



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*  
Discipline ou spécialité : *Génie des Procédés et de l'Environnement*

---

Présentée et soutenue par

**Cínthia Tiemi MURANAKA**  
Le 25 juin 2010

***Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol***  
*Hybridation d'adsorption sur charbon actif et de techniques d'oxydation avancée pour le traitement des eaux*

---

### JURY

MARCIA WALQUIRIA DEZOTTI, (professeur associé) – Rapporteur  
DOUGLAS DO NASCIMENTO SILVA, (professeur des universités) – Rapporteur  
HENRI DELMAS, (professeur des universités) – Examineur  
CARINE JULCOUR-LEBIGUE, (chargé(e) de recherche CNRS) – Examineur  
CLAUDIO AUGUSTO OLLER DO NASCIMENTO, (professeur des universités) – Examineur  
MARILDA MENDONCA GUAZZELLI RAMOS VIANNA, (professeur des universités) – Examineur  
RENATO SANCHES FREIRE, (professeur des universités) – Président

---

**Ecole doctorale :** MEGEP

**Unité de recherche :** Laboratoire de Génie Chimique (LGC)

**Directeurs de Thèse :** Pr. Henri DELMAS, Pr. Cláudio A. O. DO NASCIMENTO (Université de São Paulo)

## RESUME

L'adsorption sur charbon actif est une technique relativement répandue de post-traitement des effluents aqueux. Cependant il ne s'agit pas d'un traitement ultime, puisque les polluants restent concentrés sur la surface solide. Des techniques de régénération doivent donc être mises en œuvre. C'est dans ce contexte qu'ont été étudiés ici les procédés d'oxydation avancée Fenton et photo-Fenton, dont l'efficacité est reconnue pour éliminer la pollution organique.

Plus précisément, l'objet de cette thèse est l'étude sur plusieurs cycles consécutifs de l'adsorption du phénol sur charbon actif et de la régénération in-situ de l'adsorbant par oxydation (photo)Fenton. Deux charbons actifs différents ont été étudiés : le premier à la fois micro et mésoporeux (PICA L27) et le second essentiellement microporeux (PICA S23).

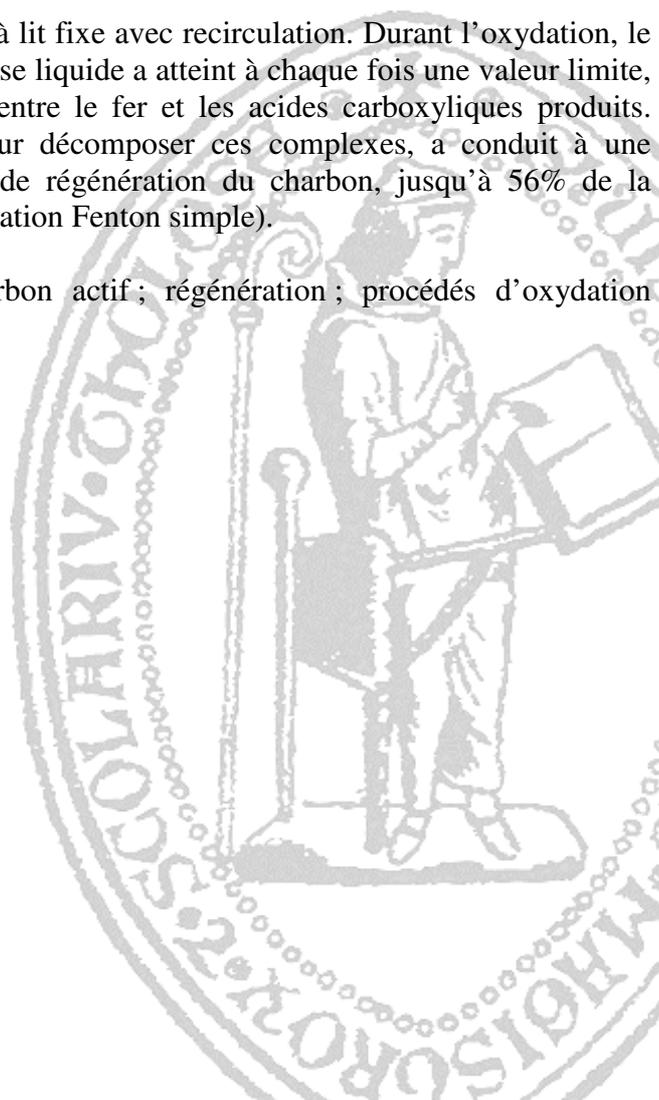
Deux séries d'expériences ont été ainsi réalisées :

- 1) d'abord en réacteur agité (adsorption et oxydation en mode batch),
- 2) puis dans des conditions plus proches du procédé réel, avec une adsorption continue en lit fixe, suivie de l'oxydation batch par recirculation du réactif Fenton au travers du lit saturé.

Dans le premier cas, les effets de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été analysés, montrant que les conditions optimales pour l'oxydation homogène du phénol (sans charbon) ne sont pas les meilleures pour la régénération du charbon saturé par le polluant : une réduction continue de la capacité d'adsorption du L27, de 100% à 23%, est observée après 3 oxydations, en raison de la consommation du charbon et de la diminution de sa surface spécifique. Par contre, une concentration plus élevée de  $\text{Fe}^{2+}$  et plus faible de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 fois la stœchiométrie) permettent de retrouver 50% de la capacité initiale d'adsorption pendant au moins 4 cycles consécutifs. Comme il a été vu dans des études précédentes utilisant l'oxydation à l'air (sous température et pression), l'efficacité de régénération est aussi bien plus faible pour le S23 (autour de 20%).

Des résultats similaires ont été obtenus sur le réacteur à lit fixe avec recirculation. Durant l'oxydation, le taux de conversion du Carbone Organique Total en phase liquide a atteint à chaque fois une valeur limite, probablement du fait de la formation de complexes entre le fer et les acides carboxyliques produits. L'utilisation de l'irradiation UV, qui est connue pour décomposer ces complexes, a conduit à une minéralisation quasi-totale et a amélioré l'efficacité de régénération du charbon, jusqu'à 56% de la capacité initiale après 2 cycles (contre 40% pour l'oxydation Fenton simple).

**Mots clés :** Traitement des eaux ; adsorption ; charbon actif ; régénération ; procédés d'oxydation avancée.



## ABSTRACT

Adsorption on activated carbon (AC) is a technique extensively applied for wastewater treatment. However adsorption alone is not an ultimate solution, since the pollutants are just immobilized on the carbon surface. There is thus a need for efficient regeneration techniques. In this context, Fenton and photo-Fenton oxidations, which are promising technologies to destroy organic pollution, have been tested to regenerate the AC.

The purposes of this study are the adsorption of phenol on activated carbons and the consecutive in-situ regeneration of carbon by (photo-) Fenton oxidation. Two different operations have been carried out: 1) batch procedure in order to investigate the influence of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations; 2) continuous fixed bed adsorption, followed by a batch circulation of the Fenton's reagent through the saturated AC bed, to examine the efficiency of the real process. Two different activated carbons have been also studied: a both micro- and mesoporous AC (PICA L27) and an only microporous one (PICA S23).

In the batch reactor the best conditions found for pollutant mineralization in the homogeneous Fenton system are not the best for AC regeneration: a continuous reduction of adsorption capacity of L27 is observed after 3 oxidations, due to the decrease of both AC weight and surface area. Higher concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  and lower concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 times the stoichiometry) lead to a 50% recovery of the initial adsorption capacity during at least 4 consecutive cycles for L27, while about 20% for S23.

In the consecutive continuous adsorption/batch Fenton oxidation process, the regeneration efficiency reaches 30% to 40% for L27 after two cycles whatever the feed concentration and less than 10% for S23. A photo-Fenton test performed on L27 shows almost complete mineralization (contrary to dark Fenton) and further improves recovery of AC adsorption capacity although not complete (56% after two cycles).

**Keywords:** Wastewater treatment; adsorption; activated carbon; regeneration; advanced oxidation process.



CÍNTIA TIEMI MURANAKA

COMBINAÇÃO DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO COM  
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTES CONTENDO FENOL

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

São Paulo

2010

CÍNTHIA TIEMI MURANAKA

COMBINAÇÃO DE ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO COM  
PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA) PARA TRATAMENTO DE  
EFLUENTES CONTENDO FENOL

Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do título de  
Doutor em Engenharia

Área de Concentração:  
Engenharia Química

Orientadores:  
Cláudio A. O. do Nascimento  
Henri Delmas

São Paulo

2010

**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**São Paulo,      de julho de 2010.**

**Assinatura do autor** \_\_\_\_\_

**Assinatura do orientador** \_\_\_\_\_

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Muranaka, Cíntia Tiemi**

**Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol / C.T. Muranaka. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010. 165 p.**

**Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.**

**1.Efluentes (Tratamento) 2.Adsorção 3.Carvão aditivado (Regeneração) 4.Oxidação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.**

## DEDICATÓRIA

Dedico esta tese ao meu esposo Luiz por todo carinho e compreensão, não somente nesta etapa, mas em todos os momentos vividos.

## AGRADECIMENTOS

Dedico este espaço àqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

Presto meus primeiros agradecimentos a Deus pelo auxílio no alcance de mais um objetivo na minha vida.

Aos meus familiares pela força e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Augusto Oller do Nascimento, pela confiança depositada em meu trabalho e por ter me proporcionado a oportunidade de realizar um curso internacional. Juntamente expresso meus agradecimentos sinceros aos meus orientadores do Institut National Polytechnique de Toulouse, Prof. Dra. Anne-Marie Wilhelm e Prof. Dr. Henri Delmas, pela atenção e pelo acompanhamento de todo o trabalho.

À supervisora do meu trabalho no Institut National Polytechnique de Toulouse, Carine Julcour, pela coordenação dos ensaios experimentais e por todo o auxílio prestado ao longo do meu trabalho.

Ao meu ex-orientador de iniciação científica Luiz Alberto Jermolovicius do Instituto Mauá de Tecnologia, pelo apoio e pela recomendação à ingresso na USP.

À técnica do laboratório MHT de Ranguel, Sandrine Desclaux, pela gentileza de realizar as análises de COT das amostras.

Às técnicas do Institut National Polytechnique de Toulouse, Christine Rey-Rouch, Marie-Line de Solan e Martine Auriole pelo auxílio na realização das análises, e a todos os técnicos que sempre gentilmente prestaram auxílio na confecção dos equipamentos.

A todos os meus companheiros de laboratório de fotoquímica do Departamento de Engenharia Química da USP.

À química Luciana Soeira pela realização das análises no Instituto de Química da USP.

Ao CNPq pelo suporte financeiro que possibilitou a realização deste trabalho na USP, e ao projeto ALFA pelo suporte financeiro no INP em Toulouse.

# SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS.....	ix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Processo de adsorção.....	5
2.1.1 <i>Estrutura porosa e superfície específica do adsorvente</i> .....	6
2.1.2 <i>Processos de transporte dentro dos adsorventes</i> .....	16
2.1.3 <i>Isoterma de Adsorção</i> .....	20
A) Modelo de Langmuir (Isoterma tipo I).....	22
B) Modelo de Freundlich (Isoterma tipo II).....	24
2.1.4 <i>Cinéticas de Adsorção</i> .....	26
2.1.5 <i>Reversibilidade Macroscópica</i> .....	27
2.2 Adsorção por Carvão Ativado.....	28
2.3 Adsorção de Fenol por Carvão ativado.....	30
2.4 Adsorção em leito fixo.....	32
2.4.1 <i>Curva de ruptura em leito fixo</i> .....	32
2.5 Regeneração do Carvão Ativado.....	34
2.6 Oxidação Catalítica.....	36
2.7 Combinação entre Adsorção e Oxidação Catalítica.....	41
2.8 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	42
2.8.1 <i>Processo Fenton</i> .....	43
2.8.2 <i>Processo Foto-Fenton</i> .....	45
2.8.3 <i>Processo Foto-Fenton Aplicado à Degradação do Fenol</i> .....	48
2.9 Combinação entre Adsorção e Processos Oxidativos Avançados.....	49
3 PROCESSO DA COMBINAÇÃO ADSORÇÃO-OXIDAÇÃO.....	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
4.1 Reagentes.....	55
4.2 Reator.....	56
4.2.1 <i>Reator de batelada</i> .....	56
4.2.2 <i>Reator de batelada com cesto de aço inox</i> .....	57
4.2.3 <i>Reator acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado</i> .....	57

4.2.4	Reator fotoquímico acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado.....	58
4.3	Procedimento Experimental .....	60
4.3.1	Testes preliminares de degradação de fenol sem carvão ativado.....	60
4.3.2	Aplicação do processo Fenton para a regeneração do carvão ativado em sistema de batelada.....	61
4.3.3	Teste em branco do processo Fenton com o carvão ativado em sistema de batelada .....	62
4.3.4	Dessorção de carvão ativado saturado com fenol em sistema de batelada.....	63
4.3.5	Aplicação do processo Fenton para a regeneração do carvão ativado em coluna de leito fixo .....	64
4.3.6	Aplicação do processo foto-Fenton para a regeneração do carvão ativado em coluna de leito fixo.....	64
4.4	Métodos de análise .....	65
4.4.1	Quantificação do poluente.....	65
4.4.2	Caracterização do carvão ativado.....	66
	A) Princípio da análise por ICP-AES.....	70
	B) Preparo das amostras líquidas por lixiviação ou dissolução após combustão.....	71
	C) Teor de metais .....	72
5	RESULTADOS .....	74
5.1	Degradação de fenol pelo processo Fenton.....	74
5.2	Aplicação do processo Fenton para a regeneração do carvão ativado em sistema de batelada .....	78
5.3	Dessorção de carvão ativado saturado com fenol em sistema de batelada.....	86
5.4	Aplicação do processo Fenton para a regeneração do carvão ativado em coluna de leito fixo.....	87
5.5	Aplicação do processo foto-Fenton para a regeneração do carvão ativado em coluna de leito fixo .....	101
6	ANÁLISE DO CARVÃO ATIVADO APÓS O TRATAMENTO PELO PROCESSO FENTON.....	108
6.1	Análise de distribuição de tamanho de poros.....	108
6.2	Análise termogravimétrica (ATG) .....	110
6.3	Análise MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) / EDX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X).....	112
6.4	Análise ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado).....	113
6.5	Pirólise – CG/MS .....	113

7 CONCLUSÕES.....	118
REFERÊNCIAS.....	120
APÊNDICE A – Representações gráficas das análises MEV/EDX .....	129
ANEXO A - Isotherma de adsorção de fenol em carvões ativados L27 e S23 pelo modelo de Langmuir .....	138

## RESUMO

O processo de adsorção por carvão ativado é uma técnica muito aplicada para tratamento de efluentes. Porém o tratamento que envolve adsorção não é um sistema completo, pois há a necessidade da destruição dos compostos que foram imobilizados na superfície do carvão. Frente a esse problema, métodos alternativos de regeneração de carvão ativado são investigados. Os processos Fenton e foto-Fenton são considerados tecnologias promissoras de tratamento de efluentes, e foram testados para regenerar o carvão ativado.

