela Telastem Peneiras para Análise Ltda) de 20 centímetros de diâmetro, com sequências de 9, 12, 16, 24, 32 e 42 *mesh tyler*, com aberturas de 2,00, 1,40, 1,00, 0,71, 0,50 e 0,35 milímetros respectivamente (Quadro B.1 no Anexo), conforme intervalo padrão ( $\sqrt{2}$ ) adotado para abertura das peneiras.

A metodologia utilizada para determinar a distribuição granulométrica foi de acordo com a norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM), de denotação D2862-97, em que 100 gramas de amostra foram despejadas na peneira de maior abertura e, em seguida, o conjunto de peneira foi tampado e inserido no agitador por um período de 10 minutos.

Para encontrar a quantidade retida em cada fração de peneira para análise granulométrica, pesou-se as amostras utilizando uma balança digital semi-analítica (Gehaka<sup>®</sup>, modelo BG 8000).



Para relacionar a quantidade de material com o tamanho das partículas de um sistema foi utilizado modelos de distribuição granulométrica para representar a amostra em questão. Os modelos empregados foram: Gates-Gaudin-Schumann (GGS) e Rosin-Rammler-Bennet (RRB).

#### 3.1.1.2 Umidade

Essa análise foi realizada no LDPSP, na FEQ, UNICAMP. A umidade do carvão pode ser determinada secando o material em uma estufa a 150°C. Primeiramente introduziu-se 8 gramas de amostra em um cadinho e em seguida a amostra foi encaminhada para o interior da estufa (Quimis<sup>®</sup>, modelo Q314M-242) para secagem de circulação forçada. As condições operacionais e o procedimento seguem de acordo com a norma ASTM D2867-09.

A umidade foi determinada por meio da diferença de massa da amostra antes e depois do processo de secagem. Para determinar a massa de adsorvente, foi utilizada uma balança digital analítica (BEL Engineering<sup>®</sup>, modelo UMark 210A). Essa análise foi realizada em triplicata para obter o desvio padrão.

#### 3.1.1.3 Massa específica real

A massa específica real do CA foi obtida utilizando a técnica de picnometria a gás hélio. Esse teste foi realizado no Laboratório de Análises e Caracterização de Produtos e Processos (LCPP), na FEQ, UNICAMP, utilizando um picnômetro de hélio (Micromeritics<sup>®</sup>, modelo AccuPyc 1330) para determinação do volume e massa específica da amostra em estudo. Esse equipamento é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos, em que uma é para inserir a amostra e a outra para a expansão do gás, conectadas por uma válvula de expansão.

A técnica de picnometria a gás hélio baseia-se em inserir gás hélio em uma câmara, de volume conhecido, preenchido de carvão ativado de massa conhecida. Primeiramente gás hélio é inserido na câmara para o processo de desgaseificação, que consiste na remoção de impurezas e umidade. Após esse processo, gás hélio é introduzido na câmara contendo carvão até que atinja uma

pressão pré-estabelecida. Após o gás atingir o equilíbrio na câmara, a válvula de expansão é aberta para que o gás seja encaminhado para a câmara de expansão. Assim, é possível determinar o volume do carvão ativado pela redução da pressão na câmara contendo CA (MOURA; FIQUEIREDO, 2002; RUGGIERI, 2009). É comumente utilizado gás hélio por ser um gás inerte e pela facilidade com que esse gás penetra nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho de suas moléculas.

A massa específica real foi determinada pela razão entre a massa de carvão introduzida no recipiente e o volume de CA. Nessa análise, é admitido comportamento ideal do gás hélio (MOURA; FIQUEIREDO, 2002; RUGGIERI, 2009).

As condições de trabalho para a análise da massa específica real estão apresentadas na Tabela 1. Essa análise também foi realizada em triplicata.

Tabela 1 – Condições experimentais utilizadas para análise da massa específica real.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Pressão	19,5 psig
Temperatura	27,8°C
Volume da célula	11,9450 cm <sup>3</sup>
Purgas	20
Corridas	10
Taxa de equilíbrio	0,005 psig/min

A massa da amostra introduzida no picnômetro a gás foi obtida utilizando uma balança digital analítica (BEL Engineering<sup>®</sup>, modelo UMark 210A).

#### 3.1.1.4 *Bulk density*

Essa análise foi realizada no Laboratório de Processos Sólido-fluido (LPS), na FEQ, UNICAMP. A massa específica aparente, ou *bulk density*, refere-se à massa específica do leito empacotado de

CAG. Essa análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D2854-09, em que uma amostra conhecida de CAG é introduzida em um cilindro, por queda livre. A *bulk density* foi obtida de acordo com a razão da massa de carvão introduzida no cilindro por seu volume ocupado (volume do cilindro).

Foi utilizado o equipamento (Seedburo Equipment Co<sup>®</sup>, modelo 151 Filling Hopper, Liter Cup 203) para determinar o volume ocupado por uma determinada massa de CAG, em que essa massa foi obtida por meio de uma balança digital semi-analítica (Gehaka<sup>®</sup>, modelo BG 4000).

Essa análise foi realizada em triplicata para obter o desvio padrão. Os valores utilizados no experimento para análise de *bulk density* estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas para análise de *bulk density*.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Massa do cilindro	447,40 gramas*
Volume do cilindro	1000 cm <sup>3</sup> *

\* Dados obtidos pela especificação técnica do equipamento.

### 3.1.1.5 Morfologia de superfície

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é muito utilizada pois fornece informações morfológicas de sólidos. A MEV foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), na FEQ, UNICAMP. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura (Leica Electron Microscopy Ltda<sup>®</sup>, modelo Stereoscan 440). Essa metodologia foi utilizada com o objetivo de fornecer imagens eletrônicas do material, obtendo informações estruturais e química do carvão ativado por meio de emissões de raios X.

Para a realização da análise, uma amostra de CA foi previamente introduzida na estufa (Quimis<sup>®</sup>, modelo Q314M-242) a 110°C por um período de 24 horas para reduzir a umidade do material. Após esse período, o carvão ativado foi introduzido no MEV para fornecimento das imagens do material.

### 3.1.1.6 Área superficial e tamanho dos poros

Para determinar a área superficial e o tamanho de poros no carvão ativado, ou seja, em um sólido microporoso, foi necessário utilizar a técnica de BET.

A análise BET foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA), na FEQ, UNICAMP, por meio da fisiossorção de N<sub>2</sub> (Micromeritics<sup>®</sup>, Gemini III 2375). O carvão ativado utilizado para análise foi previamente introduzido na estufa (Quimis<sup>®</sup>, modelo Q314M-242) a 110°C por um período de 24 horas para reduzir a umidade do material. Após esse período, pesou-se certa quantidade de adsorvente por meio de uma balança digital semi-analítica (Ohaus Corporation<sup>®</sup>, modelo UMark 210A).

O carvão ativado foi introduzido em um recipiente para a análise BET. O adsorvente foi exposto à vácuo para a remoção do ar no interior do recipiente em um tempo de evacuação pré-determinado.

Em seguida, o recipiente contendo CA foi introduzido em um sistema (banho) contendo nitrogênio líquido (77K) para que o carvão mantenha a temperatura constante. Gás nitrogênio foi injetado no interior do recipiente que contém carvão para que o mesmo adsorva o gás.

Atingido o equilíbrio, ou seja, quando a pressão do gás no interior do recipiente contendo carvão assumiu um valor constante devido à completa adsorção de nitrogênio na superfície do carvão ativado, foi possível determinar a área superficial do carvão por meio do volume de gás adsorvido obtido pela técnica BET.

As condições das análises BET estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições experimentais utilizadas para a técnica BET.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Pressão atmosférica	714,1 mmHg*
Massa da amostra para análise	0,77 gramas
Temperatura do N <sub>2</sub>	-195°C
Tempo de equilíbrio	30 e 60 segundos
Tempo de evacuação	10 segundos
Taxa de evacuação	150 mmHg/minuto
Corridas (adsorção e dessorção)	24
Pressões relativas	0,05 a 1

\* Valor obtido pelo CEPAGRI – Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura.

### 3.1.2 Caracterização química

A caracterização química da superfície do carvão ativado indica os grupos funcionais presentes (em especial os grupos oxigenados), da composição elementar e do pH do carvão.

#### 3.1.2.1 Grupos funcionais

Os grupos funcionais localizados na superfície do CA podem ser de característica ácida ou básica. São várias as técnicas utilizadas para determinar os grupos funcionais presentes na superfície do CA, destacando: titulação potenciométrica, espectroscopia de infravermelho, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e Dessorção em Temperatura Programada (DTP) (BANDOSZ; ANIA, 2002; BOEHM, 2002; FIGUEIREDO et al., 1999; MORENO-CASTILLA; LÓPEZ-RAMÓN; CARRASCO-MARÍN, 2000).

Para a caracterização química da superfície, o método mais utilizado é o método de titulação potenciométrica de Boehm. Esse método baseia-se em reações de neutralização a fim de caracterizar os oxigênios quimiosorvidos na superfície do carvão, determinando os grupos ácidos:

carboxílicos, fenólicos e lactonas, além da quantidade total dos grupos básicos (BANDOSZ; ANIA, 2002).

Esses grupos reagem com diferentes tipos de bases de concentração conhecida em uma reação de neutralização. Os grupos carboxílicos são neutralizados pela reação com bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ); já os grupos carboxílicos e lactonas são neutralizados com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); e carboxilas, lactonas e grupos fenólicos com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Os grupos de caráter básico foram avaliados utilizando ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) (BOEHM, 2002; BUDINOVA et al., 2006).

Nessa análise, pesou-se 1 grama de carvão ativado utilizando uma balança digital analítica (BEL Engineering<sup>®</sup>, modelo UMark 210A) para misturar essa quantidade em 50 mL de  $\text{NaHCO}_3$  0,1 M. Agitou-se a solução por um período de 24 horas (120 rpm) por meio de um agitador magnético com sistema de aquecimento (Nova Ética Produtos e Equipamentos Científicos Ltda<sup>®</sup>, modelo 114) e, subsequentemente, a solução foi filtrada. O filtrado foi titulado com  $\text{HCl}$  0,1 M até a neutralização dos grupos carboxílicos, determinado por meio de um pHmetro portátil (Eutech Instruments<sup>®</sup>, modelo CyberScan pH 11). Ainda, para o cálculo da quantidade de grupos ácidos foi necessário realizar análise em branco (ZHAO et al., 2005).

Para determinação dos grupos carboxílicos e lactonas, foi utilizada a metodologia substituído  $\text{NaHCO}_3$  pelo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,1 M para quantificar as lactonas. Já para quantificar os grupos fenólicos foi substituído  $\text{NaHCO}_3$  pelo  $\text{NaOH}$  0,1 M. A quantidade total de grupos básicos foi quantificada utilizando  $\text{HCl}$  0,1 M e o filtrado titulado com  $\text{NaOH}$  0,1 M (BOEHM, 2002; ZHAO et al., 2005).

### 3.1.2.2 Análise de pH

O pH do CA é determinado utilizando o método do Ponto de Carga Zero (PCZ), em que o PCZ é definido como o valor do pH em que a carga superficial (sítios ativos protonados e desprotonados) do carvão é zero. Assim, o CA é ácido quando sua carga superficial for zero em pH ácido; o CA é básico quando sua carga superficial for zero em pH básico; e anfótero se o pH for aproximadamente neutro (BANDOSZ; ANIA, 2002).

A metodologia empregada para determinar o pH foi baseada na norma ASTM 3838-05. O procedimento consistiu em pesar 10 gramas, em base seca, de carvão ativado utilizando uma balança digital analítica (BEL Engineering<sup>®</sup>, modelo UMark 210A) e misturar esse CA em 100 mL de água destilada livre de CO<sub>2</sub>. A mistura foi mantida sobre um agitador magnético com sistema de aquecimento (Nova Ética Produtos e Equipamentos Científicos Ltda<sup>®</sup>, modelo 114) para que a mistura permaneça em ebulição por um período de 900 segundos, tomando o pH da mistura após esse período como o pH do sólido.

Essa análise foi realizada em triplicata e as condições da análise para obter o pH do carvão ativado estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições experimentais utilizadas para análise de pH do carvão ativado.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Temperatura da mistura	100°C
Massa da amostra para análise	10 gramas
Volume de água destilada	100 mL
Tempo utilizado para a fervura do carvão ativado	15 minutos

### 3.1.2.3 Análise elementar

A análise elementar é uma técnica que determina os elementos químicos presentes no carvão ativado. A análise elementar, realizada na Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), da UNICAMP, no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA), foi obtida utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X (Rigaku<sup>®</sup>, modelo RIX3100).