Este trabalho objetiva estudar a adsorção de fenol em carvões ativados (CAs) e a consecutiva regeneração in-situ do carvão pela oxidação de (foto-) Fenton. Duas operações diferentes foram realizadas: 1) sistema de batelada, a fim de investigar a influência das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 2) adsorção contínua em leito fixo, seguido de circulação em batelada dos reagentes de Fenton pelo leito de CA saturado, para examinar a eficiência do processo real. Foram estudados dois tipos de carvão ativado: CA L27 (meso e microporoso) e CA S23 (somente microporoso). No reator de batelada as melhores condições encontradas para a mineralização do poluente no sistema Fenton homogêneo não são as melhores para a regeneração do CA: foi observada uma redução contínua da capacidade de adsorção do L27 após 3 oxidações, devido à redução tanto da massa do CA quanto da área superficial. Uma maior concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e menor concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 vezes a estequiometria) levou a uma recuperação de 50% da capacidade de adsorção inicial em pelo menos 4 ciclos consecutivos para o L27, enquanto que cerca de 20% para o S23. No processo consecutivo de adsorção contínua/oxidação de Fenton em batelada, a eficiência de regeneração atinge de 30% a 40% para o L27 após dois ciclos independente da concentração da alimentação e menos de 10% para o S23. O processo foto-Fenton realizado para o L27 levou à quase completa mineralização e aumentou a recuperação da capacidade de adsorção do CA (56% após dois ciclos).

## ABSTRACT

The adsorption process by active carbon is a technique applied extensively for wastewater treatment. However the tertiary treatment involving adsorption is not a complete system, since there is a need of destruction of the compounds that were immobilized on the carbon surface. In face of this problem, some alternative regeneration methods of active carbon are investigated. Fenton and photo-Fenton processes have been considered promising technologies for wastewater treatment and have been tested to regenerate the AC.

The purposes of this study are the adsorption of phenol on activated carbons (ACs) and the consecutive in-situ regeneration of carbon by (photo-) Fenton oxidation. Two different operations have been carried out: 1) batch procedure in order to investigate the influence of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations; 2) continuous fixed bed adsorption, followed by a batch circulation of the Fenton's reagent through the saturated AC bed, to examine the efficiency of the real process. Two different activated carbons have been also studied: a both micro- and mesoporous AC (L27) and an only microporous one (S23). In the batch reactor the best conditions found for pollutant mineralization in the homogeneous Fenton system are not the best for AC regeneration: a continuous reduction of adsorption capacity of L27 is observed after 3 oxidations, due to the decrease of both AC weight and surface area. Higher concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  and lower concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2 times the stoichiometry) lead to a 50% recovery of the initial adsorption capacity during at least 4 consecutive cycles for L27, while about 20% for S23. In the consecutive continuous adsorption/batch Fenton oxidation process, the regeneration efficiency reaches 30% to 40% for L27 after two cycles whatever the feed concentration and less than 10% for S23. A photo-Fenton test performed on L27 shows almost complete mineralization (contrary to "dark" Fenton) and further improves recovery of AC adsorption capacity although not complete (56% after two cycles).

Keywords: Wastewater; Adsorption; Active carbon; Reuse; Advanced Oxidation Process

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação dos poros de um adsorvente (DUBININ, 1979).....	7
Tabela 2.2 - Características físicas dos catalisadores de cobre e carvão ativado (FORTUNY; FONT; FABREGAT, 1998).....	38
Tabela 4.1 - Propriedades físicas e químicas dos carvões ativos PICA L27 e PICA S23 .....	56
Tabela 5.1 - Condições ótimas de degradação de fenol apresentadas em artigos.....	74
Tabela 5.2 - Resultados de COT corrigidos dos processos Fenton para a degradação de fenol (1 g.L <sup>-1</sup> ).....	76
Tabela 5.3 - Eficiência de regeneração dos CAs L27 e S23 após o tratamento de Fenton (adsorção em batelada).....	79
Tabela 5.4 - Eficiência de regeneração dos carvões ativos L27 e S23 após tratamento pelo processo Fenton (adsorção contínua).....	88
Tabela 5.5 - COT em mgC.L <sup>-1</sup> e concentração de fenol em g.L <sup>-1</sup> presente na solução que circula pela coluna de carvão ativado, durante o período de oxidação pelo processo Fenton (exp. 5).....	90
Tabela 5.6 - Dessorção-degradação em termos de COT em mgC.L <sup>-1</sup> e de fenol em g.L <sup>-1</sup> presente na solução que circula pela coluna de carvão ativado, para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton (exp. 6).....	93
Tabela 5.7 - Dessorção-degradação em termos de COT em mgC.L <sup>-1</sup> e de fenol em g.L <sup>-1</sup> presente na solução que circula pela coluna de carvão ativado, para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton (exp. 7).....	95
Tabela 5.8 - Dessorção-degradação em termos de COT em mgC.L <sup>-1</sup> e de fenol em g.L <sup>-1</sup> presente na solução (exp. 8) que circula pela coluna de carvão ativado, para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton.....	97
Tabela 5.9 - COT em mgC.L <sup>-1</sup> do processo de dessorção-degradação (exp. 9) para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton .....	100
Tabela 5.10 -Eficiência de regeneração do carvão ativado L27 após tratamento pelo processo foto-Fenton (sistema de adsorção em leito fixo).....	101

Tabela 5.11 -COT em $\text{mgC.L}^{-1}$ do processo de dessorção-degradação (exp. 10) durante o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton.....	102
Tabela 5.12 -COT em $\text{mgC.L}^{-1}$ do processo de dessorção-degradação (exp. 11) durante o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton.....	104
Tabela 5.13 -COT em $\text{mgC.L}^{-1}$ do processo de dessorção-degradação (exp. 12) durante o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton.....	106
Tabela 6.1 - Eficiência de regeneração dos carvões ativos L27 e S23 após tratamento pelo processo Fenton (adsorção contínua).....	108
Tabela 6.2 - Volume de poros dos CAs após os tratamentos de regeneração pelo processo Fenton .....	110
Tabela 6.3 - Perdas de massa em % dos carvões ativados novos e depois do tratamento, obtidas através da análise termogravimétrica .....	112
Tabela A.1 - Parâmetros do modelo de Langmuir, pelas duas versões de linearização, para a adsorção de fenol nos CAs S23 e L27 à temperatura ambiente.....	141

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática da superfície interna e externa de um adsorvente .....	14
Figura 2.2 - Cinco tipos de isotermas de adsorção .....	22
Figura 2.3 - Esquema dos processos que podem ocorrer quando a molécula colide com a superfície sólida .....	26
Figura 2.4 - Curva típica de saturação de um adsorvente em leito fixo, sendo $C_{saída}$ : concentração na saída do leito fixo; $C_0$ : concentração da alimentação; $C_r$ : concentração de saída máxima tolerada (ruptura).....	33
Figura 3.1 - Diagrama da metodologia da combinação adsorção-oxidação...53	53
Figura 4.1 - (a) Foto do reator de batelada para a degradação do fenol, sem o CA e (b) Foto do cesto de aço inox no interior do reator de batelada.....	57
Figura 4.2 - (a) Desenho esquemático e (b) Foto do reator acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado .....	58
Figura 4.3 - (a) Representação esquemática e (b) Foto do reator fotoquímico acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado .....	59
Figura 5.1 - Comportamento do COT normalizado durante a degradação de fenol ( $C_{inicial} = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) através do processo Fenton sem carvão ativado: Exp. A (-); Exp.B (■);Exp. C (◇); Exp. D (■);Exp. E (●); Exp. F (*). .....	77
Figura 5.2 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado L27 (exp. 1), às mesmas condições operacionais ( $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mol}$ ; $T = 30^\circ\text{C}$ ; $\text{Fenol}_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ): +: 1º ciclo de adsorção-Fenton; *: 2º ciclo de adsorção-Fenton; ×: 3º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e ao fim das adsorções respectivamente .....	81
Figura 5.3 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado L27 (exp. 2), às seguintes condições operacionais (adição de $\text{Fe}^{2+}$ em duas partes iguais em $t = 0$ e $t = 60 \text{ min}$ , totalizando $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ ; $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ; $T = 30^\circ\text{C}$ ; $\text{Fenol}_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ): + 1º ciclo de adsorção-Fenton; * 2º ciclo de adsorção-Fenton; × 3º ciclo de adsorção-Fenton; ○ 4º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e fim das adsorções respectivamente .....	83
Figura 5.4 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado L27 (exp. 3), às mesmas condições operacionais ( $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ adicionado totalmente em $t=0$ ; $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ; $T = 30^\circ\text{C}$ ;	

- Fenol<sub>0</sub> = 1 g.L<sup>-1</sup>): + 1º ciclo de adsorção-Fenton; \* 2º ciclo de adsorção-Fenton; × 3º ciclo de adsorção-Fenton; △ 4º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e fim das adsorções respectivamente .....84
- Figura 5.5 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado S23 (exp. 4), às mesmas condições operacionais (Fe<sup>2+</sup> = 20 mmol.L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,15 mol; T = 30°C; Fenol<sub>0</sub> = 1 g.L<sup>-1</sup>): + 1º ciclo de adsorção-Fenton; \* 2º ciclo de adsorção-Fenton; × 3º ciclo de adsorção-Fenton; ○ 4º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e fim das adsorções respectivamente .....85
- Figura 5.6 - Dessorção de fenol do carvão ativado L27 em água .....86
- Figura 5.7 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado S23 do exp. 5 (processo de adsorção: alimentação de 1 g.L<sup>-1</sup> de fenol; vazão de 1,5 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○) e após a oxidação (■).....89
- Figura 5.9 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado S23 do exp. 6 (processo de adsorção: alimentação de 0,1 g.L<sup>-1</sup> de fenol e vazão de 2,0 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○), após a primeira oxidação (□) e após a segunda oxidação (▲) .....92
- Figura 5.10 - COT do processo de dessorção-degradação (exp. 6) durante a primeira oxidação Fenton (△) e a segunda oxidação Fenton (■) ([Fenol]<sub>0</sub> = 0,1 g.L<sup>-1</sup>) .....93
- Figura 5.11 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 7 (processo de adsorção: alimentação de 0,1 g.L<sup>-1</sup> de fenol e vazão de 2,0 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○), após a primeira (□), após a segunda (▲) e após a terceira (◇) oxidação .....94
- Figura 5.12 - COT do processo de dessorção-degradação (exp. 7) durante a primeira (△), segunda (■) e terceira (○) oxidação de Fenton ([Fenol]<sub>0</sub> = 0,1 g.L<sup>-1</sup>).....95
- Figura 5.13 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 8 (processo de adsorção: alimentação de 1 g.L<sup>-1</sup> de fenol; vazão de 2,0 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○), após a primeira (□) e após a segunda (▲) oxidação .....96
- Figura 5.14 - Dessorção-degradação de COT da solução (exp. 8) durante a primeira (△) e a segunda (■) oxidação de Fenton ([Fenol]<sub>0</sub> = 1 g.L<sup>-1</sup>).....98
- Figura 5.15 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo do carvão ativado L27 do exp. 9 (processo de adsorção: alimentação de 1 g.L<sup>-1</sup> de fenol; vazão de 2,0 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○), após a primeira (□) e após a segunda (▲) oxidação de Fenton.....99
- Figura 5.16 - COT do processo de dessorção-degradação (exp. 9) após a primeira (△) e a segunda (■) oxidação de Fenton ([Fenol]<sub>0</sub> = 1 g.L<sup>-1</sup>).....100