Essa técnica possibilita uma análise qualitativa e quantitativa dos componentes elementares como, por exemplo: ferro, silício, cálcio, alumínio e magnésio. Muitos componentes químicos elementares podem ser analisados em um ponto ou região da superfície e a resposta é dada em porcentagem mássica de cada elemento presente no CA.

Para realização da análise, uma amostra de carvão ativado foi previamente introduzida na estufa (Quimis<sup>®</sup>, modelo Q314M-242) a 110°C e por um período de 12 horas.

### 3.2 AMOSTRAGEM DO EFLUENTE

A solução fenólica utilizada neste estudo provém de efluente gerado na Refinaria de Paulínia (REPLAN), sendo a maior refinaria do Brasil com capacidade instalada cerca de 365 mil barris por dia (Mbpd), produzindo os principais derivados: diesel, gasolina, gás liquefeito do petróleo (GLP), nafta, querosene, coque e asfalto (ANP, 2010; PETROBRAS, 2009).

Refinarias produzem quantidades significativas de água fenólica. Os fenóis presentes nos efluentes de uma refinaria de petróleo são oriundos, principalmente, dos processos: craqueamento catalítico e nas águas de lavagem da gasolina (CAVALCANTI et al., 2009). Neste trabalho foi utilizado o efluente água fenólica de pH=10, oriundo do processo de craqueamento catalítico.

#### 3.2.1 Determinação da concentração de fenóis

Para determinar a concentração de fenóis (fenol, m-cresol, o-cresol, 3,4 dimetilfenol e 2 etilfenol) presentes no efluente, foi utilizada a cromatografia líquida.

A cromatografia líquida é um processo físico-químico baseado na separação de componentes da mistura em duas fases: estacionária e móvel. Os componentes básicos do cromatógrafo líquido são: bomba peristáltica, coluna cromatográfica (colunas recheadas), detector e registrador. (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A fase estacionária pode ser sólida, o que torna a separação por adsorção, ou líquida, caracterizando uma cromatografia por partição. A fase estacionária empregada é percolada pela fase móvel e, assim, a fase móvel é eluída da coluna com o objetivo de analisar quantitativamente e identificar os compostos presentes (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Existem dois tipos de cromatografia líquida: cromatografia líquida clássica (CLC) em que a fase móvel é arrastada através da coluna pela força gravitacional e cromatografia líquida de alta



eficiência (CLAE), em que é necessário de uma bomba peristáltica para eluir a fase móvel (CIOLA, 1998).

A concentração de fenóis foi determinada por meio do método de cromatografia líquida de alta eficiência, pois apresenta alta resolução, eficiência e sensibilidade, garantindo melhores resultados para análise.

O equipamento utilizado foi o cromatógrafo líquido (Metrohm<sup>®</sup>, modelo 844 UV/VIS Compact IC, Suíça), com fase móvel formada por 80% de metanol e 20% de água, detector UV ( $\lambda=280\text{nm}$ ) e utilizando uma coluna C-18 Dionex<sup>®</sup> (10 $\mu\text{m}$ , 4x250 mm), disponibilizado no laboratório da REPLAN.

### 3.3 SISTEMA EXPERIMENTAL

Para a escolha de uma unidade experimental em relação ao leito verificou-se dois tipos: fixo e móvel. Como o leito móvel apresenta maior complexidade e custo relativamente alto, foi definido o uso do leito fixo, uma vez que esse sistema é o mais empregado, possui simples operação, rendimento considerável, além de fácil ampliação da escala laboratorial para industrial, o que torna a utilização do leito fixo mais viável para este projeto.

Em leito fixo, geralmente utiliza-se a vazão de alimentação com o fluxo ascendente e flui pelo leito até a parte superior, em que deixa o sistema. Em alguns casos em que o adsorvente é mais frágil, recomenda-se que o fluxo seja descendente pois o fluxo ascendente para determinadas velocidades pode fluidizar as partículas.

A unidade experimental utilizada (Figura 11) é constituída, basicamente, de um leito fixo (de vidro) recheado de carvão ativado granulado, reservatório de resíduo, coletor de amostras e bomba peristáltica (Masterflex L/S<sup>®</sup>, modelo 7524-40). Em geral, o projeto de uma unidade adsorvedora é baseado em experimentos de casos similares ou a partir de experimentos em laboratórios.

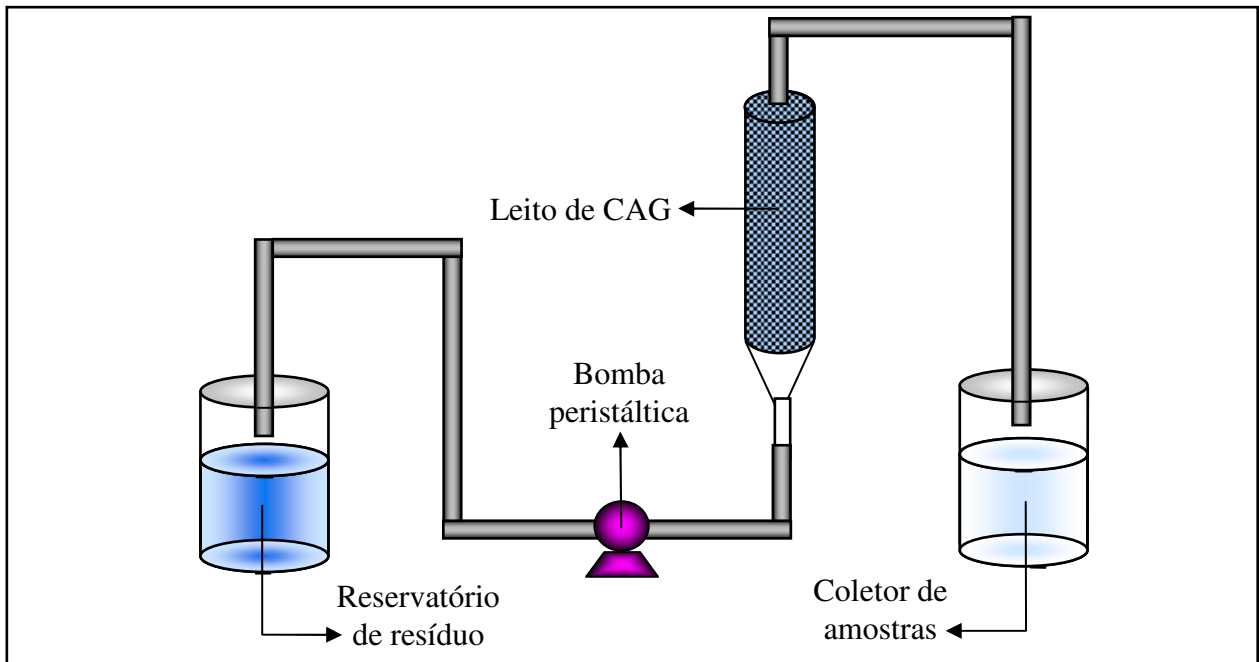


Figura 11 – Unidade experimental simplificada de adsorção.

Os parâmetros fixos utilizados nos ensaios de adsorção estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros fixos de adsorção a serem utilizados nos experimentos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Diâmetro da coluna de adsorção	14 milímetros
Altura do leito de carvão ativado	14 centímetros
pH do efluente	10
Temperatura de adsorção	Ambiente (aproximadamente 20°C)

### 3.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

#### 3.4.1 Preparação do carvão ativado para a adsorção

Para o ensaio de adsorção, o material adsorvente foi classificado para ser utilizado com relação ao diâmetro médio de 0,855 mm, conforme especificações das peneiras. Esse material foi armazenado em recipientes fechados para posterior utilização nos ensaios de adsorção.

#### 3.4.2 Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção envolvem o estudo da cinética, da temperatura de adsorção, do equilíbrio do processo e da representação dos dados de equilíbrio por modelos de isoterma. Para isso, serão avaliadas as Zona de Transferência de Massa (ZTM) pela curva de ruptura, a temperatura de adsorção por banho infinito, construção da curva de equilíbrio (isoterma de adsorção) e análise de modelos de Langmuir e Freundlich para ajuste dos dados de equilíbrio.

##### 3.4.2.1 Estudo da vazão de alimentação pela avaliação da ZTM

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam em leito fixo. Na unidade experimental, o fluido a ser tratado (de concentração determinada) foi introduzido continuamente na coluna de adsorção (preenchido de carvão ativado granular) com vazão e temperatura conhecidas. Essa alimentação ocorreu até que a concentração do adsorbato na saída da coluna alcançasse um valor próximo à concentração de alimentação, ou seja, até a saturação do leito, quando o sistema entra em equilíbrio.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta, ou seja, o efeito dos parâmetros de operação na adsorção de fenóis sobre carvão ativado granulado, foi necessário avaliar a ZTM.

Para o estudo da vazão de alimentação, foram mantidos fixos: concentração de alimentação em 4000 ppm (em massa), altura do leito em 14 cm, diâmetro do leito em 14 milímetros e o diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm. A Tabela 6 apresenta os fatores e os seus correspondentes níveis para os ensaios de análise da vazão de alimentação.

Tabela 6 – Níveis dos fatores de adsorção para estudo da vazão de alimentação.

<b>Fatores</b>	<b>Níveis</b>
Diâmetro médio do adsorvente	0,855 mm
Vazão de alimentação	2, 3, 4 e 5 mL min <sup>-1</sup>
Concentração da solução fenólica	4000 ppm em massa
Altura do leito	14 cm
Diâmetro do leito	14 milímetros
Temperatura de adsorção	Ambiente (aproximadamente 20°C)

As ZTM foram calculadas a partir das Equações 1, 2, 3 e 4.

$$ZTM = (1 - \tau)h_t \quad (1)$$

em que  $h_t$  refere-se à altura total do leito [cm] e  $\tau$  é o tempo adimensional, como mostrado na Equação 2.

$$\tau = \frac{t_u}{t_{sat}} \quad (2)$$

sendo  $t_u$  e  $t_{sat}$  definidos, respectivamente, nas Equações 3 e 4:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_b}{C_{entrada}}\right) dt \quad (3)$$

$$t_{sat} = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_r}{C_{entrada}}\right) dt \quad (4)$$

em que  $t_u$  é o tempo equivalente à quantidade útil adsorvida [min],  $t_b$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação [min],

$t_{sat}$  é o tempo equivalente à quantidade adsorvida até a saturação do leito (equilíbrio de adsorção) [min],  $t_r$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 95% da concentração inicial de alimentação [min],  $C_b$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna em relação ao ponto de ruptura [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $C_r$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna em relação ao ponto de saturação [ $\text{mg L}^{-1}$ ] e  $C_{entrada}$  é a concentração do adsorbato em solução na entrada da coluna [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

Encontrado o menor valor da ZTM para o estudo da vazão de alimentação, calculou-se a quantidade de adsorbato adsorvida pelas Equações 5 e 6 em relação ao ponto de ruptura e saturação respectivamente.

$$q_u = \frac{C_{entrada} Q}{1000 m_{sa}} \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{C_b}{C_{entrada}} \right) dt \quad (5)$$

$$q_{sat} = \frac{C_{entrada} Q}{1000 m_{sa}} \int_0^{t_r} \left( 1 - \frac{C_r}{C_{entrada}} \right) dt \quad (6)$$

em que  $q_u$  é quantidade de adsorbato adsorvida até o ponto de ruptura [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $C_{entrada}$  é a concentração do adsorbato em solução na entrada da coluna [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $Q$  é a vazão volumétrica da água fenólica [ $\text{mL min}^{-1}$ ],  $m_{sa}$  é a massa seca de adsorvente [g],  $t_b$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 5% da concentração inicial de alimentação [min],  $C_b$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna no ponto de ruptura [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $q_{sat}$  é quantidade de adsorbato adsorvida até o ponto de saturação [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $t_r$  corresponde ao tempo em que a concentração na saída da coluna é igual a 95% da concentração inicial de alimentação [min] e  $C_r$  é a concentração do adsorbato em solução na saída da coluna no ponto de saturação [ $\text{mg L}^{-1}$ ].

### 3.4.2.2 Estudo da temperatura de adsorção por banho infinito

Para estudar a temperatura de adsorção na fase líquida é mais simples e vantajoso utilizar sistemas em batelada (banho infinito) ao invés de leito fixo, uma vez que para sistema em batelada há melhor controle temperatura durante o processo de adsorção.

Os ensaios em sistema em batelada são conduzidos com uma quantidade em massa de adsorvente diretamente agitado em uma solução em fase líquida por um tempo até que se estabeleça o equilíbrio, ou seja, até que os sítios ativos do adsorvente estejam totalmente preenchidos de adsorbato, em que a adsorção não mais ocorre no decorrer do processo. Após esse processo, a solução fenólica foi filtrada para posterior análise cromatográfica.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros utilizados para o estudo da temperatura de adsorção. O equipamento utilizado foi um shaker (Nova Técnica<sup>®</sup>, modelo NT 1111) com controle de temperatura e agitação.

Tabela 7 – Níveis dos fatores de adsorção em sistema em batelada.

<b>Fatores</b>	<b>Níveis</b>
Temperatura	10, 20, 30 e 40 °C
Quantidade de adsorvente	1 grama
Grau de agitação	200 rpm
Volume de solução fenólica	100 mL
Concentração da solução	4000 ppm em massa
Tempo de equilíbrio	8 horas*

\* Definido mediante estudo preliminar realizado para determinar o tempo de equilíbrio.

A quantidade de adsorbato adsorvida, em sistemas em batelada, é dada empregando-se o balanço material, como mostrado pela Equação 11.

$$q_{bi} = \frac{(C_{entrada} - C_{eq})V}{m_{sa}} \quad (11)$$

em que  $q_{bi}$  é a capacidade de adsorção em banho infinito [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $C_{entrada}$  é a concentração inicial de adsorbato em solução [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $V$  é o volume de solução [L] e  $m_{sa}$  é a massa seca de adsorvente [g].

### 3.4.2.3 Construção da isoterma de adsorção

Após o processo de determinação da melhor vazão de operação e diâmetro médio do adsorvente por meio da avaliação da ZTM, além do estudo da temperatura de adsorção por banho infinito, foi necessário obter a isoterma de adsorção de fenóis que é a razão da massa de adsorbato adsorvida (até a saturação) pela massa de adsorvente no leito em um processo ocorrido à temperatura constante em função da concentração de saída no equilíbrio de adsorbato da coluna. Os ensaios serão realizados variando as concentrações iniciais dos fenóis em solução na alimentação: 600, 1000, 2000, 3000 e 4000 ppm em massa, e as condições empregadas para a construção da isoterma foi a melhor obtida por meio da avaliação da ZTM. Vale lembrar que as concentrações abaixo de 4000 ppm citadas acima foram obtidas mediante diluição, com água destilada, da solução de 4000 ppm.

Pela Equação 6 é possível obter a quantidade de adsorbato adsorvida pela massa de adsorvente no leito para a construção da isoterma de adsorção.

$$q_{sat} = \frac{C_{entrada} Q}{1000 m_{sa}} \int_0^{t_r} \left( 1 - \frac{C_r}{C_{entrada}} \right) dt \quad (6)$$

### 3.4.2.4 Ajuste dos dados de equilíbrio pelos modelos Langmuir e Freundlich

Para representação dos dados de equilíbrio por modelos de isoterma, foi necessário analisar qual modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para o processo de adsorção, pelos modelos de Langmuir (Equação 7 e 8) e Freundlich (Equação 9 e 10).

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (8)$$

$$q = k (C_{eq})^n \quad (9)$$

$$\log q = n \log C_{eq} + \log k \quad (10)$$

em que  $q$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio (quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa seca de adsorvente) [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $q_{m\acute{a}x}$  é a capacidade máxima de adsorção [ $\text{mg g}^{-1}$ ],  $b$  é a constante de Langmuir (energia de adsorção) que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e adsorbato [ $\text{L mg}^{-1}$ ],  $C_{eq}$  é a concentração de adsorbato em equilíbrio [ $\text{mg L}^{-1}$ ],  $k$  é a constante referenciada pela capacidade de adsorvente [ $(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ] e  $n$  é a constante referenciada pela intensidade de adsorção. Para adsorção de líquidos é adequado que  $n$  seja menor que 1.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente carvão ativado granular (CAG) 8x30, cedido pela empresa Alphacarbo, apresentou as seguintes características físicas e químicas.

#### 4.1.1 Caracterização física

##### 4.1.1.1 Classificação granulométrica

A distribuição granulométrica obtida para o CAG utilizado está apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Distribuição granulométrica do carvão ativado.

<b>Série <i>tyler</i></b>	<b>Abertura [mm]</b>	<b>Abertura média [mm]</b>	<b>Material retido [% mássica]</b>	<b>Material acumulado de grossos [% mássica]</b>	<b>Material acumulado de finos [% mássica]</b>
+9	+2,00	2,400	15,0	15,0	85,0
-9 +12	+2,00 -1,40	1,700	38,4	53,5	46,6
-12 +16	+1,40 -1,00	1,200	24,2	77,6	22,4
-16 +24	+1,00 -0,71	0,855	16,0	93,6	6,4
-24 +32	+0,71 -0,50	0,605	4,8	98,4	1,7
-32 +42	+0,50 -0,35	0,425	0,8	99,2	0,8
-42	+0,35	0,300	0,8	100,0	0,0

A Figura 12 traz o histograma (material retido em relação às peneiras de *mesh tyler*) e a Figura 13 mostra a distribuição granulométrica do material passante (finos) e retido (grossos).

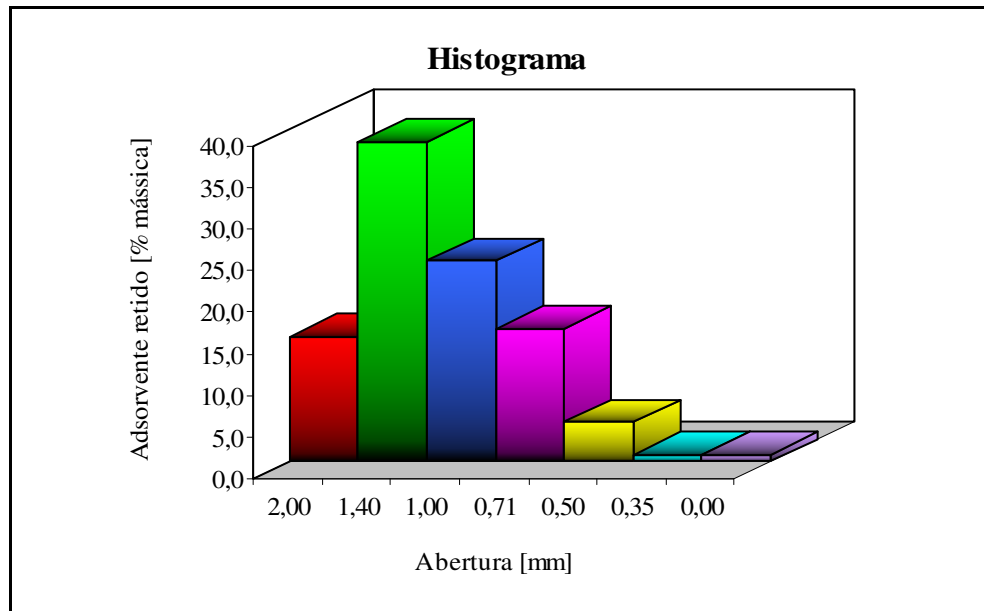


Figura 12 – Histograma da distribuição granulométrica.

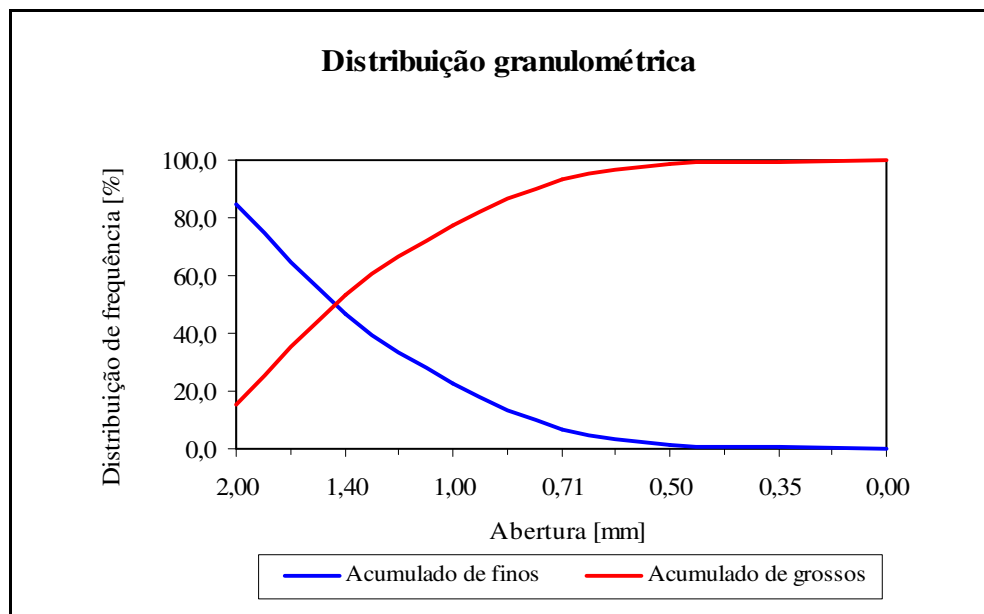


Figura 13 – Distribuição granulométrica acumulada de grossos e finos.

Pelo histograma (Figura 12) percebe-se que grande parte da amostra apresenta granulometria menor que 2,00 milímetros e maior que 1,40 milímetros. Em relação à Figura 13 pode-se

observar que o acumulado de finos é equivalente ao acumulado de grossos quando o diâmetro da partícula é, aproximadamente, 1,40 milímetros.

Para determinar o *Effective Mean Particle Diameter* (EMPD), como apresentado pela norma ASTM D2862, primeiramente é necessário utilizar os dados da Tabela 8 (abertura média e material retido) e a Equação 12 para cálculo do tamanho médio efetivo da partícula.

$$P = R \cdot N \quad (12)$$

em que  $P$  é o tamanho médio efetivo da partícula,  $R$  é a porcentagem mássica retida em cada fração e  $N$  é o fator para uma dada fração de peneira (abertura média das peneiras).

Em seguida, com os valores de  $P$  encontrados, é possível determinar o EMPD pela Equação 13.

$$EMPD = \frac{\sum P}{100} \quad (13)$$

A Tabela 9 apresenta os dados referentes à  $R$ ,  $N$ ,  $P$  e  $\sum P$  para o cálculo de EMPD.

Tabela 9 – Dados utilizados para cálculo do EMPD.

<b>Material retido</b> <b>[% mássica]</b>	<b>Abertura média</b> <b>[mm]</b>	<b>Tamanho médio efetivo</b> <b>[mm]</b>
15,0	2,40	36,08
38,4	1,70	65,34
24,2	1,20	29,00
16,0	0,86	13,73
4,8	0,61	2,91
0,8	0,43	0,36
0,8	0,30	0,25
$\sum R = 100$	-	$\sum P = 147,66$

Utilizando a Equação 13 e  $\sum P$  apresentado na Tabela 9, o valor obtido de EMPD foi de 1,4766 milímetros. De acordo com a norma ASTM D2862, o EMPD para carvão ativado de 8x30 *mesh* é de aproximadamente 1,558 mm, mostrando que o resultado obtido pelo experimento é aceitável.

Para relacionar a quantidade de material com o tamanho das partículas de um sistema é necessário utilizar modelos de distribuição granulométrica para representar a amostra em questão. Os modelos analisados foram: Gates-Gaudin-Schumann (GGS) (Equação 14) e Rosin-Rammler-Bennet (RRB) (Equação 15).

$$x = \left(\frac{D}{K}\right)^M \quad (14)$$

$$x = 1 - e^{-\left(\frac{D}{Z}\right)^N} \quad (15)$$

em que  $x$  é a fração retida,  $D$  é a abertura da peneira correspondente a fração retida [mm],  $K$  e  $M$  são parâmetro do modelo GGS,  $Z$  e  $N$  são parâmetros do modelo RRB.

Aplicando a regressão linear nas Equações 14 e 15, têm-se:

$$\ln x = M \ln D - M \ln K \quad (16)$$

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \right]_x = N \ln D - N \ln Z \quad (17)$$

O modelo de distribuição granulométrica que melhor representa a amostra, com os dados da Tabela 9, encontra-se nas Figuras 14 e 15.