Figura 5.17 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 (processo de adsorção: alimentação de 1 g.L <sup>-1</sup> de fenol e vazão de 2,0 L.h <sup>-1</sup> ) após tratamento por (a) Fenton (exp. 9) e (b) foto-Fenton (exp. 10): carvão novo (●), após a primeira oxidação (▲) e após a segunda oxidação (*) .....	103
Figura 5.18 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 11 (repetição do exp.10): carvão novo (●), após a primeira oxidação (▲) e após a segunda oxidação (*).....	105
Figura 5.19 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 12: carvão novo (●), após a primeira oxidação (▲) e após a segunda oxidação (*) .....	107
Figura 6.1 - Gráficos de volume acumulativo de poro em função do diâmetro de poro (método Horvath e Kawazoe) para os Exp. 5 e 6 (○: volume acumulativo de poro do carvão ativado S23 virgem; ×: volume acumulativo de poro do carvão ativado S23 após o último ciclo adsorção-oxidação) e para os Exp. 7 e 8 (□: volume acumulativo de poro do carvão ativado L27 virgem; *: volume acumulativo de poro do carvão ativado L27 após o último ciclo adsorção-oxidação).....	109
Figura 6.2 - Termogramas de (a) L27 novo/usado e (b) S23 novo/usado (condições do exp. 2 e 4, respectivamente). .....	111
Figura 6.3 - Pirograma do CA L27 contaminado (exp. 9) e os compostos analisados por EGA.....	114
Figura 6.4 - Pirograma do CA L27 contaminado (exp. 10) e os compostos analisados por EGA.....	115
Figura 6.5 - Pirograma do CA L27 contaminado (exp. 11) e os compostos analisados por EGA.....	116
Figura A.1 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 1 – espectro 1) .	129
Figura A.2 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 1 – espectro 2) .	130
Figura A.3 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 2 – espectro 1) .	131
Figura A.4 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 2 – espectro 2) .	132
Figura A.5 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 3 – espectro 1) .	133
Figura A.6 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 3 – espectro 2) .	134
Figura A.7 - Análise MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio – sítio 1 .....	135
Figura A.8 - Análise MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio – sítio 2 .....	136
Figura A.9 - Análise MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio – sítio 3 .....	137
Figura A.10 - Isotermas de adsorção de fenol para os CAs S23 e L27 à temperatura ambiente (4<pH<5): Dados experimentais para o CA S23	

(♦); Curva de Langmuir para o CA S23 (—); Dados experimentais para o CA L27 (△); Curva de Langmuir para o CA L27 (---).....139

Figura A.11 -Linearização (versão 1) da equação de Langmuir para a adsorção de fenol nos CAs: S23 (♦) com a linearização (—) e L27 (△) com a linearização (---).....140

Figura A.12 -Linearização (versão 2) da equação de Langmuir para a adsorção de fenol nos CAs: S23 (♦) com a linearização (—) e L27 (△) com a linearização (---).....140

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_a$	Constante do potencial Lennard-Jones
$[A_{ad}]$	Concentração de A na superfície
$A_{ad}$	Complexo adsorvido
$A_g$	Molécula de gás
$A_{gás}$	Área coberta por uma molécula de gás
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halena
$c$	Velocidade da luz
$C'$	Constante de adsorção do gás utilizado
$C_0$	Concentração de alimentação contínua de um leito fixo
CA	Carvão ativado
$C_a$	Concentração de grupos ácidos por grama de carvão ativado
$C_b$	Concentração de grupos básicos por grama de carvão ativado
$C_e$	Concentração de equilíbrio da substância

$C_{\text{fenol},t}$	Concentração de fenol na saída da coluna de leito fixo, no tempo $t$
$C_{\text{fenol},t+1}$	Concentração de fenol na saída da coluna de leito fixo, no tempo $t+1$
CG	Cromatografia gasosa
COT	Teor de carbono orgânico total ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )
$\text{COT}_{\text{corr.}}$	COT corrigido com relação à diluição da amostra ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )
$\text{COT}_{\text{norm}}$	Teor de carbono orgânico total normalizado ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )
$\text{COT}_t$	COT em um tempo “ $t$ ” de reação ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )
$C_{p,i}$	Concentração do constituinte $i$ na fase fluida dentro dos poros
$C_r$	Concentração de ruptura
$C_s$	Concentração na superfície do grão
$C_{\text{saída}}$	Concentração na saída do leito fixo
$d_a$	Diâmetro de um átomo de adsorvente
$d_A$	Diâmetro da molécula de adsorbato
$D_{e,i}$	Coefficiente de difusão efetiva do constituinte $i$
$D_{k,i}$	Coefficiente de Knudsen do constituinte $i$
$D_m$	Coefficiente de difusão molecular

$D_{m,i}$	Coeficiente de difusão molecular do constituinte i
$d_p$	Diâmetro dos grãos do adsorvente
$d_{\text{poro}}$	Diâmetro médio dos poros
$D_{s,i}$	Coeficiente de difusão de superfície na fase adsorvida pelo constituinte i
$E^0$	Potencial de oxidação
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
$E^{\text{rot}}$	Entalpia de rotação
$E^{\text{tr}}$	Entalpia de translação
$E^{\text{vib}}$	Entalpia de vibração
$h\nu$	Radiação
$H^{\text{ads}}$	Entalpia de adsorção
$h_f$	Calor residual de imersão
HK	Horváth-Kawazoe
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Pressão
$H^{\text{vap}}$	Entalpia de vaporização
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
$\hat{I}_z$	Fluxo total de moléculas na superfície
K	Número de Avogadro
k	Constante de Boltzmann
$k_{ad}$	Constante de adsorção
$K_{equ}^A$	Razão entre $k_{ad}$ e $k_d$
$k_d$	Constante de dessorção
$k_{fs}$	Coeficiente de transferência na superfície dos grãos
$K_L$	Constante de Langmuir
$l$	Distância entre os núcleos das duas camadas
m	Massa de um elétron
M	Peso molecular do adsorvido
$m_{CA}$	Massa de carvão ativado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$M_i$	Massa molar do constituinte i
MPSD	Micropore Size Distribution

$m_{\text{sólido}}$	Massa da amostra sólida
$n$	Número de sítios necessários para aprisionar os adsorbatos
$n_a$	Quantidade adsorvida
$N_a$	Número de átomos por unidade de área de adsorvente
$N_A$	Número de moléculas por unidade de área do adsorbato
$n^a$	Quantidade adsorvida em mol
$p$	Pressão de $N_2$
$p'$	Pressão de equilíbrio de adsorção
$p_0$	Pressão de saturação de $N_2$
$p'_0$	Pressão de vapor do adsorbato à temperatura da adsorção
$P_a$	Função das interações adsorbato-adsorbato-adsorvente
$P_A$	Pressão parcial de A sobre a superfície
POA	Processo Oxidativo Avançado
Q	Vazão da alimentação de solução de fenol na coluna
$q^{\text{diff}}$	Calor diferencial de adsorção
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio

$q_i$	Quantidade adsorvida pelo constituinte $i$
$q_{\text{máx}}$	Quantidade máxima de adsorção
$R$	Constante do gás
$r$	Distância entre a camada de adsorvente e a superfície
$r_{\text{ad}}$	Velocidade de adsorção
$r_{\text{d}}$	Velocidade de dessorção
$Re$	Número de Reynolds
$[S]$	Concentração de sítios vazios
$S$	Sítio vazio
$[S_0]$	Concentração de sítios
$S_0$	Valor limitado de entropia de adsorção
$S^{\text{ads}}$	Entropia de adsorção
$S_{\text{BET}}$	Superfície específica do sólido calculada pelo método Brunauer-Emmet-Teller
$Sc$	Número de Schmidt
$Sh$	Número de Sherwood
$S^{\text{rot}}$	Entropia de rotação

$S^{\text{tr}}$	Entropia de translação
$S^{\text{vib}}$	Entropia de vibração
SWQ	Seaton-Walton-Quirke
T	Temperatura
$t_r$	Tempo de ruptura
TVFM	Volume Filling of Micropores
$U_0$	Expressão das interações adsorvente-adsorbato
$u_{\text{sf}}$	Velocidade superficial de escoamento
UV	Radiação ultravioleta
V	Volume de gás adsorvido
$V_m$	Volume de gás necessário para formar uma monocamada completa sobre a superfície
$V_M^L$	Volume molar do adsorvido em estado líquido
$V_{\text{mol}}$	Volume molar do gás
$V_{p,T}$	Volume poroso total
W	Quantidade adsorvida de $N_2$
W	Quantidade adsorvida em volume

$W_{\infty}$	Quantidade máxima adsorvida de $N_2$
$x/m$	Substância adsorvida por grama de carvão ativado
$\alpha_a$	Polarizabilidade do adsorvente
$\alpha_A$	Polarizabilidade de uma molécula de adsorbato
$\beta$	Área superficial da molécula
$\Delta G^{\text{ads}}$	Varição integral molar da energia livre de Gibbs
$\Delta S^{\text{ads}}$	Varição integral molar de entropia
$\varepsilon_p$	Porosidade
$\theta$	Fração da superfície ocupada pelas moléculas
$\theta_A$	Fração de sítios da superfície cobertos por A
$\mu_f$	Viscosidade da fase fluida
$\mu_j$	Viscosidade do solvente j
$\pi$	Pressão bi-dimensional
$\rho_f$	Densidade da fase fluida
$\rho^L$	Densidade do adsorvido em estado líquido
$\rho_p$	Densidade aparente dos grãos do adsorvente

$\sigma$	Distância entre um átomo de gás e a superfície em energia de interação zero
$\sigma_i$	Diâmetro das moléculas do constituinte i
$\tau_p$	Fator de tortuosidade dos grãos do adsorvente
$\Phi$	Energia de interação
$\Phi^*$	Energia característica de interação
$\chi_a$	Susceptibilidade magnética de um átomo de adsorvente
$\chi_A$	Susceptibilidade magnética de uma molécula de adsorbato

# 1 INTRODUÇÃO

O estudo de novas tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes tem sido intensificado em função do crescimento da preocupação pública com relação à saúde e aos efeitos ambientais.

Fenol e compostos fenólicos estão entre os poluentes químicos mais persistentes nos efluentes industriais, devido ao seu uso extensivo nas unidades petroquímicas, refinarias de óleo, polímeros e indústrias farmacêuticas.

Efeitos inibitórios do fenol na atividade microbiana foram relatados para concentrações maiores que 500ppm (UYGUR; KARGI, 2004; AMAT et al., 2003). Portanto, efluentes com carga maior requerem soluções adicionais ao tratamento biológico convencional. Dentre as possíveis técnicas, a adsorção em carvão ativado (CA) é intensivamente utilizada, pois é eficiente na remoção de compostos orgânicos com peso molecular relativamente baixo, como surfactantes, pesticidas e moléculas aromáticas (JUANG; WU; TSENG, 2002).

Contudo, após a adsorção de compostos tóxicos, o carvão ativado torna-se um resíduo perigoso que necessita ser tratado ou disposto apropriadamente.

A viabilidade econômica dos processos de adsorção é diretamente relacionada à eficiência de regeneração e reciclagem do carvão ativado. A tecnologia de regeneração mais utilizada é a térmica, porém apresenta várias desvantagens como o alto consumo de energia para manter a temperatura acima de 800°C e a perda de carvão pela queima.

Outro método usado é a regeneração baseada em extração por solvente. Estudos mostraram que os carvões ativados geralmente não recuperam sua total capacidade de adsorção por este método devido ao solvente residual (MARTIN; NG, 1987). Além disso, ocorre novamente a transferência do poluente somente.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados uma alternativa tecnológica promissora para a remediação de compostos

orgânicos tóxicos. Esses processos são caracterizados pela geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que oferecem um alto potencial de redução (2,8V) sendo capaz de oxidar uma grande faixa de compostos orgânicos.

O presente trabalho apresenta como objetivos: 1) o estudo da adsorção de fenol em carvões ativados; 2) o desenvolvimento de um método combinado entre adsorção e oxidação para o tratamento de efluentes e 3) a regeneração “in-situ” do carvão ativado contaminado através do processo oxidativo.

Neste contexto, Processos Oxidativos Avançados (Fenton e foto-Fenton) foram combinados com o processo de adsorção na tentativa de regenerar o carvão ativado contaminado com fenol.

Neste trabalho, foi estudada a regeneração do carvão ativado em sistema de batelada e em sistema de adsorção contínua em leito fixo, seguida por uma circulação em batelada dos reagentes de Fenton através do leito de carvão ativado contaminado. Foram testadas algumas condições de concentração inicial dos íons ferrosos, da quantidade adicionada de peróxido de hidrogênio (os reagentes de Fenton) e da potência da lâmpada ultravioleta na eficiência de regeneração do carvão ativado contaminado com fenol. Os carvões ativados contaminados e posteriormente regenerados foram submetidos às análises de área superficial BET e Dubinin-Astakhov, de distribuição de volume de poros, de MEV-EDX, ICP-AES, ATG e de pirólise-CG.

Uma revisão bibliográfica sobre o processo de adsorção e os processos oxidativos avançados é apresentada no capítulo 2.

No capítulo 3 é apresentada a metodologia da combinação adsorção-oxidação.

O capítulo 4 apresenta os materiais e métodos empregados neste trabalho. A parte experimental foi dividida em 4 etapas:

- 1) Testes preliminares com relação à degradação do fenol sem o carvão ativado;
- 2) Estudos experimentais de regeneração do carvão ativado pelo processo Fenton em sistema de batelada;

- 3) Estudos experimentais de regeneração do carvão ativado pelo processo Fenton em sistema de leito fixo e
- 4) Regeneração do carvão ativado pelo processo foto-Fenton em sistema de leito fixo.

Os capítulos 5 e 6 apresentam os resultados e as discussões. As conclusões do trabalho são mostradas no item 7.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente a produção mundial e o uso de compostos químicos têm aumentado significativamente, e em muitos casos, esses compostos não são biodegradáveis. Assim sendo, a maior preocupação incide no tratamento de efluentes antes de serem lançados ao meio ambiente.

Novos processos são inevitáveis no tratamento terciário de efluentes industriais para a detoxificação e/ou exclusão de substâncias refratárias.

Neste contexto, foram realizadas várias pesquisas sobre degradação de poluentes existentes em efluentes, tornando-se disponíveis muitas tecnologias para o tratamento de efluentes.

A técnica de tratamento avançado mais comumente empregado é a adsorção por carvão ativado. Este processo é baseado na concentração e imobilização de um contaminante na superfície do carvão ativado granular ou em pó. A técnica é conhecida como um fenômeno de interface, ocorrendo um equilíbrio dinâmico entre o soluto na fase aquosa e o adsorvido na superfície do carvão. Quando o equilíbrio é alcançado, os parâmetros de adsorção podem ser simplesmente estabelecidos usando uma apropriada equação de isoterma. A adsorção é um processo simples de operar e não requer custos elevados, devido à baixa (ou não) necessidade de energia e a possibilidade de reuso de carvão contaminado, via regeneração (INCE; APIKYAN, 2000). A adsorção por carvão ativado é freqüentemente considerada o processo mais econômico e eficiente para a remoção de compostos altamente tóxicos. No entanto este processo requer uma etapa adicional de regeneração do adsorvente, durante o qual o poluente é geralmente transferido para um vapor ou para uma fase orgânica. Nesta etapa, a poluição é concentrada mas não convertida em compostos menos prejudiciais (POLAERT; WILHELM; DELMAS, 2002), tornando o carvão um resíduo perigoso que precisa ser tratado ou disposto apropriadamente. A incineração, que pode ser usada para eliminar materiais de resíduos sólidos, tem a desvantagem de não reciclar o carvão ativado (TOLEDO et al., 2003). O tratamento terciário envolvendo somente a adsorção não é ambientalmente um sistema

completo, a não ser que ocorra a destruição dos contaminantes imobilizados na superfície do carvão. Por isso, a oxidação avançada se faz necessária pois nesse processo não há acumulação, nem transporte do contaminante de um meio para outro (INCE; APIKYAN, 2000).

Métodos para a oxidação completa de componentes orgânicos são estudados, resultando em produtos não perigosos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Das tecnologias de oxidação disponíveis, são muito utilizados os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são considerados uma promissora alternativa tecnológica na mineralização de substâncias orgânicas (RODRÍGUEZ et al., 2002).

## 2.1 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de remoção de uma espécie (líquido ou gás) a partir de um sólido designado adsorvente. A adsorção pode ser física ou química de acordo com a natureza das interações produzidas entre o material adsorvido e a superfície do adsorvente.

A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas como as forças de ligação de van der Waals e as forças devido às ligações eletrostáticas de polarização. Este tipo de adsorção é reversível, pouco específico, é um processo rápido e geralmente limitado pelos fenômenos de difusão. Pode haver várias camadas de moléculas adsorvidas. A força das interações pode ser estimada pela energia de adsorção que está compreendida entre 10 e  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , considerada como fraca (SOMASUNDARAN, 2006). A adsorção física geralmente ocorre em temperaturas próximas ou abaixo do ponto de ebulição do meio de adsorção. A dessorção dos compostos pode ser obtida à mesma temperatura em que foi procedida a adsorção. O aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a evacuação das moléculas adsorvidas, permitindo a dessorção total.

Na adsorção química há o compartilhamento de elétrons entre os compostos adsorvidos e a superfície do adsorvente, resultando na modificação da distribuição das cargas eletrônicas da molécula adsorvida, cujas forças de ligação são do mesmo tipo das ligações químicas. A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , tornando o processo irreversível e lento. Este tipo de adsorção é muito específico (ocorre somente entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvidos) e é acompanhado de uma forte variação da energia de ativação. A adsorção química geralmente ocorre a temperaturas acima do ponto de ebulição do meio líquido de adsorção. Os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser dessorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento a altas temperaturas. É caracterizado por formar apenas uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente.

### **2.1.1 Estrutura porosa e superfície específica do adsorvente**

#### **- Estrutura porosa**

Os poros podem ser classificados com relação aos seus tamanhos. A classificação proposta por Dubinin (1979) e adotada atualmente pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define três categorias de poros:

- Microporos, cujos diâmetros dos poros são menores que 2 nm;
- Mesoporos, cujos diâmetros dos poros estão compreendidos entre 2 e 50 nm;
- Macroporos, cujos diâmetros dos poros são superiores a 50 nm.

Cada tipo de poro desempenha um papel particular no fenômeno de adsorção. Os microporos sozinhos determinam praticamente a capacidade de adsorção de um carvão ativo: eles representam quase a totalidade da

superfície e do volume do adsorvente (Tabela 2.1). Já os macroporos e os mesoporos constituem as vias de passagem através dos microporos.

Tabela 2.1 - Classificação dos poros de um adsorvente (DUBININ, 1979)

Classificação	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume poroso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Superfície específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Microporos	<2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mesoporos	2-50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macroporos	>50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

O processo de adsorção é composto por três etapas:

- Macro transporte: é o movimento do material orgânico através do sistema macroporo do carvão ativado.
- Micro transporte: é o movimento do material orgânico através do sistema mesoporo e microporo do carvão ativado.
- Sorção: é o “aprisionamento” físico do material orgânico na superfície do carvão ativado, nos mesoporos e nos microporos.

#### - Distribuição de tamanho de poros

Carvões ativados possuem microporos entre as camadas de grafite cujo tamanho é de dimensão molecular, ocorrendo interações dispersivas entre a molécula de adsorbato e ambos os lados das paredes do poro, resultando em uma grande capacidade de adsorção. A variação do tamanho de microporos afeta significativamente a interação do poro com o adsorbato, resultante da grande mudança da energia potencial de interação.

A função da distribuição de tamanho de microporos, MPSD (“micropore size distribution”) é uma medida quantitativa da heterogeneidade estrutural dos sólidos microporosos. Existem vários métodos propostos na literatura para caracterizar o MPSD, entre eles, “theory of the volume filling of micropores” (TVFM), equação de Horváth-Kawazoe (HK), Seaton-Walton-

Quirke (SWQ) (SEATON; WALTON; QUIRKE, 1989). Esses métodos são úteis, porém todos têm suas limitações devido às suposições consideradas em cada modelo.

No presente trabalho será empregado o método de cálculo de MPSPD proposto por Horváth e Kawazoe (1983), que é bem conhecido pelo grupo de análise do Institut National Polytechnique de Toulouse e que apresentou bons resultados.

### TEORIA HORVÁTH-KAWAZOE

Considerando a integral da variação molar da energia livre (função de Gibbs para T constante):

$$\Delta G^{\text{ads}} = \Delta H^{\text{ads}} - T\Delta S^{\text{ads}} \quad (2.1)$$

onde:

$H^{\text{ads}}$ : entalpia de adsorção (J/mol), e

$S^{\text{ads}}$ : entropia de adsorção (J/mol.K).

A integral da variação molar da entalpia de adsorção é:

$$\Delta H^{\text{ads}} = -q^{\text{diff}} - RT + K \left( \frac{T\beta}{\theta} \right) \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_{\theta} \quad (2.2)$$

sendo:

$q^{\text{diff}}$ : calor diferencial de adsorção (J/mol);

R: constante do gás (J/mol.K);

K: número de Avogadro (moléc./mol);

$\beta$ : área superficial da molécula (m<sup>2</sup>/moléc.);

$\theta$ : fração da superfície ocupada pelas moléculas, e

$\pi$ : pressão bi-dimensional.

A definição calorimétrica de  $q^{\text{diff}}$  é representada em função de  $H^{\text{vap}}$  (entalpia de vaporização, J/mol);  $h_f$  (calor residual de imersão, J/g);  $n_a$  (quantidade adsorvida, mol/g) e T (temperatura, K):

$$q^{\text{diff}} = \Delta H^{\text{vap}} - RT - \left( \frac{\partial h_f}{\partial n_a} \right)_T \quad (2.3)$$

A integral da variação molar de entropia é:

$$\Delta S^{\text{ads}} = \Delta S^{\text{tr}} + \Delta S^{\text{rot}} + \Delta S^{\text{vib}} \quad (2.4)$$

onde:  $S^{\text{tr}}$ ,  $S^{\text{rot}}$  e  $S^{\text{vib}}$  são as entropias de translação, rotação e vibração, respectivamente.

Com exceção de  $\Delta S^{\text{tr}}$ , os termos da equação acima são praticamente constantes, podendo ser escrita como:

$$\Delta S^{\text{ads}} = \Delta S^{\text{tr}} \left( \frac{W}{W_\infty} \right) + \Delta S_0 \quad (2.5)$$

sendo:

$W$  a quantidade adsorvida de  $N_2$  (g de  $N_2$ /g de adsorvente),

$W_\infty$  a quantidade máxima de  $N_2$  adsorvida nos poros (g de  $N_2$ /g de adsorvente) e

$S_0$  o valor limitado de entropia de adsorção (J/mol.K).

A variação da energia livre pode ser calculada a partir da pressão da fase gasosa. Substituindo as equações anteriores, tem-se:

$$\Delta G^{\text{ads}} = RT \times \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) = \Delta H^{\text{ads}} - T \left( \Delta S^{\text{tr}} \left( \frac{W}{W_\infty} \right) + \Delta S_0 \right) \quad (2.6)$$

onde:  $p$  é a pressão de  $N_2$  (Pa) e  $p_0$  é a pressão de saturação de  $N_2$  (Pa).

Considerando-se o limite de  $\Delta G^{\text{ads}}$  com  $p$  tendendo a  $p_0$ ,

$$\begin{aligned} \lim_{w \rightarrow w_\infty} \Delta S^{\text{tr}}(w/w_\infty) &= 0 \\ \lim_{p \rightarrow p_0} RT \ln(p/p_0) &= \Delta H_0^{\text{ads}} - T \Delta S_0 = 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

então, 
$$\Delta H_0^{\text{ads}} = T\Delta S_0 = -\Delta H^{\text{vap}} = -T\Delta S^{\text{vap}} \quad (2.8)$$

Pode-se escrever também da seguinte forma:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -q^{\text{diff}} - RT + K\left(\frac{T\beta}{\theta}\right)\left(\frac{\partial\pi}{\partial T}\right)_\theta - T\left(\Delta S^{\text{tr}}\left(\frac{W}{W_\infty}\right) + \Delta S_0\right) \quad (2.9)$$

Admitindo-se que  $K\left(\frac{T\beta}{\theta}\right)\left(\frac{\partial\pi}{\partial T}\right)_\theta \cong RT$ , a expressão pode ser simplificada para:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) - \Delta H^{\text{vap}} = -q^{\text{diff}} - T\Delta S^{\text{tr}}\left(\frac{W}{W_\infty}\right) \quad (2.10)$$

Na faixa de  $p/p_0 \geq p_c/p_0 > 0$ , (onde  $p_c$  é a pressão crítica) a equação geral acima é aproximada à Eq. 2.12, desde que a fase adsorvida seja considerada similar à fase líquida:

$$\left| T\Delta S^{\text{tr}}\left(\frac{W}{W_\infty}\right) \right| \ll |q^{\text{diff}}| \quad (2.11)$$

$$-q^{\text{diff}} = RT \ln(p/p_0) - \Delta H^{\text{vap}} \quad (2.12)$$

Admitindo-se a definição de  $q^{\text{diff}}$  em nível molecular:

$$-q^{\text{diff}} = U_0 + P_a - \Delta E^{\text{vib}} - \Delta E^{\text{tr}} - \Delta E^{\text{rot}} \quad (2.13)$$

$$RT \ln(p/p_0) = U_0 + P_a \quad (2.14)$$

onde:

$U_0$  é a função potencial que descreve a interação adsorvente-adsorbato (J/mol) e

$P_a$  descreve as interações adsorbato-adsorbato-adsorvente (J/mol). Pode ser estimado utilizando as distâncias atuais entre moléculas que interagem entre si.

Geralmente considera-se que os microporos de materiais como o carvão ativado são do tipo “agulha” (*slit*) entre dois planos de camada de carvão grafitizado. No método proposto, supõe-se que os campos de potencial dessas camadas podem ser aproximados ao potencial da camada de grafite.

A função potencial em uma superfície de grafite (energia de interação entre uma molécula de gás e uma camada infinita de grafite) é:

$$\Phi = 3,06 \Phi^* \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{10} \right] \quad (2.15)$$

$$\Phi^* = \frac{(N_a A_a)}{(3,06)(2\sigma^4)} \quad (2.16)$$

onde:

$\Phi$ : energia de interação (J/moléc.),

$\Phi^*$ : energia característica de interação (J/moléc.),

$\sigma$ : distância entre um átomo de gás e a superfície em energia de interação zero (nm),

$r$ : distância entre a camada de adsorvente e a superfície (nm),

$N_a$ : número de átomos por unidade de área de adsorvente (átomo/cm<sup>2</sup>)

e

$A_a$ : constante do potencial Lennard-Jones (J/moléc.).

A função potencial entre duas camadas paralelas no caso de uma molécula de adsorbato é:

$$\Phi = \frac{N_a A_a}{2\sigma^4} \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^{10} \right] \quad (2.17)$$

sendo  $l$  a distância entre os núcleos das duas camadas (nm).

O potencial, originado da interação de moléculas de adsorbato em um poro, aumenta a energia de interação. A função potencial entre duas camadas de carbono preenchidas com adsorbato é:

$$\Phi = \frac{N_a A_a + N_A A_A}{2\sigma^4} \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^{10} \right] \quad (2.18)$$

onde  $N_A$  é o número de moléculas por unidade de área do adsorbato (moléc./cm<sup>2</sup>) e

$$A_a = \frac{6mc^2 \alpha_a \alpha_A}{\frac{\alpha_a}{\chi_a} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}} \quad (2.19)$$

$$A_A = \frac{3mc^2 \alpha_A \chi_A}{2} \quad (2.20)$$

sendo

$m$ : massa de um elétron,

$c$ : velocidade da luz,

$\alpha_a$ : polarizabilidade do adsorvente (cm<sup>3</sup>),

$\chi_a$ : susceptibilidade magnética de um átomo de adsorvente (cm<sup>3</sup>),

$\alpha_A$ : polarizabilidade de uma molécula de adsorbato (cm<sup>3</sup>) e

$\chi_A$ : susceptibilidade magnética de uma molécula de adsorbato (cm<sup>3</sup>).