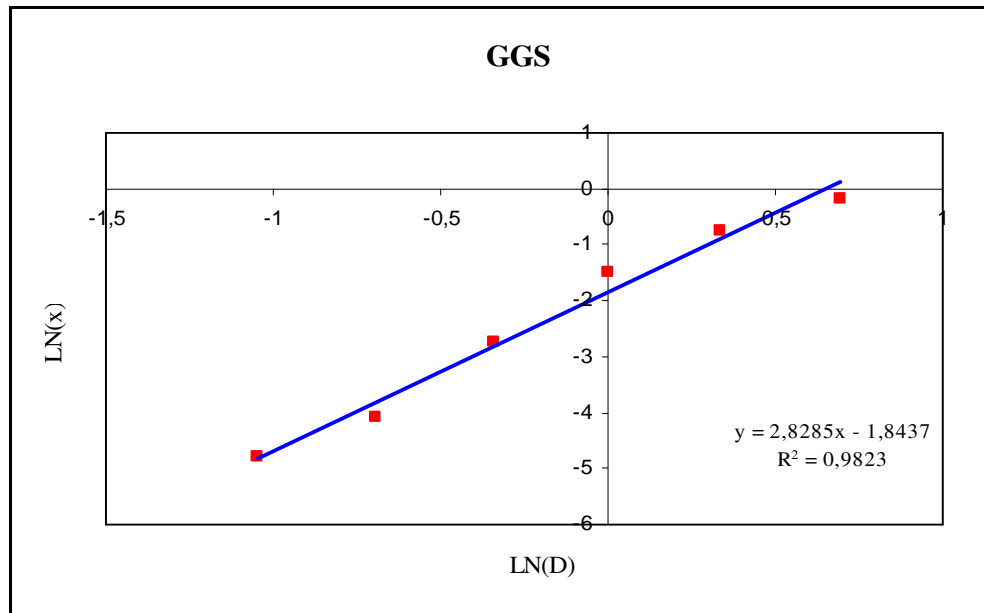


Figura 14 – Representação do modelo GGS para o carvão ativado.

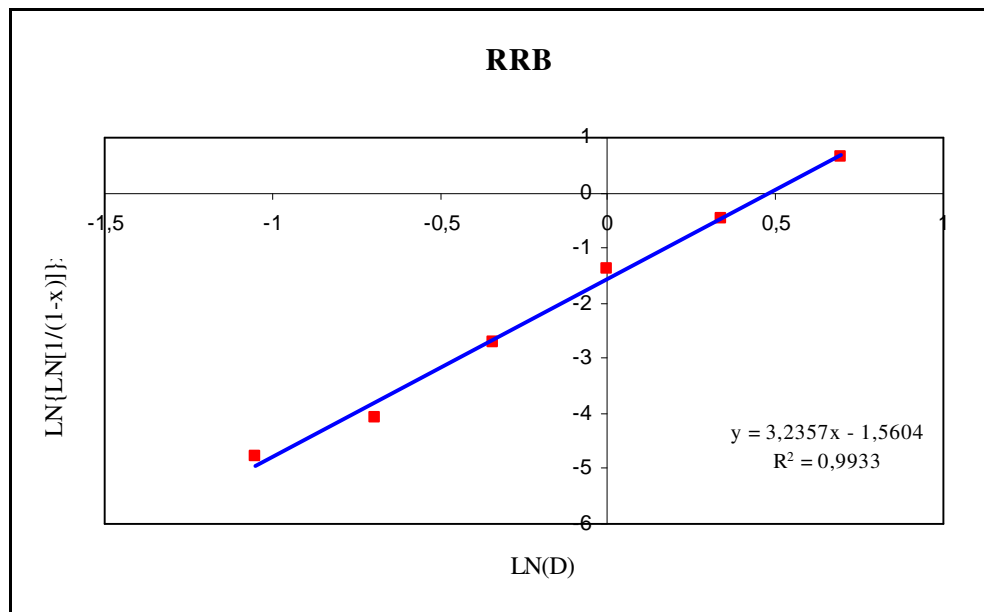


Figura 15 – Representação do modelo RRB para o carvão ativado.

Analisando as Figuras 14 e 15, é possível observar que o modelo que apresentou maior coeficiente de correlação, ou seja, melhor ajuste, foi o modelo RRB. Os parâmetros desse modelo,  $Z$  e  $N$ , calculados a partir da equação obtida para a reta que o representa,

$y = 3,2357x - 1,5604$  ou  $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)\right]x = 3,2357 \ln D - 1,5604$ , e comparado com a Equação 11, foi de 3,2357 e 1,6197 respectivamente.

#### 4.1.1.2 Umidade

Os valores obtidos no experimento para a determinação da umidade do adsorvente estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados extraídos do experimento para o cálculo da umidade do carvão.

<b>Parâmetros</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Massa inicial do CAG	8,0003 g	8,0001 g	8,0004 g	8,0003 g	0,0002 g
Massa seca do CAG	7,2017 g	7,2027 g	7,2023 g	7,2022 g	0,0005 g

A umidade do carvão foi determinada utilizando a Equação 18 e a Tabela 10. Os resultados obtidos nesta análise estão apresentados na Tabela 11.

$$U = \left( \frac{m_{ia} - m_{sa}}{m_{ia}} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

$U$  é a umidade do carvão ativado [% mássica],  $m_{ia}$  é massa inicial de adsorvente [g] e  $m_{sa}$  é a massa seca de adsorvente [g].

Tabela 11 – Umidade do carvão ativado.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Umidade	9,9821%	9,9674%	9,9756%	9,9750%	0,0074%

## 4.1.1.3 Massa específica real

A Tabela 12 apresenta os dados obtidos pelos ensaios realizados no picnômetro a gás.

Tabela 12 – Resultados obtidos pela técnica de picnometria a gás.

<b>Parâmetros</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Temperatura	28,8°C	27,1°C	29,2°C	28,0°C	1,2°C
Massa inserida na célula	4,0250 g	3,8542 g	4,3710 g	4,0834 g	0,2633 g
Volume de CAG ocupado na célula	2,0734 cm <sup>3</sup>	1,8687 cm <sup>3</sup>	1,9549 cm <sup>3</sup>	1,9645 cm <sup>3</sup>	0,1010 cm <sup>3</sup>

Por meio da quantidade de amostra utilizada para análise, foi possível obter a massa específica do carvão ativado, por meio da Equação 19.

$$\rho = \frac{m}{V_{real}} \quad (19)$$

em que  $\rho$  é a massa específica do carvão ativado [g cm<sup>-3</sup>],  $m$  é a massa de carvão ativado utilizado na análise [g] e  $V_{real}$  é o volume de amostra obtido pela análise de picnometria a gás [cm<sup>3</sup>].

Utilizando os dados da Tabela 12 e a Equação 19 foi determinada a massa específica do carvão ativado como apresentada na Tabela 13.

Tabela 13 – Massa específica real do carvão ativado.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Massa esp. real	1,9413 g cm <sup>-3</sup>	2,0625 g cm <sup>-3</sup>	2,2359 g cm <sup>-3</sup>	2,0799 g cm <sup>-3</sup>	0,1481 g cm <sup>-3</sup>

#### 4.1.1.4 Bulk density

A *bulk density* foi determinada utilizando a Equação 20 e os dados experimentais apresentados na Tabela 14.

$$\sigma = \frac{m}{V_{bulk}} \quad (20)$$

em que  $\sigma$  refere-se a *bulk density* [ $\text{g cm}^{-3}$ ],  $m$  é a massa de carvão ativado utilizado na análise [g] e  $V_{bulk}$  é o volume ocupado pelo CAG, volume dos poros e de vazios no leito [ $\text{cm}^3$ ], sendo  $1000 \text{ cm}^3$  (dado fornecido pelo fabricante do equipamento).

Tabela 14 – Resultados obtidos para o cálculo da *bulk density*.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
Massa de CAG	478,45 g	481,49 g	479,31 g	479,75 g	1,57 g

Utilizando dos dados da Tabela 14 e a Equação 20 foi possível obter a *bulk density* do carvão como mostrado na Tabela 15.

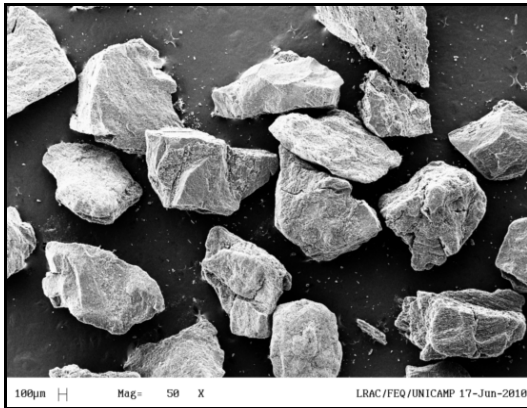
Tabela 15 – *Bulk density* do carvão ativado.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
<i>Bulk density</i>	$478,45 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$	$481,49 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$	$479,31 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$	$479,75 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

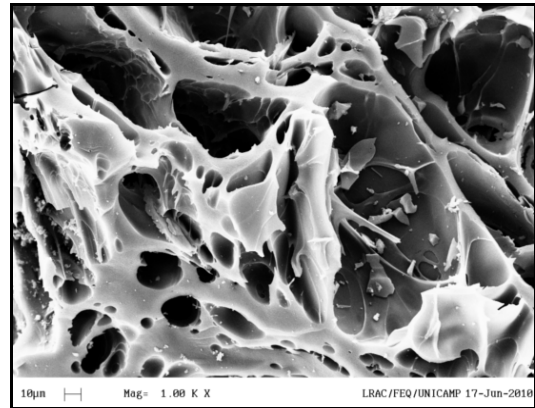
#### 4.1.1.5 Morfologia de superfície

Os resultados da morfologia do material estão mostrados pelas micrografias da Figura 16.

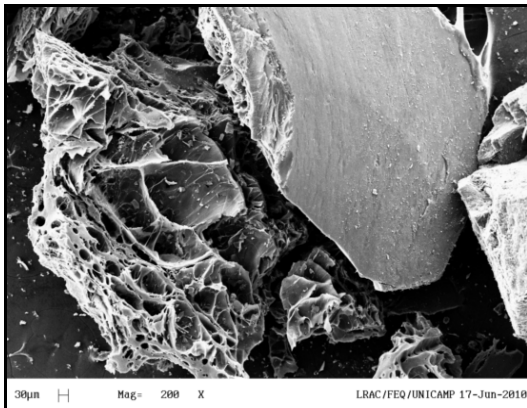




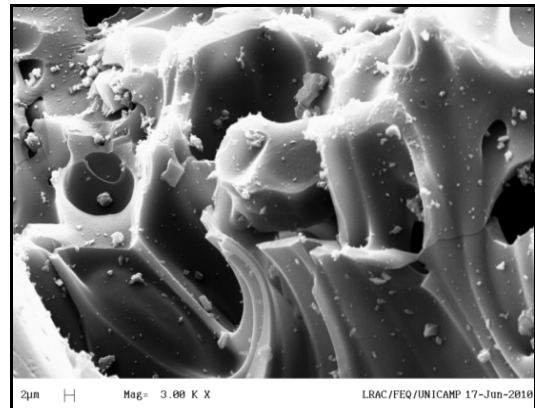
(a)



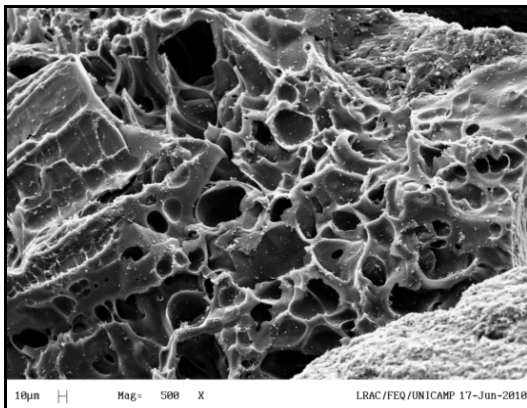
(d)



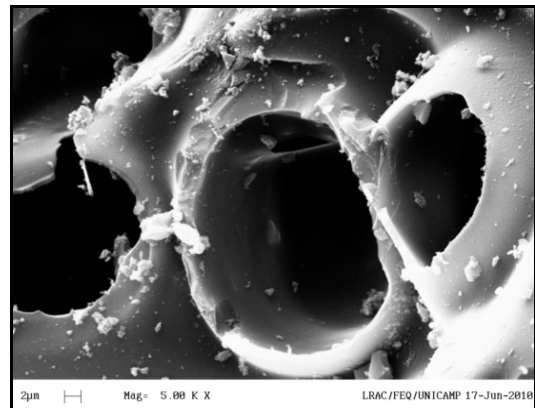
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 16 – Detalhes da estrutura porosa do carvão ativado aumentado (a) 50 (b) 200 (c) 500 (d) 1000 (e) 3000 (f) 5000 vezes.