A Eq. 2.18 consiste em duas partes. A primeira delas,  $N_a A_a / 2\sigma^4$  multiplicada pela expressão em colchete, corresponde a  $K^{-1} \cdot U_0$  (Eq. 2.14); a segunda corresponde a  $K^{-1} \cdot P_a$  (Eq. 2.14).

Considerando a Eq. 2.14, um valor de potencial médio que depende dos valores absolutos das distâncias entre as duas camadas pode ser calculado:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = K \frac{N_a A_a + N_A A_A}{2\sigma^4(l-d)} \int_{d/2}^{l-d/2} \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^4 + \left(\frac{\sigma}{l-r}\right)^{10} \right] dr \quad (2.21)$$

onde K é o número de Avogadro (moléc./mol) e  $d = d_a + d_A$ , sendo  $d_a$  o diâmetro de uma átomo de adsorvente e  $d_A$  o diâmetro da molécula de adsorbato.

Integrando a Eq. 2.21, tem-se:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = K \frac{N_a A_a + N_A A_A}{\sigma^4(l-d)} \left[ \frac{\sigma^4}{3\left(l-\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\left(l-\frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3\left(\frac{d}{2}\right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\left(\frac{d}{2}\right)^9} \right], \quad (2.22)$$

para  $l \gg d$

Utilizando os dados da isoterma do nitrogênio em temperatura de nitrogênio líquido, onde  $W/W_\infty = q(p)$ , obtém-se:

$$W/W_\infty = f(l - d_a) \quad (2.23)$$

Essa função corresponde à distribuição efetiva de tamanho de poros, considerando  $W$  a massa de nitrogênio adsorvido nos poros menores que  $(l - d_a)$ , e  $W_\infty$  a quantidade máxima de nitrogênio adsorvida nos poros.

### - Superfície específica

A superfície específica é uma propriedade dos sólidos e é definida como a área superficial total por unidade de massa de adsorvente acessível às moléculas (em  $m^2 \cdot g^{-1}$ ). O cálculo da superfície específica considera toda a superfície das partículas de adsorvente, inclusive a porosidade, representando, portanto a superfície interna de todos os poros que constituem o grão de adsorvente (Figura 2.1).

A superfície interna é a superfície microporosa representada pelas paredes dos microporos. A superfície externa é a superfície não-microporosa representada pelas paredes dos mesoporos, dos macroporos e da superfície não porosa da amostra.

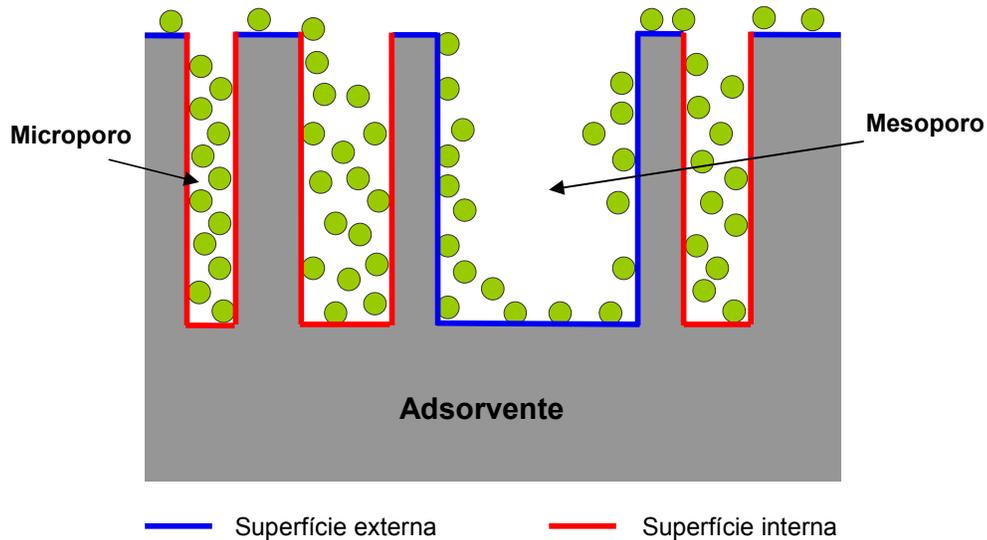


Figura 2.1 - Representação esquemática da superfície interna e externa de um adsorvente

A diferença entre a superfície externa e interna é que o valor da energia de adsorção nas paredes dos microporos pode ser até duas vezes maior que na superfície externa. Esse fenômeno é explicado pela presença de duas paredes opostas e próximas, criando uma interação dupla para uma molécula adsorvida no microporo.

Foram propostos alguns modelos para a medida da superfície específica de um adsorvente, entre eles, o Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.) e Dubinin.

O método B.E.T. recai sobre adsorção física de um gás em um sólido. É o método mais utilizado para determinar a área superficial de materiais porosos (SING et, al., 1985). A equação B.E.T. é:

$$V = \frac{V_m \cdot C' \cdot \left(\frac{p'}{p_0}\right)}{\left(1 - \frac{p'}{p_0}\right) \cdot \left(1 + (C' - 1) \cdot \frac{p'}{p_0}\right)} \quad (2.24)$$

onde  $p'$ : pressão de equilíbrio de adsorção (Pa);

$p'_0$ : pressão de vapor do adsorbato à temperatura da adsorção (Pa);

$V$ : volume de gás adsorvido ( $m^3$ );

$V_m$ : volume de gás necessário para formar uma monocamada completa sobre a superfície ( $m^3$ );

$C'$ : constante de adsorção do gás utilizado. É exponencialmente relacionado com a entalpia de adsorção na primeira camada adsorvida. O valor de  $C'$  não é uma medida quantitativa da entalpia de adsorção, apenas indica a magnitude da energia de interação adsorvente-adsorbato.

A equação B.E.T. pode ser colocada na forma linear para valores de pressão relativa ( $p/p_0$ ) entre 0,05 e 0,3:

$$\frac{p'}{V \cdot (p'_0 - p')} = \frac{1}{V_m \cdot C'} + \left(\frac{C' - 1}{V_m \cdot C'}\right) \cdot \frac{p'}{p_0} \quad (2.25)$$

Essa equação é chamada transformação linear B.E.T. da isoterma de adsorção.

Se a área coberta por uma molécula de gás,  $A_{gás}$ , é conhecida ( $16,2 \text{ \AA}^2$  para o  $N_2$ ), a superfície específica do sólido,  $S_{B.E.T.}$ , é calculada a partir desta equação:

$$S_{B.E.T.} = \frac{K \cdot A_{gás} \cdot V_m}{V_{mol} \cdot m_{sólido}} \quad (2.26)$$

onde  $K$ : número de Avogadro;

$V_{mol}$ : volume molar do gás ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ );

$m_{sólido}$ : massa da amostra sólida (kg).

Como os carvões ativados são essencialmente microporosos o termo área superficial não tem muito significado físico, sendo melhor utilizado o termo área superficial aparente.

Apesar das equações de Langmuir e de B.E.T. não serem aplicadas para sólidos microporosos, Rodríguez-Reinoso (1986) comparou as equações de B.E.T., Langmuir e DRK (Dubinin-Radushkevich-Kaganer), sendo esta considerada a mais precisa para sólidos microporosos. Os pesquisadores não encontraram grande diferença quantitativa da área superficial com relação aos três métodos ( $V_{m,DRK} = 1,13.V_{m,BET}$ ).

O método Dubinin é aplicado para sólidos microporosos e baseia-se no potencial de adsorção de Polanyi. O potencial de adsorção é definido como o trabalho realizado pelas forças de adsorção para transferir uma molécula da fase gasosa para a fase adsorvida. Segundo Polanyi, o espaço de adsorção pode considerar-se como uma série de superfícies equipotenciais.

$$W = \frac{n^a \cdot M}{\rho^L} = n^a \cdot V_M^L \quad (2.27)$$

onde W: quantidade em volume adsorvida ( $m^3$ );

$n^a$ : quantidade adsorvida (mol);

M: peso molecular do adsorvido ( $g \cdot mol^{-1}$ );

$\rho^L$ : densidade do adsorvido em estado líquido ( $g \cdot m^{-3}$ );

$V_M^L$ : volume molar do adsorvido em estado líquido ( $m^3 \cdot mol^{-1}$ ).

### 2.1.2 Processos de transporte dentro dos adsorventes

A transferência de massa das moléculas da fase líquida para o centro do adsorvente ocorre em 3 etapas sucessivas: 1) transferência através do filme, por difusão externa; 2) transferência através dos poros do adsorvente

(difusão interna) e 3) adsorção sobre a superfície interna intraparticular envolvendo diferentes mecanismos, como adsorção física, adsorção química, permuta iônica, complexação e precipitação química (COULSON; RICHARDSON, 1985; RUTHVEN, 1984)

### 1) *Transferência de massa externa (difusão externa)*

Corresponde à transferência das moléculas do seio da solução à superfície externa das partículas. A transferência depende das condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido no leito do adsorvente. O coeficiente de transferência,  $k_{fS}$ , pode ser estimado por correlações obtidas de forma empírica para os meios granulares. Ranz e Levenspiel (KUNII; LEVENSPIEL, 1969) determinaram as correlações, válidas para os sistemas gasosos e líquidos:

$$Sh=2+1,8.Re^{1/2}.Sc^{1/3}, \text{ para } Re > 80 \quad (2.28)$$

onde Sh, número de Sherwood é:  $Sh = \frac{k_{fS}.d_p}{D_m} \quad (2.29)$

Re, número de Reynolds é:  $Re = \frac{\rho_f.u_{sf}.d_p}{\mu_f} \quad (2.30)$

Sc, número de Schmidt:  $Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f.D_m} \quad (2.31)$

sendo  $k_{fS}$ : coeficiente de transferência na superfície dos grãos ( $m.s^{-1}$ );

$d_p$ : diâmetro dos grãos do adsorvente (m);

$D_m$ : coeficiente de difusão molecular ( $m^2.s^{-1}$ );

$u_{sf}$ : velocidade superficial de escoamento ( $m.s^{-1}$ );

$\mu_f$ : viscosidade da fase fluida (Pa.s);

$\rho_f$ : densidade da fase fluida ( $kg.m^{-3}$ ).

### 2) *Transferência de massa interna (difusão interna)*

As moléculas se propagam da superfície dos grãos em direção ao centro através dos poros.

Essas transferências são geralmente descritas pelos coeficientes de difusão efetivos que compreendem os seguintes fenômenos de migração:

- difusão molecular;
- difusão de Knudsen (empregado quando o livre percurso médio da molécula é maior que o tamanho dos poros);
- escoamento de Poiseuille no caso de poros largos.

Para um sistema gasoso, os coeficientes de difusão efetivos são correlacionados às difusividades moleculares e às de Knudsen, via porosidade do adsorvente e um fator de tortuosidade:

$$D_{e,i} = \frac{\epsilon_p}{\tau_p} \cdot \left( \frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right)^{-1} \quad (2.32)$$

onde  $D_{e,i}$ : coeficiente de difusão efetiva do constituinte  $i$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );

$\tau_p$ : fator de tortuosidade dos grãos do adsorvente;

$\epsilon_p$ : porosidade;

$D_{m,i}$  e  $D_{k,i}$ : coeficientes de difusão molecular e de Knudsen, respectivamente, do constituinte  $i$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ).

As difusividades moleculares são calculadas pela teoria cinética dos gases e as difusividades de Knudsen podem ser estimadas se o tamanho médio dos poros é conhecido:

$$D_{k,i} = 1,534 \cdot d_{\text{poro}} \cdot \sqrt{T/M_i} \quad (2.33)$$

onde  $d_{\text{poro}}$ : diâmetro médio dos poros (m);

$M_i$ : massa molar do constituinte  $i$  ( $kg \cdot mol^{-1}$ );

$T$ : temperatura (K).

Para um sistema líquido, quando o tamanho das moléculas é muito pequeno com relação ao tamanho dos poros, a cinética é essencialmente limitada pela difusão molecular:

$$D_{e,i} = \frac{\epsilon_p \cdot D_{m,i}}{\tau_p} \quad (2.34)$$

A difusividade molecular de um líquido pode ser estimada a partir da viscosidade do líquido pela fórmula de Stokes-Einstein:

$$D_{m,i} = \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \mu_j \cdot \sigma_i} \quad (2.35)$$

sendo k: constante de Boltzmann;

$\mu_j$ : viscosidade do solvente j (Pa.s);

$\sigma_i$ : diâmetro das moléculas do constituinte i.

### 3) *Difusão superficial*

A difusão superficial pode ocorrer em certos tipos de adsorventes, como carvões ativados e géis de silicone. Esse fluxo por difusão contribui de forma mais expressiva ao fluxo global quando existem poros de pequeno diâmetro:

$$D_{t,i} = D_{e,i} + \rho_p \cdot D_{s,i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial C_{p,i}} \quad (2.36)$$

onde  $\rho_p$ : densidade aparente dos grãos do adsorvente ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ );

$D_{s,i}$ : coeficiente de difusão que define a difusão de superfície na fase adsorvida pelo constituinte i ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );

$q_i$ : quantidade adsorvida pelo constituinte i ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ );

$C_{p,i}$ : concentração do constituinte i na fase fluida dentro dos poros ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Alguns modelos simplificados da cinética de transferência de massa global entre a fase gasosa e a fase adsorvida foram adotados conforme a importância dos mecanismos de difusão:

- Modelo no qual a transferência externa é dominante:

$$\frac{6}{d_p} \cdot k_{fs} \cdot (C_s - C_p) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (2.37)$$

sendo  $k_{fs}$ : coeficiente de transferência fluido-sólido (na superfície dos grãos) ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ );

$C_s$ : concentração na superfície do grão ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

- Modelo no qual a transferência interna (difusão nos poros) é dominante:

Quando a difusão de superfície contribui muito pouco no transporte de matéria, tem-se:

$$D_e \cdot \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (2.38)$$

- Modelo no qual a difusão de superfície é dominante:

$$D_s \cdot \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.39)$$

onde  $r$ : posição no grão ( $0 \leq r \leq d_p/2$ ) (m).

### 2.1.3 Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação, à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio de gás. Em outras palavras, pode-se definir a isoterma de adsorção como a curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção.

A determinação da isoterma de adsorção apresenta um papel indispensável no dimensionamento de um leito fixo, além de permitir a admissão de hipóteses sobre o modo de adsorção.

Von Saussure (1814) notou que a quantidade de gás adsorvida depende da composição do gás, da temperatura e da pressão, e realizou um número de pontos que caracterizavam a quantidade de gás adsorvida em função da pressão do gás. Esses pontos poderiam ser chamados de isotermas de adsorção.

De acordo com a classificação da I.U.P.A.C., a adsorção de gases em sólidos pode ocorrer de 5 formas diferentes (Fig. 2.2). Essas formas de isotermas são encontradas também em solução aquosa. Em fase gasosa, o tipo de isoterma está geralmente associado às propriedades do adsorvente.

Na isoterma do Tipo I, a quantidade de gás aumenta com o aumento da pressão e após satura formando um *plateau*. Ocorre em adsorventes cujo volume microporoso é elevado. A isoterma é caracterizada por um grande *plateau* indicando uma baixa formação de multicamadas. É a forma aproximada do modelo matemático de Langmuir que será abordado posteriormente.

A isoterma do Tipo II é caracterizada pelo aumento da quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão; em seguida, a adsorção mantém-se constante, e então aumenta novamente com o aumento da pressão. Este tipo de isoterma é característico de adsorção em multicamadas.

Na isoterma de adsorção do Tipo III, ocorre uma pequena adsorção no início, e após uma adsorção adicional ocorre mais facilmente devido às fortes interações entre as moléculas. Há formação de multicamadas desde baixas concentrações. As isotermas do Tipo II e III são observadas em adsorventes que possuem um grande volume macroporoso.

A isoterma do Tipo IV está associada aos adsorventes mesoporosos. A presença de dois patamares resulta da formação de duas camadas sucessivas de adsorbato na superfície do sólido quando as interações entre as moléculas e a superfície são mais fortes que entre as das moléculas. Neste caso, os sítios de adsorção da segunda camada só começam a ser preenchidos quando a primeira camada está cheia.

A isoterma do Tipo V ocorre em adsorventes microporosos com formação de multicamadas desde baixas concentrações. Assim como na isoterma do Tipo III, ocorrem interações mais fortes entre as moléculas do que entre moléculas e adsorvente.

É importante salientar que a relação entre a forma de isoterma e o modo de adsorção se aplica ao caso de gases, e parece menos adaptado para o caso de adsorção em solução aquosa.

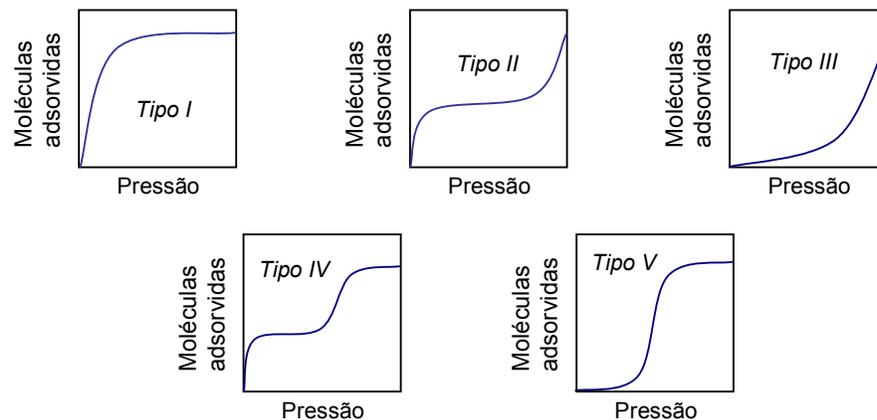


Figura 2.2 - Cinco tipos de isotermas de adsorção

### 2.1.3.1 Metodologia Experimental

#### A) Modelo de Langmuir (Isoterma tipo I)

Langmuir considerou adsorção de um gás ideal em uma superfície idealizada.

O gás é ligado a uma série de sítios distintos na superfície do sólido, e o processo de adsorção foi considerado como uma reação onde uma molécula de gás  $A_g$  reage com um sítio vazio (S) produzindo um complexo adsorvido  $A_{ad}$ , conforme a Eq. 2.40.



A derivação original de Langmuir considerou que a adsorção e a dessorção eram processos elementares onde  $r_{ad}$  (velocidade de adsorção) e  $r_d$  (velocidade de dessorção) são dados por:

$$r_{ad} = k_{ad} P_A [S] \quad (2.41)$$

$$r_d = k_d [A_{ad}] \quad (2.42)$$

onde  $P_A$  é a pressão parcial de A sobre a superfície,  $[S]$  é a concentração de sítios vazios em número/cm<sup>2</sup>,  $[A_{ad}]$  é a concentração de A na superfície em moléculas/cm<sup>2</sup>, e  $k_{ad}$  e  $k_d$  são as constantes.

No equilíbrio, a velocidade de adsorção iguala à velocidade de dessorção, obtendo-se a Eq. 2.43.

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A [S]} = \frac{k_{ad}}{k_d} = K_{equ}^A \quad (2.43)$$

onde  $K_{equ}^A$  é a razão entre  $k_{ad}$  e  $k_d$ .

Para o caso mais simples, adsorção de um único adsorbato em uma série de sítios equivalentes na superfície do sólido, é obtida uma expressão da quantidade de gás adsorvida na superfície do sólido como uma função da pressão parcial do gás e do equilíbrio constante de adsorção. Assume-se que:

- (1) o gás é adsorvido em um estado imóvel;
- (2) os sítios de adsorção da superfície sólida são homogêneos sob o ponto de vista energético;
- (3) cada sítio pode aprisionar no máximo uma molécula de A e
- (4) não há interações entre moléculas do adsorbato em locais adjacentes, tornando  $K_{equ}^A$  independente da cobertura de espécies adsorvidas,  $[A_{ad}]$ . Da Eq. 2.43, tem-se:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A [S]} = K_{equ}^A \quad (2.44)$$

O balanço local do gás é apresentado na Eq. 2.45:

$$[S] = [S_0] - [A_{ad}] \quad (2.45)$$

com  $[S_0] = S_0/a$ , onde  $[S_0]$  é a concentração de sítios em número/cm<sup>2</sup>.

Substituindo-se  $[S]$  da Eq. 2.45 na Eq. 2.44:

$$\frac{[A_{ad}]}{P_A K_{equ}^A} + [A_{ad}] = [S_0] \quad (2.46)$$

Rearranjando-se a Eq. 2.46, têm-se:

$$[A_{ad}](1 + P_A K_{equ}^A) = P_A K_{equ}^A [S_0] \quad (2.47)$$

e

$$\frac{[A_{ad}]}{[S_0]} = \frac{P_A K_{equ}^A}{1 + P_A K_{equ}^A} \quad (2.48)$$

Define-se  $\theta_A$  como a fração de sítios da superfície cobertos por A:

$$\theta_A = \frac{K_{equ}^A P_A}{1 + K_{equ}^A P_A} \quad (2.49)$$

A Eq. 2.49 é a isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção não-competitiva e não-dissociativa.

## B) Modelo de Freundlich (Isoterma tipo II)

É usado frequentemente para adsorventes que apresentam superfície de adsorção heterogênea (sítios de adsorção energeticamente diferentes):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.50)$$

onde  $K_F$  e  $n$  são as constantes a serem avaliadas para cada molécula e para cada temperatura.

### 2.1.3.2 Relação com a Isoterma de Adsorção de Langmuir

Langmuir definiu a probabilidade de aderência,  $S(0)$ , considerando que os adsorbatos ligam-se a uma série de sítios idênticos da superfície, como a probabilidade de uma molécula incidente chocar-se com um sítio vazio da superfície. A Eq. 2.51 mostra a lei de adsorção de Langmuir:

$$r_{ad} = S(0)\hat{I}_z(1 - \theta)^n \quad (2.51)$$

onde,  $\hat{I}_z$  é o fluxo total de moléculas na superfície em moléculas/cm<sup>2</sup>.s e  $n$  é o número de sítios necessários para aprisionar os adsorbatos.

Foi observado que  $n = 1$  para adsorção de metais alcalinos em mica e adsorção de uma variedade de gases em tungstênio.

No equilíbrio, a velocidade de adsorção,  $r_{ad}$ , iguala-se à velocidade de dessorção,  $r_d$ , em qualquer superfície  $\theta$ . Assumindo-se que a velocidade de dessorção é de primeira ordem:

$$r_d = k_d\theta \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} r_a &= r_d \\ \hat{I}_x S(\theta) &= k_d\theta \end{aligned} \quad (2.53)$$

Para o gás ideal, tem-se:

$$\hat{I}_x = \frac{v_i \rho_g}{4} = \frac{v_i P_A}{4kT} \quad (2.54)$$

Substituindo  $\hat{I}_x$  na Eq. 2.51:

$$K_{equ}^A P_A = \frac{\theta}{(1 - \theta)^n} \quad (2.55)$$

onde, 
$$K_{\text{equ}}^A = \frac{V_i S_0}{4kTK_d} \quad (2.56)$$

Demonstra-se que a Eq. 2.55 é equivalente à Eq. 2.49 para o caso de isoterma de adsorção de Langmuir num processo de adsorção não-dissociativa.

#### 2.1.4 Cinéticas de Adsorção

Langmuir propôs um modelo para o processo de adsorção, no qual a molécula que colide com a superfície, pode ser capturada em um fraco “estado de ligação” (estado em que a partícula é confinada dentro de um sistema de composto devido à existência de uma energia insuficiente para escapar). A molécula necessitaria então encontrar um sítio vazio antes que ela possa aderir, senão a molécula pode desorver.

O modelo *Scattering, trapping and sticking* (Dispersão, aprisionamento e aderência) considera a colisão de uma molécula com a superfície sólida. A Figura 2.3 mostra o esquema de alguns processos que podem ocorrer durante a colisão:

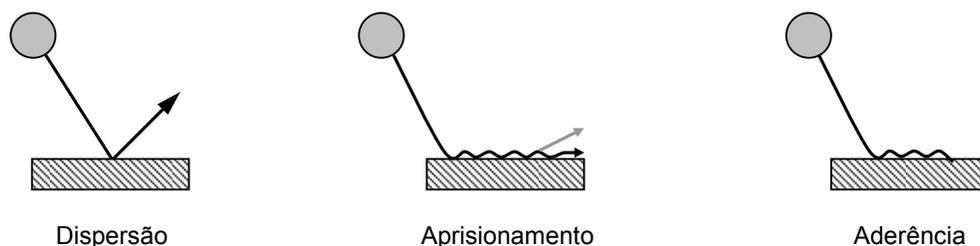


Figura 2.3 - Esquema dos processos que podem ocorrer quando a molécula colide com a superfície sólida

- Quando a molécula colide com uma superfície indeformável, a molécula pode simplesmente saltar sem perder energia translacional. São as chamadas dispersões elásticas, onde não há transferência de energia.

- Quando a molécula colide com uma superfície deformável, a molécula pode perder energia, mas não necessariamente energia suficiente para ficar na superfície por um longo período. Neste caso, diz-se que a molécula dispersa inelasticamente. Em geral, se a molécula colide com a superfície e salta, inelástica ou elasticamente, diz-se que a molécula dispersa.
- Se a superfície é deformável, há casos em que a molécula ao colidir, pode perder energia translacional suficiente, permanecendo na superfície. Esse processo é conhecido como aprisionamento.
- Nota-se também um caso em que quando a molécula é primeiramente aprisionada, ela perde energia suficiente e não deixa imediatamente a superfície. É o processo conhecido como aderência.

O processo de aprisionamento é aquele no qual a molécula perde energia e, portanto, fica bem próxima à superfície. As velocidades de aprisionamento são determinadas pela velocidade na qual a energia é transferida entre a molécula incidente e a superfície. O aprisionamento é importante, em particular, nos processos usados para obtenção de filmes condutores.

Aderência é o processo onde a molécula incidente colide com a superfície e salta até encontrar um local para se adsorver. As velocidades são determinadas tanto pela velocidade de transferência de energia como pela habilidade da superfície de formar ligações (MASEL, 1996).

### 2.1.5 Reversibilidade Macroscópica

De acordo com Langmuir, no equilíbrio a velocidade de adsorção,  $r_a$ , deve ser igual à velocidade de dessorção,  $r_d$ . Estendeu-se a idéia de que as medidas de adsorção/dessorção são relacionadas às propriedades de equilíbrio. O princípio conhecido como “balanço detalhado” considera que no equilíbrio a velocidade em que as moléculas no estado  $m$  são perdidas da

fase gasosa via adsorção é igual à velocidade em que as moléculas no estado  $m$  retornam à fase gasosa via dessorção, ou seja, a velocidade de adsorção de moléculas no estado  $m$  é igual à velocidade de dessorção de moléculas no mesmo estado  $m$ .

Considerando uma molécula que foi adsorvida na superfície pelo processo de aderência, se todas as forças na molécula são as mesmas durante a adsorção e a dessorção, as trajetórias das moléculas serão as mesmas durante a adsorção e a dessorção. Neste caso a trajetória para a molécula adsorvida será relacionada à trajetória da molécula dessorvida via “tempo reverso” ( $t \Rightarrow -t$ ). Se o sistema obedece à “simetria do tempo reverso”, o balanço detalhado estende-se até o caso longe do equilíbrio. Porém, somente poucos sistemas obedecem ao balanço detalhado, como o sistema hidrogênio em Ni. Se o estado do adsorbato for diferente durante a adsorção e a dessorção, as forças nas moléculas serão diferentes e o balanço detalhado não funcionará.