A Figura 16 mostra a evolução dos aumentos. Para a menor resolução, têm-se grãos de CAG isolados. À medida que aumenta a resolução, é possível ter a visão da superfície do CAG com detalhes em sua estrutura porosa, imagens características de acordo com a maioria dos carvões ativados desse grupo.

#### 4.1.1.6 Área superficial e tamanho dos poros

Pela análise de Brunauer, Emmett e Teller (BET), ou seja, fisissorção de nitrogênio ( $N_2$ ) a 77K, obteve-se os volumes de  $N_2$  adsorvido e dessorvido pelo carvão ativado, como mostrado pela isoterma da Figura 17. Verificou-se que a isoterma encontrada corresponde a do tipo Langmuir, conforme as classificações de isotermas propostas por BET (Figura 10). A isoterma não apresenta histerese e ainda indica que o processo de preenchimento de  $N_2$  nos poros é finalizado à pressões relativas muito baixas, uma vez que a quantidade de gás adsorvido se mantém constante para pressões relativas elevadas, típico de sólidos que apresentam alta microporosidade com superfícies externas relativamente pequenas, como nos carvões ativados. Ainda, o volume de microporos obtido pela técnica de BET foi de  $0,167 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

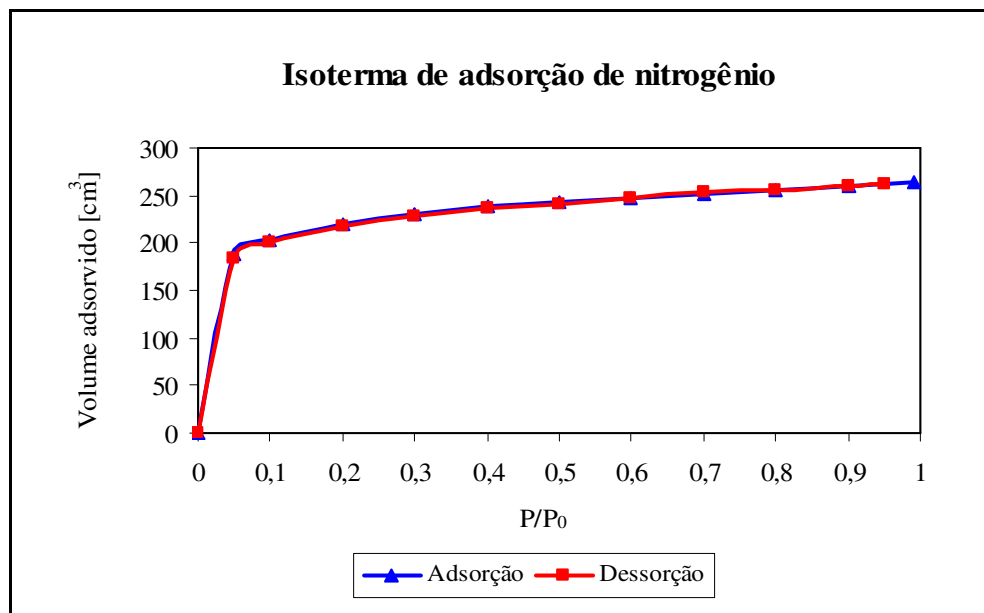


Figura 17 – Isoterma representada pelos resultados de BET.

Para encontrar a área superficial do CAG, utilizou-se os modelos de BET e Langmuir para pressões relativas 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 (definidas no experimento<sup>1</sup> para o cálculo de adsorção em monocamada) e os volumes de N<sub>2</sub> adsorvido na superfície do CAG.

A Tabela 16 mostra todos os resultados obtidos pela técnica, pela aplicação do modelo de BET e Langmuir.

Tabela 16 – Área superficial e alguns parâmetros determinados pela técnica de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K.

<b>MODELO DE BET</b>		<b>MODELO DE LANGMUIR</b>	
<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
Área superficial	698,80 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Área superficial	1058,17 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Coefficiente de correlação	0,99793	Coefficiente de correlação	0,99968

Como a Figura 17 representa uma isoterma do tipo Langmuir e o coeficiente de correlação obtido pela técnica BET foi melhor para esse modelo (Tabela 16), pode-se admitir que a área superficial do carvão ativado utilizado no experimento é de 1058,17 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valor dentro dos limites estabelecidos (600 a 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), como descrito por Bansal e Goyal (2005).

Para determinar os tamanhos dos poros do carvão ativado foi utilizado o modelo de Banet, Joyner e Halenda (BJH). A Figura 18 mostra os tamanhos dos poros segundo o método de BJH. Pode-se considerar que a estrutura dos carvões ativados tende a ser constituída por microporos, uma vez que a adsorção e dessorção do N<sub>2</sub> ocorreram mais intensamente na região em que os poros são classificados como microporosos, ou seja, abaixo de 2 nanômetros.

<sup>1</sup> A área superficial foi determinada pelo experimento utilizando tempo de equilíbrio de 30 segundos, uma vez que para 60 segundos a área superficial não modificou significativamente em relação ao menor tempo utilizado.

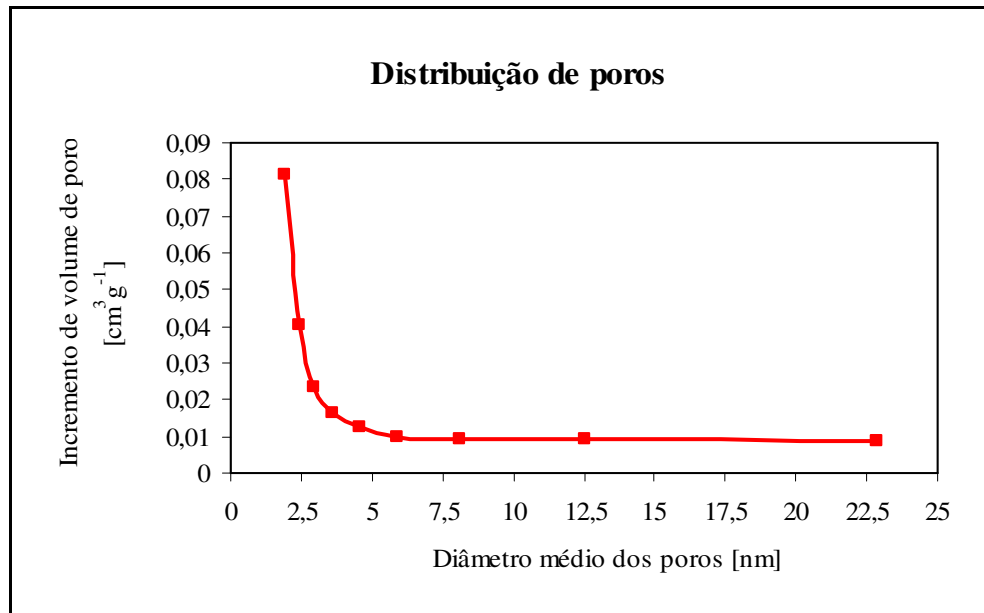


Figura 18 – Distribuição do tamanho dos poros dos carvões ativados pelo método de BJH.

## 4.1.2 Caracterização química

### 4.1.2.1 Grupos funcionais

A quantidade de grupos funcionais existentes na superfície do carvão ativado foi determinada por meio da Equação 20 (ZHAO et al., 2005) e os valores estão apresentados na Tabela 17.

$$MGF = \frac{0,1f(T_{br} - T)\left(\frac{50}{20}\right)}{m} \quad (20)$$

em que Massa do grupo funcional (MGF) [mmol g<sup>-1</sup>],  $f$  é o fator de pureza do titulante,  $T_{br}$  é o volume de titulante usado no experimento em branco [mL],  $T$  é o volume de titulante consumido para a titulação [mL] e  $m$  é a massa de carvão ativado utilizado na análise [g].

Tabela 17 – Grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado.

<b>Parâmetros</b>		<b>Valores</b>
Grupos funcionais de superfície ácida	Carboxílicos	0,32 mmol g <sup>-1</sup>
	Lactonas	0,13 mmol g <sup>-1</sup>
	Fenólicos	0,23 mmol g <sup>-1</sup>
	Totais	0,68 mmol g <sup>-1</sup>
Grupos funcionais de superfície básica	Totais	0,76 mmol g <sup>-1</sup>

Como pode ser observado na Tabela 17, há maior quantidade de grupos funcionais básicos do que ácidos, representando aproximadamente 11%. Então, pode-se dizer que o carvão ativado possui característica de neutra a básica, o que foi comprovado pela análise de pH realizada, mostrada a seguir.

#### 4.1.2.2 Análise de pH

A Tabela 18 apresenta o pH para o carvão ativado estudado.

Tabela 18 – pH do carvão ativado.

<b>Parâmetro</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio padrão</b>
pH	7,16	6,96	7,50	7,21	0,27

Como pode ser observado pela 18, o carvão ativado é tipicamente neutro a alcalino. Segundo Budinova et al. (2006), os carvões que são ativados fisicamente apresentam pH menos ácido em relação ao carvões ativados quimicamente, uma vez que quando se utiliza vapor como agente de ativação gera-se baixa quantidade de grupos carboxílicos na amostra. Ainda, carvões que apresentam características ácidas não possuem boa capacidade de adsorção a moléculas de fenóis.

Nesse caso, em que o pH do carvão é 7,21, a adsorção ocorre de forma favorável (LÁSZLÓ; PODKOŚCIELNY; DABROWSKI, 2006).

#### 4.1.2.3 Análise elementar

A análise elementar permitiu determinar a quantidade de constituintes químicos na superfície do adsorvente, conforme mostrado na Tabela 19.

Tabela 19 – Determinação dos elementos presentes na superfície do carvão ativado pela análise elementar.

<b>Elementos</b>	<b>Valores</b>	<b>Elementos</b>	<b>Valores</b>
Carbono, nitrogênio e oxigênio	95,860%	Sódio	0,085%
Ferro	1,458%	Fósforo	0,066%
Silício	0,967%	Manganês	0,028%
Cálcio	0,709%	Titânio	0,026%
Alumínio	0,465%	Potássio	0,022%
Magnésio	0,155%	Cobre	0,007%
Enxofre	0,147%	Estrôncio	0,005%

Como pode ser observado na Tabela 19, o elemento químico predominante é o conjunto carbono, nitrogênio e oxigênio (obtido por balanço material), seguido de ferro, silício, cálcio e alumínio. Isso pode ser explicado visto que a matéria-prima utilizada para fabricar carvão ativado granular é o carvão mineral betuminoso, sendo característica a presença desses elementos no material carbonáceo em questão. Vale lembrar que elementos como carbono, nitrogênio e oxigênio não foram determinados nessa análise e assim estima-se que aproximadamente os 95% restantes para a totalidade sejam predominantemente os elementos oxigênio, nitrogênio e, principalmente, o carbono.

## 4.2 AMOSTRAGEM DO EFLUENTE

### 4.2.1 Determinação da concentração de fenóis

O efluente água fenólica oriundo do processo de craqueamento catalítico utilizado neste trabalho apresentou uma concentração de fenóis totais de 4000 ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ), resultado obtido pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência.

## 4.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

### 4.3.1 Estudo da vazão de alimentação pela avaliação da ZTM

Para investigar o efeito dos fatores e seus níveis (como apresentado na Tabela 6) na adsorção de fenóis sobre CAG, é necessário avaliar a Zona de Transferência de Massa (ZTM). Para avaliação da ZTM foi necessário determinar a concentração de fenóis na saída da coluna com o tempo, além da concentração de fenóis introduzido na coluna. Essas amostras foram analisadas utilizando o método de cromatografia líquida de alta eficiência.

Pela Figura 19 é possível dizer que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, indicando uma grande influência da vazão nas resistências à difusão do fluido no leito. Os resultados ilustrados na Figura 19 também estão apresentados no Quadro A.1 no apêndice.

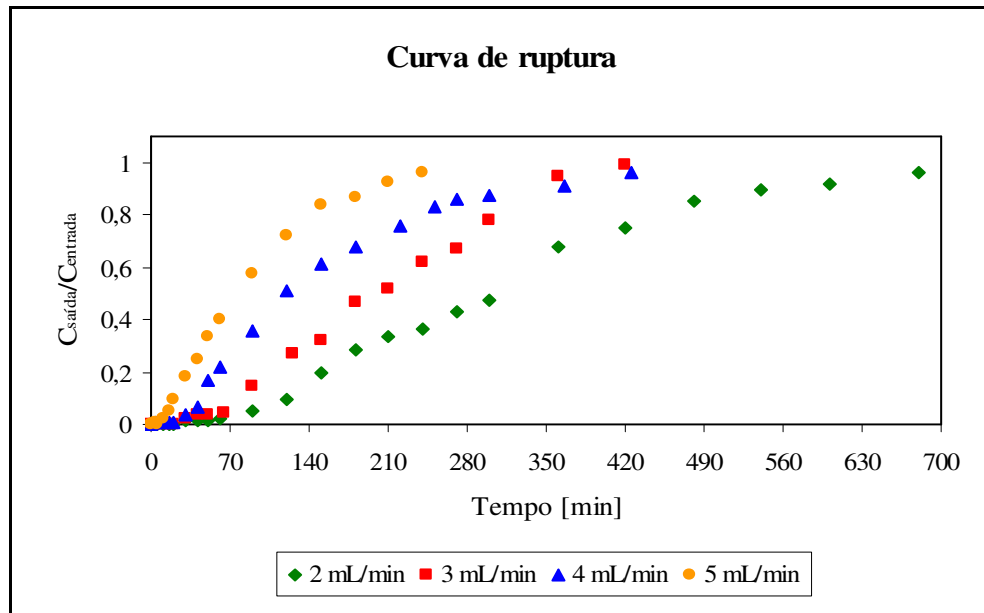


Figura 19 – Curva de ruptura obtida no experimento à temperatura de 20°C, 4000 ppm em massa e diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm.

A Tabela 20 apresenta os valores calculados de ZTM, a partir das Equações 1, 2, 3 e 4 e dos resultados obtidos nos experimentos apresentados no Quadro A.1 no apêndice.

Tabela 20 – ZTM para as vazões estudadas.

Vazão [mL min <sup>-1</sup> ]	$t_u$ [min]	$t_{sat}$ [min]	Tempo adimensional ( $\tau$ )	ZTM [cm]
2	88,8	312,0	0,28	10,02
3	65,2	205,2	0,31	9,63
4	33,8	153,4	0,26	10,41
5	14,8	91,1	0,17	11,68

Observando os resultados obtidos como mostrado na Tabela 20, é possível dizer que as curvas de ruptura apresentam diferentes comportamentos, indicando forte influência da vazão nas resistências difusionais.



Segundo Geankoplis (1993), a ZTM delinea uma extensão do leito de adsorção em que a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de saturação e, quanto menor a extensão da ZTM, mais próximo da idealidade, indicando menor resistência difusional e, portanto, mais favorável é o processo de adsorção.

Então, verificou-se que pela Tabela 20, a melhor condição de vazão de operação para remoção de fenóis por CAG é  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , uma vez que para essa vazão foi obtido uma menor ZTM em relação às demais vazões estudadas. Isso pode ser explicado pois aumentando a vazão o fluido não tem tempo de residência suficiente para que a adsorção ocorra de forma favorável, embora que, com o aumento da vazão de 2 para  $3 \text{ mL min}^{-1}$  também se reduz a resistência à transferência de massa no filme líquido.

A quantidade de adsorbato adsorvida em relação até o ponto de ruptura e saturação foram 57,7 e  $185,2 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente, referente à vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### **4.3.2 Estudo da Temperatura de adsorção por banho infinito**

Os resultados obtidos pelos experimentos em batelada para o estudo das temperaturas de adsorção estão apresentados na Figura 20. Os valores correspondentes ao da Figura 20 estão mostrados no Quadro A.2 no apêndice.

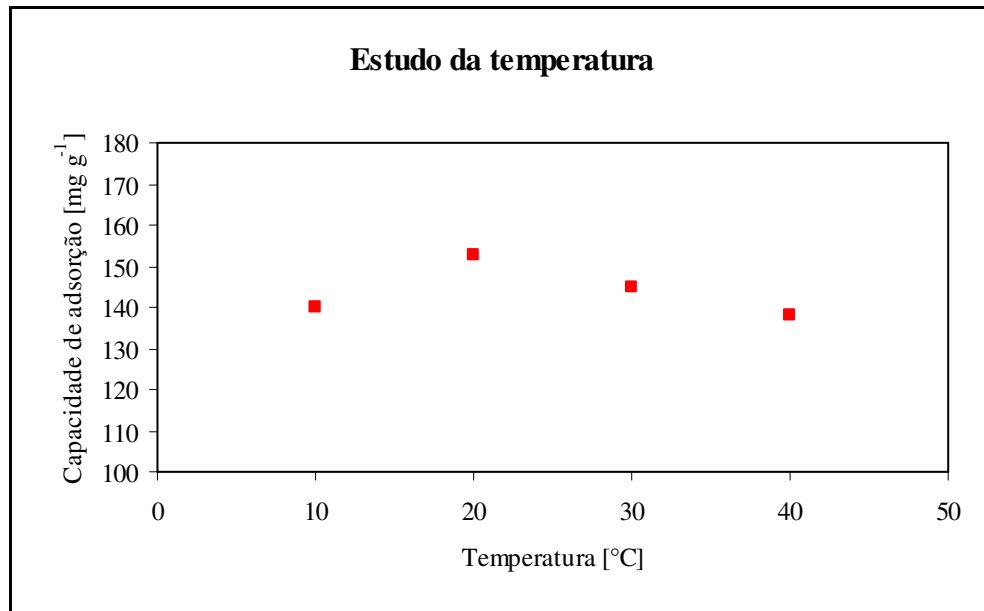


Figura 20 – Influência da temperatura na adsorção de fenóis por banho infinito à 4000 ppm em massa e diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm.

Como pode ser observado pela Figura 20 a adsorção é influenciada pela temperatura visto que, em relação às temperaturas estudadas, a que melhor representa o processo de adsorção foi a de 20°C. O resultado indicou que nas temperaturas de 30°C e 40°C desfavoreceu o processo de adsorção visto que nesse caso houve o favorecimento à solubilidade dos fenóis em água, deslocando o equilíbrio para a dessorção. Já para a temperatura de 20°C em relação a de 10°C houve um aumento na capacidade de adsorção de fenóis pelo fato de que, nesse caso, aumentando-se a temperatura de 10 para 20°C, as moléculas de fenóis adquirem maior energia e, conseqüentemente, maior mobilidade para o transporte de fenóis da fase fluida para a camada limite que circunda o adsorvente, além da difusão molecular da camada limite para a superfície do carvão ativado.

### 4.3.3 Construção da isoterma de adsorção

A Figura 21 apresenta a isoterma de adsorção de fenóis por carvão ativado granular, reportando a capacidade de adsorção em relação à concentração de fenóis. No Quadro A.3, apresentado no apêndice, mostra os valores correspondentes ao da Figura 21.

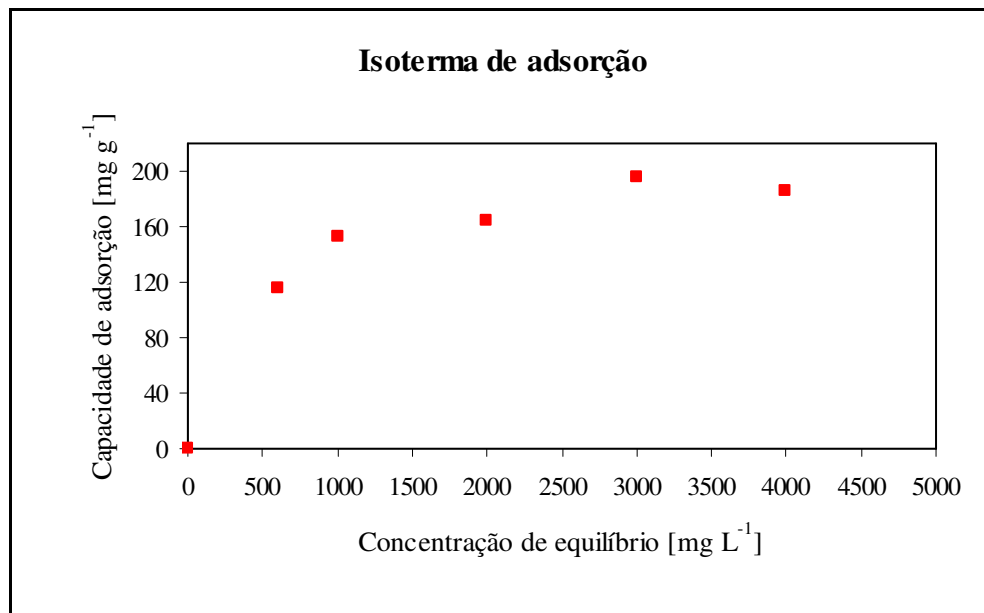


Figura 21 – Isoterma de adsorção de fenóis por carvão ativado granular à temperatura de 20°C, vazão de 3 mL min<sup>-1</sup> e diâmetro médio do adsorvente em 0,855 mm.

A Figura 21 pode ser caracterizada como uma isoterma extremamente favorável, conforme classificação das isotermas descritas na Figura 7, indicando que a quantidade de adsorbato adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida.

### 4.3.4 Ajuste dos dados de equilíbrio pelos modelos Langmuir e Freundlich

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram empregados para determinar qual o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais para o processo de adsorção. Para isso, foram utilizadas

as Equações linearizadas de Langmuir (Equação 8) e Freundlich (Equação 10), além dos dados da Figura 21 para obtenção dos resultados como mostrado nas Figuras 22 e 23. Os valores obtidos para o modelo de Langmuir e Freundlich linearizados estão apresentados no Quadro A.4 e A.5 respectivamente, no apêndice.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} b C_{eq}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} \quad (8)$$

$$\log q = n \log C_{eq} + \log k \quad (10)$$

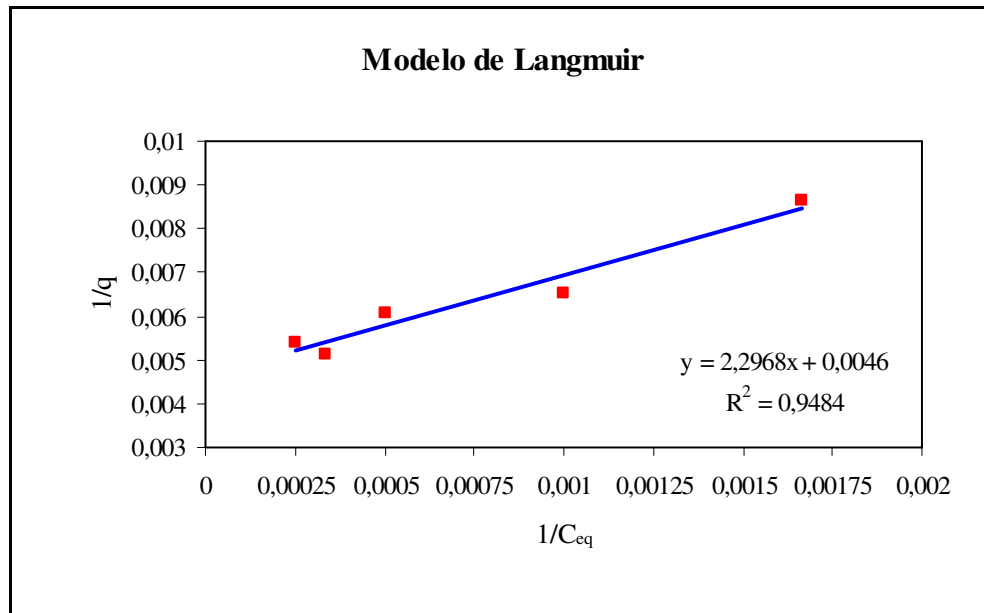


Figura 22 – Ajuste dos dados de equilíbrio para o modelo de Langmuir linearizado.