## 2.2 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material utilizado há muito tempo, inicialmente como adsorvente e, posteriormente, como catalisador. Outras aplicações são designadas ao carvão ativado: no campo medicinal, é utilizado no tratamento de envenenamentos e overdoses, prevenindo a absorção do veneno pelo sistema gastrointestinal; purificação de gases através da remoção de vapores de óleo, odores e hidrocarbonetos; descoloração de soluções; extração de metais; captura de compostos orgânicos voláteis de tintas; tratamento de águas como remediação de solos e filtração de água para fins potáveis.

Em relação ao tratamento de águas residuárias, a adsorção por carvão ativado é utilizada quando o efluente não é biodegradável ou quando contém compostos orgânicos tóxicos susceptíveis a impedir a epuração biológica.

O carvão ativado apresenta uma alta superfície interna (entre 500 e 1500 m<sup>2</sup>/g) e apresenta uma grande variedade de grupos funcionais em sua

superfície, os que o tornam ideal para adsorção (GUILARDUCI et al., 2006). O carvão ativado é basicamente estruturado em uma base de carbono na estrutura de grafite na qual os vértices e as bordas podem acomodar vários elementos, como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio. Dentre os principais adsorventes, carvão ativado, sílica gel, alumina, o mais utilizado é o carvão ativado devido à sua alta capacidade de adsorção de poluentes orgânicos de relativamente baixo peso molecular, como o fenol (JUANG; WU; TSENG, 2002).

O carvão ativado apresenta superfícies heterogêneas. A heterogeneidade das superfícies advém de duas fontes, a geométrica e a química, e contribuem para as propriedades de sorção do carvão ativado. A heterogeneidade geométrica resulta das diferenças de tamanho e formato dos poros e rachaduras. A heterogeneidade química está relacionada com grupos funcionais diferentes, principalmente grupos de oxigênio localizados nas extremidades da base de carbono na estrutura de grafite (DABROWSKI et al., 2005).

O nível de atividade da adsorção é baseado na concentração da substância na água, na temperatura e na polaridade da substância. Uma substância polar não consegue ser removida ou é muito pouco removida pelo carvão ativado, já uma substância apolar pode ser totalmente removida.

Para tratamento de água, a isoterma é definida pela função de Freundlich (Eq. 2.57):

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.57)$$

onde:

$x/m$ : substância adsorvida por grama de carvão ativado;

$C_e$ : concentração de equilíbrio da substância;

$K_f, n$ : constantes empíricas que dependem da natureza do sistema.

Considerando-se que a quantidade de soluto adsorvido é função da sua concentração, da área superficial do adsorvente e da temperatura, quando a adsorção medida em  $x/m$  é dada em função da concentração a uma temperatura fixa, tem-se uma isoterma de adsorção (LEHR, 2000).

A seguir estão listados os fatores que influenciam a eficiência do carvão ativado em água:

- O tipo de composto a ser removido. Compostos com peso molecular maior que  $45 \text{ g.mol}^{-1}$  e baixa solubilidade são mais bem adsorvidos;
- A concentração do composto a ser removido. Quanto maior a concentração, para uma dada vazão, maior a quantidade de carvão necessária;
- A presença de outros compostos orgânicos que podem competir pelos sítios de adsorção disponíveis;
- O pH da solução. Compostos ácidos são mais bem removidos em pH baixos. Segundo Liu e Pinto (1997), a diminuição do pH para 3 diminui a adsorção do fenol em carvão ativado devido ao aumento da adsorção de  $\text{H}^+$  nos sítios carbonílicos, competindo com a adsorção de fenol nesses mesmos sítios. Por outro lado, o aumento do pH para 11 também diminui a capacidade de adsorção do fenol devido ao aumento da solubilidade do fenol dissociado quando  $\text{pH} > \text{pKa}$ , aumentando as forças de repulsão entre a forma dissociada do fenol e a superfície do carvão ativado.

Esses fatores permitem classificar algumas substâncias químicas pela probabilidade de serem eficientemente adsorvidos por carvão ativado em água. Por exemplo, o fenol possui alta probabilidade de adsorção por carvão ativado.

Além dos fatores citados acima, foram relatados outros fatores por Dabrowski et al. (2005), como o tipo de precursor do carvão ativado (madeira, resíduos de petróleo, carvão betuminoso, lignito, etc.), a solubilidade aquosa do composto e a disponibilidade de oxigênio na solução.

### **2.3 ADSORÇÃO DE FENOL POR CARVÃO ATIVADO**

Segundo Magne e Walker (1986), o fenol é adsorvido no carvão ativado de duas maneiras: adsorção física e química. Com o decorrer do tempo e com o aumento da temperatura, a adsorção química aumenta e

parte do fenol adsorvido fisicamente passa a ser adsorvido quimicamente. A adsorção física ocorre em toda a superfície e o fenol adsorvido desta maneira pode ser removido pela maioria dos solventes de fenol. Já a adsorção química ocorre na área superficial ativa e o fenol é impossível de ser removido por solventes.

Basicamente existem dois mecanismos propostos para explicar a adsorção de fenol em carvão ativado:

#### **a) Mecanismo de formação da ligação com hidrogênio**

Esse mecanismo sugere que a ligação entre as moléculas de água e os grupos funcionais de oxigênio pela ligação-H desempenha um papel importante na adsorção de compostos fenólicos. Coughlin e Ezra (1968) sugeriram que as moléculas de água adsorvidas nos grupos de oxigênio tornam-se centros de adsorção secundários, que retêm outras moléculas de água pelas ligações-H. Como resultado, complexos de moléculas de água associadas são formados dentro dos poros do carvão, deixando os sítios inacessíveis ao fenol. Essa competição entre fenol e água pelas ligações-H foi testada por Moreno-Castilla (2004). O autor estudou a adsorção de fenol em ciclohexano com dois carvões que apresentam funções ácidas diferentes. A quantidade de fenol adsorvida foi maior no carvão mais ácido.

Ainda foram propostos outros tipos de interação, como o descrito por Santiago et al., 2005 e Dabrowski et al., 2005. Esse tipo de ligação tem sido apontado como o principal motivo da irreversibilidade do processo de adsorção do fenol no carvão ativado. Os autores citaram a interação de fenol com grupos de superfície do carvão ativado contendo oxigênio (por exemplo grupos ácidos) através de um mecanismo de adsorção química. Esses grupos podem progredir para formar polímeros derivados de fenol por um mecanismo de acoplamento oxidativo. O autor sugere que a formação desses polímeros estáveis contribui para o bloqueamento do acesso aos poros, e conseqüentemente para a redução da superfície. Os testes de oxidação úmica catalítica a 140°C indicaram que cadeias poliméricas já poderiam ter sido formadas durante o período dominante de adsorção e mais tarde simultaneamente com a oxidação de fenol e de seus intermediários. A

formação de substâncias poliméricas no carvão ativado foi verificada durante a oxidação de fenol.

### **b) Mecanismo de formação de compostos radicalares**

O principal motivo de existirem desempenhos diferentes seria a capacidade dos carvões ativados gerarem radicais oxigenados a partir do oxigênio molecular na fase aquosa. Acredita-se que o carvão ativado apresenta um papel mais dinâmico no mecanismo de oxidação do fenol (SANTIAGO et al., 2005). O carvão ativado poderia auxiliar na regeneração de radicais de oxigênio, que subsequentemente atacaria o composto orgânico.

## **2.4 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

### **2.4.1 Curva de ruptura em leito fixo**

Em leito fixo, o carvão ativado na forma de grão é atravessado por um gás ou um líquido. O carvão satura-se progressivamente.

A curva de adsorção corresponde à evolução da concentração na saída de um leito fixo, alimentado de forma contínua por uma solução de concentração  $C_0$ .

A análise de uma curva de adsorção permite evidenciar duas características (Figura 2.4):

- ❖ o tempo de ruptura,  $t_r$ , que corresponde ao tempo a partir do qual o leito começa a saturar, e o soluto é detectado na saída do leito fixo ( $C \approx 5\% C_0$ );
- ❖ a inclinação da curva de ruptura que deve ser praticamente vertical.

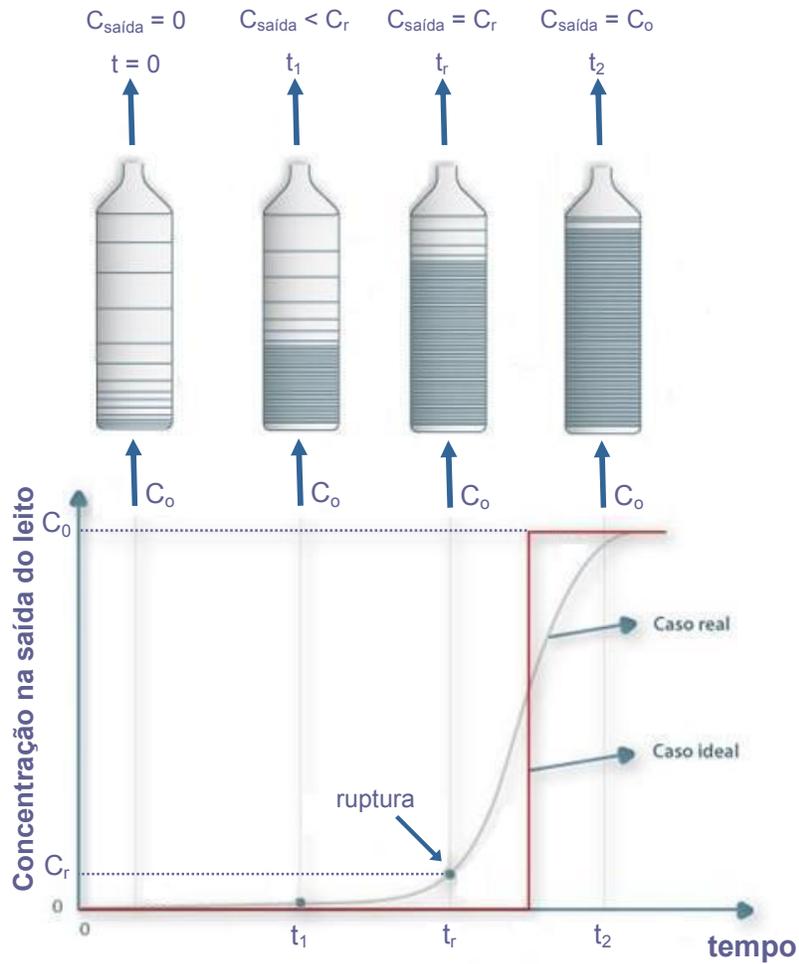


Figura 2.4 - Curva típica de saturação de um adsorvente em leito fixo, sendo  $C_{saída}$ : concentração na saída do leito fixo;  $C_0$ : concentração da alimentação;  $C_r$ : concentração de saída máxima tolerada (ruptura)

A melhor eficiência do processo corresponde ao maior tempo de ruptura que se obtém quando a inclinação da curva é praticamente vertical.

A forma das curvas de ruptura depende da difusão interna e eventualmente da transferência externa, da disposição axial e da isoterma de adsorção. Um aumento da resistência à transferência por difusão e um aumento da dispersão axial provocam a diminuição da inclinação. É possível acelerar a transferência por difusão diminuindo o tamanho das partículas, e pode-se diminuir a dispersão axial melhorando o empacotamento do leito.

## 2.5 REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado tem sido muito utilizado como adsorvente para tratamento de efluentes devido à grande faixa de aplicabilidade (FORTUNY; FONT; FABREGAT, 1998). A viabilidade econômica do processo de adsorção é diretamente relacionada com a possibilidade de reuso do carvão ativado. A regeneração do leito de carvão ativado saturado é importante porque o reuso do carvão determina a viabilidade do processo de purificação. A regeneração pode ocorrer por dois tipos de processos (CAMPORRO et al., 1994):

- Processo destrutivo como a regeneração térmica ou biológica;
- Processo não-destrutivo como regeneração por gases, diluentes ou regeneração química.

Durante o tratamento térmico, parte do fenol adsorvido fisicamente torna-se adsorvido quimicamente que somente pode ser removido em altas temperaturas, provocando uma perda de carvão ativado por combustão. A presença de oxigênio dissolvido aumenta a capacidade de adsorção do carvão ativado, pois ocorrem reações de polimerização por acoplamento oxidativo que é cataliticamente induzido pelo próprio carvão ativado. Essas formas poliméricas são difíceis de serem desorvidas, limitando a regeneração do carvão ativado.

A vantagem econômica do processo de adsorção depende do reuso do carvão ativado. Existem vários métodos estabelecidos para a regeneração do carvão ativado contaminado, e eles podem ser classificados em três grupos (ÁLVAREZ et al., 2004):

1. Regeneração térmica: apesar de ser a tecnologia de regeneração mais frequentemente utilizada, a incineração apresenta uma série de desvantagens: (a) impossibilita o reuso do carvão ativado contaminado; (b) o incinerador pode sofrer danos pelos gases gerados durante a decomposição do composto orgânico; (c) a incineração de certos compostos orgânicos (organoclorados, PCBs)

pode gerar compostos que apresentam maior toxicidade que o composto original, como as clorodioxinas e as clorodibenzofuranos (OKAWA et al., 2007); (d) demanda considerável energia, considerando que a temperatura deve ser mantida a um valor acima de 800 °C; (e) uma quantidade considerável de carbono (5-15%) é perdida pela incineração.