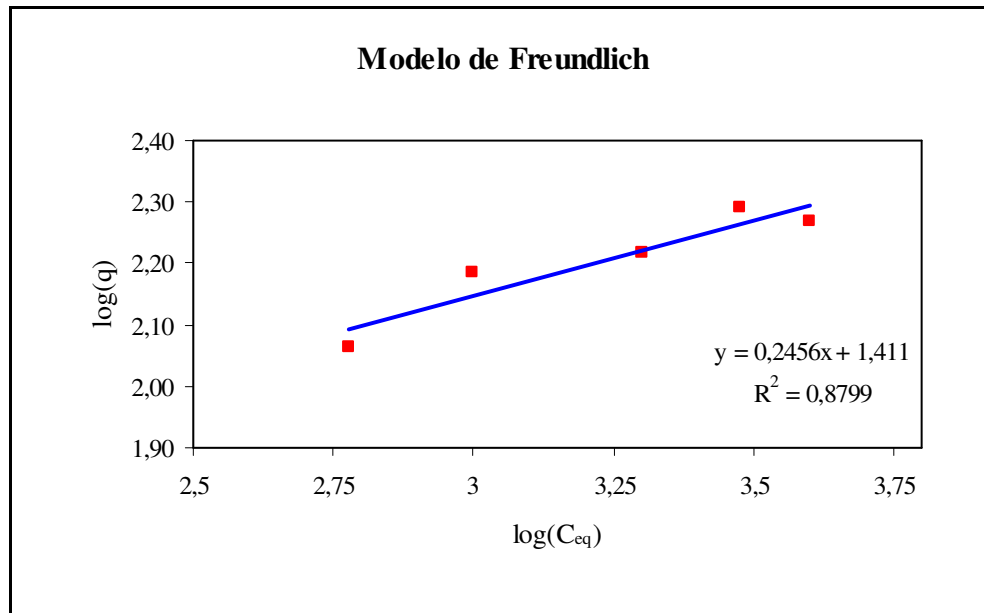


Figura 23 – Ajuste dos dados de equilíbrio para o modelo de Freundlich linearizado.

Como pode ser observado pelas Figuras 22 e 23, o coeficiente de correlação foi maior para o modelo de Langmuir e, por isso, esse modelo é o que melhor representa o processo de adsorção de fenóis. Os parâmetros desse modelo,  $b$  e  $q_{máx}$ , obtidos a partir da equação da reta que o representa,  $y = 2,377x + 0,0046$  ou  $\frac{1}{q} = 2,377 \frac{1}{C_{eq}} + 0,0046$ , e comparando com a Equação 6, foi de  $2,00 \cdot 10^{-3}$  e 217,39 respectivamente.

A partir disso, foram utilizadas as concentrações de equilíbrio (600, 1000, 2000, 3000 e 4000 ppm em massa) e a Equação 7 para representar os dados de equilíbrio pelo melhor modelo, o de Langmuir, como mostrado na Figura 24. Os valores de capacidade de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir com as suas respectivas concentrações de equilíbrio estão mostrados no Quadro A.6 no apêndice.

$$q = \frac{q_{máx} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (7)$$

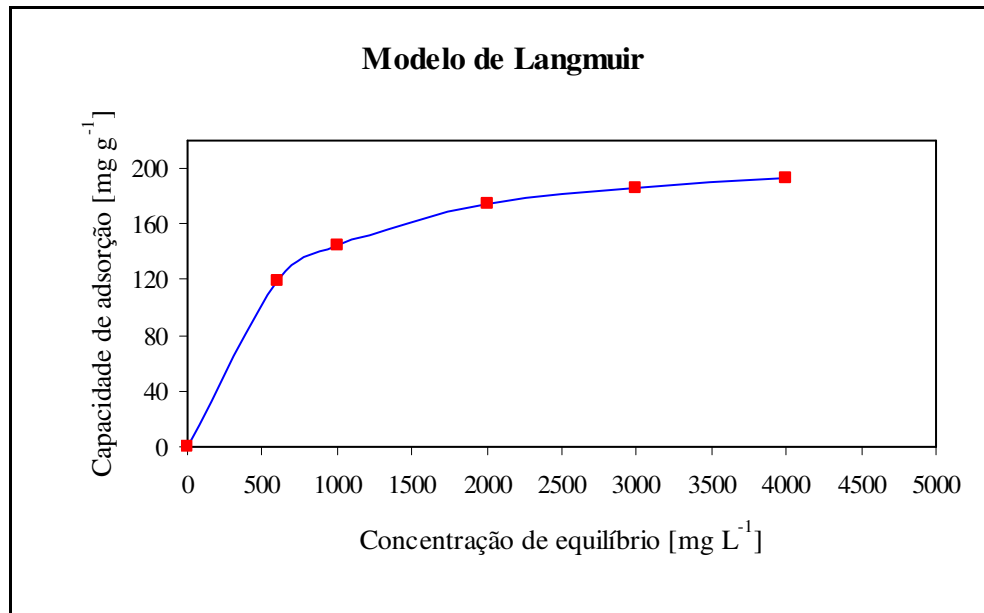


Figura 24 – Representação dos dados de equilíbrio no modelo de Langmuir.

A Figura 24 apresenta a forma da isoterma de Langmuir, sendo o melhor modelo que se ajustou aos dados de equilíbrio. Ainda, nota-se que o tipo de isoterma da Figura 24 está classificada como isoterma extremamente favorável, conforme apresentada a sua classificação pela Figura 7, indicando que a quantidade de adsorbato adsorvida é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida

## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, com a caracterização do carvão ativado granular e das Zonas de Transferência de Massa (ZTM) obtidas pela construção da curva de ruptura, é possível concluir que o carvão ativado estudado apresentou características físicas e químicas de acordo com a maioria dos carvões ativados deste grupo.

Quanto à transferência de massa, as curvas de ruptura indicaram que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito, para remoção de fenóis por carvão ativado granular, é  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . As ZTM calculadas comprovam que para a vazão de  $3 \text{ mL min}^{-1}$  foi obtida uma menor extensão do leito de adsorção em que a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de saturação.

Em relação ao estudo da influência da temperatura de adsorção por banho infinito, é possível dizer que a adsorção é influenciada pela temperatura, uma vez que, em relação às temperaturas estudadas, 10, 20, 30 e  $40^\circ\text{C}$ , a que melhor otimizou o processo de adsorção foi a de  $20^\circ\text{C}$ .

A quantidade de fenóis adsorvidos por unidade de massa de adsorvente até o ponto de ruptura e saturação do leito foram  $57,7 \text{ mg g}^{-1}$  e  $185,2 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente, para a condição de vazão  $3 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $\text{pH}=10$ , granulometria do adsorvente de  $0,855 \text{ mm}$ , temperatura de  $20^\circ\text{C}$  e concentração de  $4000 \text{ ppm}$  (em massa) do efluente. De acordo com Busca et al. (2008), a capacidade máxima de adsorção do fenol em leito fixo utilizando carvão ativado é entre 200 a 400 miligramas de fenol por grama de adsorvente, utilizando efluente sintético. Como neste trabalho foi utilizado um efluente real, além de ser proveniente de uma refinaria, pode-se dizer que a capacidade máxima de adsorção ( $185,2 \text{ mg g}^{-1}$ ) obtida é bastante representativa, visto que há competitividade entre diversos compostos presentes no efluente estudado.

Ainda, pela construção da isoterma de adsorção e análise dos modelos Langmuir e Freundlich, pode-se dizer que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio devido ao melhor coeficiente de correlação obtido foi o de Langmuir.

Após o processo de adsorção, a superfície do carvão ativado estará saturada por moléculas de adsorbato (fenóis). Para disposição deste carvão ativado têm-se, por exemplo: a regeneração do carvão ativado para posterior reaproveitamento no processo de adsorção, a incineração deste

material ou o encapsulamento do mesmo para garantir a estabilidade, segurança e controle do carvão adsorvido com fenóis.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões devem ser consideradas nesta pesquisa para a sua continuidade, sendo elas:

- Avaliar o desempenho de outros adsorventes para este processo como a argila ou carvão ativado quimicamente, por exemplo, além de estudar o comportamento utilizando um leito misto.
- Utilizar outras faixas granulométricas de carvão ativado, podendo também ser empregado o carvão ativado pulverizado. Neste trabalho foi feito um breve estudo na adsorção em leito fixo para as granulometrias 0,605 e 0,855 mm para o mesmo lote de carvão, nas condições de vazão  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , concentração do efluente 7600 ppm em massa, altura do leito 28 cm e temperatura de adsorção  $20^\circ\text{C}$ , e observou que as Zonas de Transferências de Massa (ZTM) para as respectivas granulometrias foram 23,79 e 23,47 cm, indicando que não há forte influência na adsorção para essas faixas granulométricas descritas.
- Avaliar a adsorção utilizando o mesmo efluente com o pH ácido a básico para adsorção em leito fixo, uma vez que foi feito testes em que a adsorção por banho infinito utilizando efluente de pH 4, 7 e 10 foram  $148 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $140 \text{ mg g}^{-1}$  e  $138 \text{ mg g}^{-1}$ , para volume de solução 100 mL, 1 grama de carvão ativado, agitação 200 rpm e temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . O efluente foi acidificado com ácido fosfórico 85%.
- Utilizar modelos matemáticos para representar os dados de cinética da coluna de adsorção.
- Variar o diâmetro e altura do leito de adsorção.
- Simulação, dimensionamento e otimização de uma coluna de adsorção em leito fixo em escala industrial.

## 7 REFERÊNCIAS

ABADIE, Elie. **Processos de Refinação**. Curso de formação da PETROBRAS. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 1999.

ALHAMED, Yahia A. *Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones*. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 2-3, p. 763-770, 2009.

ALMEIDA, Cristina et al. **Tratamento da água: sub-produtos da coloração**. [S. I.: s. n.], [199-?]. Disponível em: <<http://www.aprh.pt/congressoagua98/files/com/130.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2010.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Florival Rodrigues de Carvalho (Coordenador). **Anuário estatístico brasileiro de petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro: ANP, 2010.

BAGGIO, Araújo. **Proposta para remoção de fenóis e aplicação de análises quimiométricas no estudo de subproduto líquido de indústria petroquímica**. 2007. 83f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

BANDOSZ, T. J.; ANIA, C. O. *Surface chemistry of activated carbons and its characterization*. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 298, n. 1, p. 159-229, 2006.

BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated Carbon Adsorption**. Philadelphia: CRC Press, 2005.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. **Journal of the American Chemical Society**, Amsterdam, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; GARCIA, P. A. **Problemas ambientais con soluciones catalíticas**. 1. ed. Madrid: CYTED – Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 2001.

BEKER, Ulker. et al. *Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. Energy Conversion and Management*, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 235-240, 2010.

BERNARDES, Júlio. **Modelo otimiza separação de água salgada do petróleo**. São Paulo: Editora Tecnologia, 2009.

BOEHM, H. P. *Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon*, Amsterdam, v. 40, n. 2, p. 145-149, 2002.

BRANCO, Pércio de Moraes. **O petróleo**. Serviço Geológico do Brasil. [S.I.]: CPRM, 2011. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1256&sid=129>>. Acesso em: 20 nov. 2009.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.unesp.br/pgt/pdf/resolucao35705conama.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Lei n° 6938, de 1981. Dispõe sobre a política nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 31 ago. 1981. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/LEIS/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6938.htm)>. Acesso em: 2 fev. 2010.

BRUNAUER, S; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society*, Amsterdam, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BUDINOVA, T. et al. *Characterization and application of activated carbon produced by H3PO4 and water vapor activation. Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 10, p. 899-905, 2006.

BUSCA, Guido. et al. *Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 160, n. 2-3, p. 265-288, 2008.

CAVALCANTI et al. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 8, p. 2051-2057, 2009.

CAYRES, Vanessa Pulita. **Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e efluentes da indústria do petróleo**. 2006. 82f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Centro de Ciências exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Ficha de informação de produto químico**. São Paulo: CETESB, 2010.

CHUVILIN, E. M.; MICLYAEVA, E. S. *An experimental investigation of the influence of salinity and cryogenic structure on the dispersion of oil and oil products in frozen soils*. **Cold Regions Science and Technology**, Amsterdam, v. 37, n. 2, p. 89-95, 2003.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a líquido de alto desempenho**. São Paulo: Edgard Blucher, 1998. 179 p.

COLLINS; C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2006. 453 p.

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

DABROWSKI, A. et al. *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review*. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.

DABROWSKI A. *Adsorption: from theory to practice*. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001.

DALEMONT, Etienne. **Petróleo**. 2 ed., São Paulo: Difusão Européia, 1961. 186 p.

DANIEL, Carla Isabel Lopes. **Remoção do fenol em solução aquosa por adsorção em carvão ativado**. 2009. 157f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) – Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.

EIA – *Energy Information Administration. Internation Energy Statistics.* Washington, EIA: 2011.

EPA – *Environmental Protection Agency. Priority Pollutants.* USA: EPA, 2011.

FALLA, F. S. et al. *Characterization of crude petroleum by NIR. Journal of Petroleum Science and Engineering,* Amsterdam, v. 51, n. 1-2, p. 127-137, 2006.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** 2005. 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FIGUEIREDO, J. L. et al. *Modification of the surface chemistry of activated carbons. Carbon,* Amsterdam, v. 37, n. 9, 1999.

FOUST, Alan S. et al. **Princípios das Operações Unitárias.** 2 ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

FURUYA, E. G. et al. *A Fundamental Analysis of the Isotherm for the Adsorption of Phenolic Compounds on Activated Carbon. Separation Purification Technology,* Amsterdam, v. 11, n. 2, p. 69-78, 1997.

GEANKOPLIS, Christie. J. *Transport Process and Unit Operations.* 3. ed., New Jersey: PTR Prentice Hall, 1993.

GOMIDE, Reynaldo. Propriedades dos sólidos particulados. In: \_\_\_\_\_. (Ed.). **Operações Unitárias.** v. 1, São Paulo: R. Gomide, 1980. cap. 2, p. 13-43.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity.* Academic Press: London, 1982.

GUARAMEX. **Carvão ativado.** Guarapuava: CFW, 2011. Disponível em: <<http://www.guaramex.com.br/index.php/carvao-ativado-granulado/>>. Acesso em 2 dez. 2009

GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C. *Separation of p-Xylene from C8 Aromatics on Binder-Free Hydrophobic Adsorbent of MFI Zeolite. I. Studies on Static Equilibrium* **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 39, n. 1-2, p. 149-161, 2000.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.* **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HSIEH, C.; TENG, H. *Influence of Mesopore Volume and Adsorbate Size on Adsorption Capacities of Activated Carbons in Aqueous Solutions.* **Carbon**, Amsterdam, v. 38, n. 6, p. 863-869, 2000a.

\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_. *Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels.* **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 230, n. 1, p. 171-175, 2000b.

JUANG, R.; SHIAU, J. *Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins.* **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 70, n. 3, p. 171-183, 1999.

KHARAKA, Yousif K.; OTTON, James K. *Preface.* **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 22, n. 10, p. 2095-2098, 2007.

LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DAŹBROWSKI, A. *Heterogeneity of Activated Carbons with Different Surface Chemistry in Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions.* **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 252, n. 16, p. 5752-5762, 2006.

LUCCHESI, Celso Fernando. *Petróleo.* **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 12, n. 33, p. 17-40, 1998.

MARIANO, Jacqueline Barbosa. **Impactos ambientais do refino do petróleo.** 2001. 216p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MARTINS, Roberta. **História de petróleo do Brasil.** Campinas: ComCiência, 2009.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of chemical engineering.** 6 ed., New York: McGraw-Hill, 1982.

MENDÉZ, Manoel Orlando Alvarez. **Síntese de materiais carbonosos ativados a partir de coque de petróleo**. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MOHAMED, F. Sh.; KHATER, W. A.; MOSTAFA, M. R. *Characterization and Phenols Sorptive Properties of Carbons Activated by Sulphuric Acid*. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 116, n. 1, p. 47-52, 2006.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. *Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation*, **Carbon**, Amsterdam, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

\_\_\_\_\_. *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, **Carbon**, Amsterdam, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

MOURA, Maria José; FIGUEIREDO, Maria Margarida; *Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus*, **Silva Lusitana**, Oeiras, v. 10, n. 2, p. 207-216, 2002.

NEIVA, J. **Conheça o petróleo e outras fontes de energia**. 4 ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1983.

NOGUEIRA et al. Adsorção de fenol e nitrofenóis em solução aquosa usando bagaço de casca de coco como adsorvente. In: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, n. 2, 2007, João Pessoa. **Anais do 2º Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, João Pessoa: [s. n.], 2007. p. 1-8.

OLIVEIRA, Roberto C. Gonçalves de; OLIVEIRA, Márcia C. Khalil de. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. **Boletim técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro, n. 43, p. 129-136, jun. 2000.

PETROBRAS. **Refinarias Petrobras**. [S.I.], 2009. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/index.asp>>. Acesso em: 18 nov. 2009.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. *Activated carbon: structure characterization preparation and applications*. In: MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. (Eds.) **Introduction to carbon technologies**. Alicante: Universidad de Alicante, 1997. cap. 2.

\_\_\_\_\_, F. (Ed.). *Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales*. Madrid: CYTED, 2004.

ROOSTAEI, Nadia; TEZEL, F. Handan. *Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption*. *Journal of Environmental Management*, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 157-164, 2003.

RUGGIERI, Luz; GEA, Teresa; ARTOLA, Adriana; SÁNCHEZ, Antoni. *Air filled porosity measurements by air pycnometry in the composting process: A review and a correlation analysis*. *Bioresource Technology*, Amsterdam, v. 100, n. 10, p. 2655-2666, 2009.

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

SANHUEZA, Jaime Tapia. **Métodos de remoção de cromo de águas residuárias**. Talca: Instituto de Química de Recursos Naturais, 2004.

SANTOS, E. G. dos; ALSINA, O. L. S. de; SILVA, F. L. H. da. Cinética de adsorção de poluentes orgânicos por bioadsorventes. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, n. 2, 2003, Rio de Janeiro. **Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Rio de Janeiro: [s.n.], 2003. p. 1-6.

SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorato da. Adsorção de óleo e graxas por biomassas em uma coluna de leito fixo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, n. 3, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, Salvador: [s.n.], 2005. p. 1-6.

SÃO PAULO. (Estado). Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. **Lex**: Coletânea de legislação e jurisprudência, São Paulo, SP, 8 set. 1976.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste Paraná, Toledo, 2008.

SINGH, B. et al. *Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water*, *Carbon*, Amsterdam, v. 34, n. 3, p. 327-330, 1996.



SOARES, Álvaro Guedes. **Adsorção de gases em carvão ativado de celullignina**. 2001. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOUZA, Fernanda Batista de. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C. *Sorption of Phenol and Para-chlorophenol from Water Using Conventional and Novel Activated Carbons*. **Water Research**, Amsterdam, v. 29, n. 2, p. 467-472, 1995.

SZKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos do refino do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TANCREDI, N.; MEDERO, N.; MOLLER, F.; PIRIZ, J.; PLADA, C.; CORDERO, T. *Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptuswood*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 279, n. 2, p. 357–363, 2004.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. Metcalf & Eddy, Inc. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4 ed., New York: McGraw-Hill, 2003.

THOMAS, José Eduardo (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VEERESH, G. S.; KUMAR, P.; MEHROTRA, I. *Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic blanket (UASB) process: a review*. **Water Research**. Amsterdam, v. 39, n. 1, p. 159-170, 2005.

VEIGA, Isa G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da baía de todos os santos/Bahia**. 2003. 205f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2003.

ZHAO, Naiquin et al. *Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI)*. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 115, n. 1-2, p. 133-138, 2005.

ZEID, N. Abu et al. *Activated Carbon Adsorption in Oxidizing Environments*. **Water Research**, Amsterdam, v. 29, n. 2, p. 653-660, 1995.

ZÍLIO, Evaldo López; PINTO, Ulysses Brandão. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Boletim técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro, n. 45, p. 21-25, mar. 2002.

## APÊNDICES

Quadro A.1 – Resultados obtidos pelo estudo de vazão de alimentação na coluna.

2 mL min <sup>-1</sup>		3 mL min <sup>-1</sup>		4 mL min <sup>-1</sup>		5 mL min <sup>-1</sup>	
<i>t</i> [minuto]	$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}$	<i>t</i> [minuto]	$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}$	<i>t</i> [minuto]	$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}$	<i>t</i> [minuto]	$\frac{C_{saída}}{C_{entrada}}$
0,5	0,000	0,5	0,000	0,5	0,000	0,5	0,000
3,5	0,005	3,5	0,002	3,5	0,007	3,5	0,004
5,5	0,003	5,5	0,001	5,5	0,004	5,5	0,004
10,5	0,003	10,5	0,003	10,5	0,004	10,5	0,019
15,5	0,003	15,5	0,002	15,5	0,005	15,5	0,050
20,5	0,003	20,5	0,002	20,5	0,010	20,5	0,097
30,5	0,013	30,5	0,019	30,5	0,036	30,5	0,180
40,5	0,013	40,5	0,036	40,5	0,069	40,5	0,246
50,5	0,015	50,5	0,033	50,5	0,171	50,5	0,331
60,5	0,023	60,5	0,044	60,5	0,219	60,5	0,398
90,5	0,054	90,5	0,142	90,5	0,355	90,5	0,575
120,5	0,097	120,5	0,268	120,5	0,510	120,5	0,718
150,5	0,199	150,5	0,322	150,5	0,612	150,5	0,834
180,5	0,281	180,5	0,464	180,5	0,679	180,5	0,867
210,5	0,337	210,5	0,519	210,5	0,755	210,5	0,923
240,5	0,367	240,5	0,617	240,5	0,832	240,5	0,961
270,5	0,429	270,5	0,672	270,5	0,862		
300,5	0,474	300,5	0,781	300,5	0,872		
360,5	0,679	360,5	0,945	360,5	0,908		
420,5	0,750			425,5	0,959		
480,5	0,852						
540,5	0,898						
600,5	0,918						
680,5	0,959						

Quadro A.2 – Resultados obtidos pelo estudo da temperatura de adsorção.

Temperatura [°C]	$q_{bi}$ [mg g <sup>-1</sup> ]
10	140,00
20	152,67
30	144,67
40	138,00

Quadro A.3 – Resultados obtidos para construção da isoterma.

$C_{eq}$ [ppm em massa]	$q_{sat}$ [mg g <sup>-1</sup> ]
4000	185,20
3000	195,20
2000	164,59
1000	153,34
600	115,80
0	0,00

Quadro A.4 – Resultados obtidos para ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir linearizado.

$C_{eq}$ [ppm em massa]	$q_{sat}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$\frac{1}{C_{eq}}$	$\frac{1}{q_{sat}}$
4000	185,20	0,00025	0,00541
3000	195,20	0,00033	0,00512
2000	164,59	0,00050	0,00608
1000	153,34	0,00100	0,00652
600	115,80	0,00167	0,00864

Quadro A.5 – Resultados obtidos para ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Freundlich linearizado.

$C_{eq}$ [ppm em massa]	$q_{sat}$ [mg g <sup>-1</sup> ]	$\log(C_{eq})$	$\log(q_{sat})$
4000	185,20	3,60206	2,26719
3000	195,20	3,47712	2,29048
2000	164,59	3,30103	2,21634
1000	153,34	3,00000	2,18566
600	115,80	2,77815	2,06372

Quadro A.6 – Resultados obtidos para representação dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir.

$C_{eq}$ [ppm em massa]	$q$ [ $\text{mg g}^{-1}$ ]
4000	193,27
3000	186,37
2000	173,96
1000	144,99
600	118,65
0	0,00

## ANEXO

Quadro B.1 – Peneiras da série *tyler* completa.

Malhas	Abertura livre		Diâmetro do fio	
	mm	polegada	mm	polegada
...	26,67	1,050	3,76	0,148
...	22,43	0,883	3,43	0,135
...	18,85	0,742	3,43	0,135
...	15,85	0,624	3,05	0,120
...	13,33	0,525	2,67	0,105
...	11,20	0,441	2,67	0,105
...	9,423	0,371	2,34	0,092
2½	7,925	0,312	2,24	0,088
3	6,680	0,263	1,78	0,070
3½	5,613	0,221	1,65	0,065
4	4,699	0,185	1,65	0,065
5	3,962	0,156	1,12	0,044
6	3,327	0,131	0,914	0,036
7	2,794	0,110	0,833	0,0328
8	2,362	0,093	0,813	0,032
9	1,981	0,078	0,838	0,033
10	1,651	0,065	0,889	0,035
12	1,397	0,055	0,711	0,028
14	1,168	0,046	0,635	0,025
16	0,991	0,0390	0,597	0,0235
20	0,833	0,0328	0,437	0,0172
24	0,701	0,0276	0,358	0,0141
28	0,589	0,0232	0,318	0,0125
32	0,495	0,0195	0,300	0,0118
35	0,417	0,0164	0,310	0,0122
42	0,351	0,0138	0,254	0,0100
48	0,295	0,0116	0,234	0,0092
60	0,248	0,0097	0,178	0,0070
65	0,208	0,0082	0,183	0,0072
80	0,175	0,0069	0,142	0,0056
100	0,147	0,0058	0,107	0,0042
115	0,124	0,0049	0,097	0,0038
150	0,104	0,0041	0,066	0,0026
170	0,088	0,0035	0,061	0,0024
200	0,074	0,0029	0,053	0,0021
230	0,061	0,0024	0,041	0,0016
270	0,053	0,0021	0,041	0,0016
325	0,043	0,0017	0,036	0,0014
400	0,038	0,0015	0,025	0,0010