2. Regeneração química: pode ser efetuada por dessorção dos compostos adsorvidos pelo uso de solventes específicos ou por decomposição de espécies adsorvidas utilizando agentes químicos oxidantes. A extração por solvente requer uma purificação adicional do solvente, na qual os compostos adsorvidos extraídos pelo solvente devem ser removidos para a recuperação do solvente. Além disso, geralmente é observada uma perda de adsorção devido ao solvente residual (OKAWA et al., 2007). A regeneração química oxidativa geralmente é realizada pela oxidação úmida sob condições críticas ou supercríticas. A eficiência da regeneração depende da solubilidade dos compostos adsorvidos e do efeito da pressão na estrutura do carvão, lembrando que grandes investimentos em equipamentos de alta pressão elevam consideravelmente o custo do método. O uso de peróxido de hidrogênio aumenta a velocidade de decomposição de compostos orgânicos no processo de oxidação úmida (RIVAS et al., 1998; DEBELLEFONTAINE et al., 1996). Neste caso, o carvão ativado promove a decomposição do  $H_2O_2$ , resultando na geração de radicais hidroxila que possuem alto poder oxidativo;
3. Regeneração biológica: geralmente é um processo lento e requer espécies adsorvidas facilmente biodegradáveis, o que raramente ocorre em poluentes de um efluente real.

Em face de todos esses problemas encontrados na regeneração do carvão ativado, vários métodos alternativos de regeneração do carvão ativado são investigados. Dentre eles, a oxidação catalítica (LIN; LAI, 1999; FORTUNY; FONT; FABREGAT, 1998; GOMEZ; FIGUEIREDO; FARIA, 2000;

AGUILAR, 2003; LEVEC; PINTAR, 1995; POLAERT; WILHELM; DELMAS, 2002), a regeneração por microondas (ANIA et al., 2004; ANIA et al., 2007; LIU; YU; HAN, 2007), a regeneração eletroquímica (WENG; HSU, 2008; YANHE et al., 2007; ZHOU; LEI, 2006; ZHANG, 2002; RAJKUMAR; PALANIVELU, 2004), a ozonização catalítica (LIN; LAI, 2000; FARIA; ÓRFÃO; PEREIRA, 2005; KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006; RIVERA-UTRILLA; SÁNCHEZ-POLO, 2002) e a regeneração fotoquímica (INCE; APIKYAN, 2000).

## 2.6 OXIDAÇÃO CATALÍTICA

A oxidação úmida é uma tecnologia destrutiva baseada na oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos na presença de oxigênio dissolvido, e requer alta temperatura (acima de 300 °C) e alta pressão (acima de 200 atm) (QUINTANILLA et al., 2006) a fim de promover a solubilidade do oxigênio na solução aquosa. A eficiência de oxidação deste processo depende da solubilidade do oxigênio e da temperatura (o aumento da temperatura aumenta a velocidade das reações e a produção de radicais livres). O material orgânico normalmente não é completamente destruído, e sim convertido, via mecanismo de radicais livres, a intermediários que apresentam toxicidade e demanda química de oxigênio reduzidas, permitindo um posterior tratamento biológico.

A oxidação úmida foi utilizada também para regenerar o carvão ativado contaminado e destruir simultaneamente os poluentes adsorvidos (KOLACZKOWSKI et al., 1999).

O processo de regeneração por oxidação úmida torna-se uma alternativa interessante economicamente quando se trata de um efluente que apresenta uma concentração abaixo do nível requerido para incineração e acima da aceitável para o tratamento biológico convencional.

O principal ponto desfavorável deste processo reside nos altos custos de materiais e de demanda de energia elétrica para a compressão do ar e o

bombeamento do líquido à alta pressão. Apesar disso, os custos de operação da oxidação úmida são menores que os da incineração, com relação à demanda de energia. Na oxidação úmida a única introdução de energia ao processo é referente à diferença de entalpia entre o fluxo efluente e o fluxo influente, sendo que na maioria dos casos a recuperação do calor exotérmico da oxidação é suficiente para sustentar as condições térmicas de operação do processo. Além do mais, para os efluentes que apresentam alta concentração de demanda química de oxigênio, pode ocorrer a recuperação de energia na forma de calor, energia mecânica ou elétrica. Já a incineração necessita de energia para vaporizar a água e aquecer os reagentes a temperaturas requeridas para combustão, o que leva a uma alta demanda de energia.

A oxidação úmida catalítica aumenta a eficiência da oxidação úmida pelo uso de catalisadores metálicos suportados, permitindo operar em condições de temperatura e pressão menores (150 °C e 40 atm, aproximadamente). Essa tecnologia é citada como um processo promissor, econômico e ecologicamente seguro na conversão de compostos orgânicos refratários, como o fenol, em dióxido de carbono e intermediários menos tóxicos, à pressão e temperatura amenas (FORTUNY et al., 1999; WU; HU; YUE, 2003).

A oxidação úmida tem sido considerada uma tecnologia eficiente para regenerar o carvão ativado contaminado no processo de adsorção e há pequena perda de carvão por oxidação (FORTUNY; FONT; FABREGAT, 1998). Os autores compararam a eficiência da degradação do fenol por oxidação úmida catalítica, utilizando dois tipos de catalisadores: catalisador de óxido de cobre suportado em alumina (Cu0803) e carvão ativado comercial do Merck (CA-M). A tabela 2.2 mostra as propriedades dos catalisadores referidos.

Tabela 2.2 - Características físicas dos catalisadores de cobre e carvão ativado (FORTUNY; FONT; FABREGAT, 1998)

	<b>Cobre</b>	<b>CA</b>
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	130	990
Diâmetro médio do poro (cm)	9,5.10 <sup>-7</sup>	1,4.10 <sup>-7</sup>
Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,31	0,55

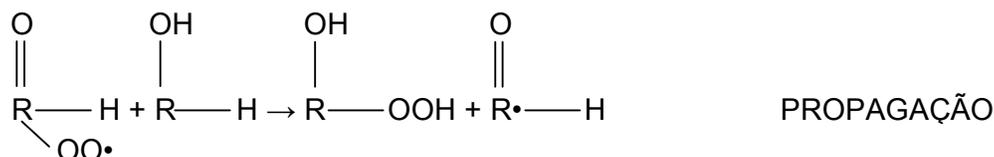
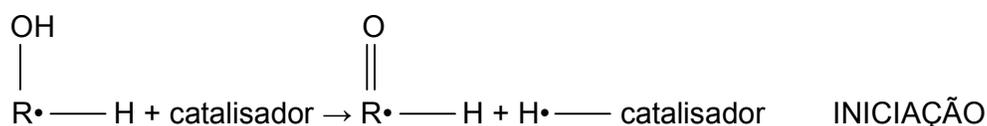
As condições da oxidação foram de 46 atm e 140 °C. O tempo de reação para os dois casos foi de 10 dias e o composto degradado foi fenol numa concentração de 5 g/L e carbono orgânico total (COT) inicial de 3825 mgC/L. Ao final da reação, foi obtido 30% de degradação do fenol e 20% de queda do COT para o cobre, e 48% de degradação de fenol e 34% de redução do COT para o carvão ativado. Os resultados indicaram que o catalisador de cobre sofre uma rápida desativação pela perda de espécies ativas como consequência de sua baixa estabilidade em meios aquosos ácidos. Foi observado que o carvão ativado também é oxidado nas condições experimentais e é gradualmente consumido por combustão durante o experimento, diminuindo sua área superficial. Esse é um dos motivos da diminuição da taxa de conversão do fenol com o tempo de reação. Acredita-se que a oxidação de fenol e carvão são reações competitivas. Assim, o fenol na solução impede que o carvão ativado seja rapidamente consumido, e sugere que a utilização do carvão ativado é mais apropriada para tratamento de soluções com alta concentração de fenol do que diluídas. Foi observado um mecanismo de reação de primeira ordem em relação à concentração de fenol para a oxidação úmida em carvão ativado e uma constante de velocidade de reação por unidade de massa de substância catalítica de quase oito vezes maior para o carvão ativado em relação ao cobre.

A oxidação úmida de fenol ocorre por um mecanismo de radical livre. A reação envolve uma iniciação de radical livre na superfície do catalisador,

propagação homogênea, e processos de terminação homogênea e heterogênea (LEVEC; PINTAR, 1995).

Na ausência de catalisador (oxidação úmida), a iniciação do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) pode ocorrer por adsorção dissociativa do fenol ou por decomposição do peróxido de hidrogênio que é formado da reação entre fenol e oxigênio (WU; HU; YUE, 2003; RIVAS et al., 1998).

Na presença de catalisador (oxidação úmida catalítica), os radicais livres são obtidos de outra maneira:



De acordo com esse mecanismo, os radicais livres ( $\text{ROH}\cdot$  e  $\text{ROOH}\cdot$ ) são iniciados da reação entre fenol, oxigênio e catalisador.

Acredita-se que o fenol é adsorvido exclusivamente nos sítios do íon metálico em seus maiores estados de oxidação, via ciclo de oxirredução na superfície e via abstração do hidrogênio da hidroxila, transformando em radicais fenoxil.

Apesar de ter-se conhecimento de que a oxidação úmida catalítica é baseada em mecanismo de radicais, poucos modelos adotam reações com radicais livres (RIVAS et al., 1998). Um modelo simplificado baseado na reação com radicais hidroxila para a oxidação de fenol foi proposto, de acordo com as seguintes reações (Eqs. 2.58-2.61):



O modelo simplificado da Eq. 2.60 representa a ação de outros radicais reativos incluindo  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ , etc.

As principais desvantagens dos catalisadores à base de metais nobres são o alto custo e a rápida desativação por “fouling” (acúmulo de materiais indesejáveis na superfície do catalisador) (SANTOS et al., 2006; HAMOUDI; LARACHI; SAYARI, 1998; QIN; ZHANG; CHUANG, 2001; MASENDE et al., 2003). Os óxidos metálicos são desativados pela lixiviação da fase ativa através da acidificação do meio com o progresso da oxidação (SANTOS et al., 2006; ARENA et al., 2003; MIRÓ et al., 1999). Esses tipos de catalisadores apresentam um problema adicional relacionado com o aumento da toxicidade da fase aquosa devido ao metal lixiviado (SANTOS et al., 2006). Por causa dessas desvantagens, foram utilizados outros tipos de catalisadores, como o carvão ativado que tem apresentado propriedades catalíticas apropriadas e eficientes, provavelmente relacionadas aos diferentes complexos de oxigênio na superfície (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998). Além do mais, o carvão ativado é relativamente barato e estável em meios ácidos e básicos.

Santos et al. (2006) estudaram a oxidação úmida catalítica de fenol (766 ou 306 mgC/L) utilizando carvão ativado (área superficial = 745 m<sup>2</sup>/g e volume do poro = 0,442 cm<sup>3</sup>/g) como catalisador e um reator de leito fixo, a um valor de pH igual a 3,5. A faixa de temperatura estudada foi 127-160 °C e a faixa de pressão de oxigênio foi 3,4-16 bar. Verificou-se que nos estágios iniciais da oxidação catalítica, o fenol é convertido em hidroquinona (cerca de 10 mgC/L), *p*-benzoquinona (cerca de 50 mgC/L), ácido *p*-hidroxibenzóico (aproximadamente 30 mgC/L) e traços de catecol (menos de 2 mgC/L). Esses compostos, por sua vez, são oxidados a ácidos carboxílicos, e posteriormente, a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Afirmou-se que o ácido *p*-hidroxibenzóico é produzido do fenol na superfície do carvão ativado, e o oxigênio é um

reagente do processo. Foi obtida uma redução da carga orgânica de cerca de 80 %.

## 2.7 COMBINAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO CATALÍTICA

Segundo Georgi e Kopinke (2005), há três modos de operação do processo combinado entre adsorção e oxidação catalítica: (a) processo contínuo de duas etapas que consiste em um estágio de adsorção seguido do estágio de regeneração do adsorvente; (b) processo simultâneo de sorção e reação destrutiva; (c) processo quase-simultâneo no qual a reação de destruição é executada sob condições intensificadas para a regeneração completa do adsorvente.

O processo simultâneo apresenta a vantagem de evitar tempos de paralisação do reator e o processo contínuo oferece maior possibilidade de ajuste de condições ótimas para a reação de regeneração, como o ajuste de pH do meio reacional ou eliminação de espécies interferentes.

O processo é composto por duas etapas. A primeira etapa é a operação simultânea da adsorção e oxidação no mesmo reator. A segunda etapa envolve a oxidação para regeneração destrutiva do adsorvente contaminado.

A combinação entre sorção e destruição de contaminantes adsorvidos pelo catalisador apresenta como vantagens:

- A adsorção de contaminantes no catalisador geralmente leva a um aumento no tempo de residência no reator de leito fixo;
- A pré-concentração de contaminantes na vizinhança dos centros ativos do catalisador pode aumentar as velocidades e a eficiência das reações de degradação;
- Possibilita a regeneração do adsorvente contaminado, reduzindo a quantidade de adsorvente disposto no ambiente;
- Aumento da efetividade devido à energia reduzida e ao consumo de oxidante durante a regeneração destrutiva do catalisador contaminado.

Isso ocorre porque no segundo estágio a solução a ser tratada pela oxidação é composta pelos co-produtos resultantes da degradação do poluente, como consequência da degradação oxidativa realizada no primeiro estágio (INCE; APIKYAN, 2000).

## 2.8 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Os processos oxidativos avançados são definidos, de uma forma geral, como os processos de oxidação em fase aquosa que se baseiam principalmente no uso de radicais hidroxila, as principais espécies reativas geradas por esses processos, na oxidação do composto orgânico.

Esses processos são considerados ótimas alternativas para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes, que são resistentes ao tratamento biológico. Envolve a destruição total ou parcial dos contaminantes, levando à formação de dióxido de carbono e água, ou a outros produtos menos tóxicos que podem ser mais facilmente degradados por posteriores tecnologias (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009).

Os POAs mais conhecidos utilizam o ozônio ( $O_3$ ), radiação ultravioleta (UV), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), reagentes de Fenton ( $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ ) e fotocatalise que utiliza dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) combinado com a luz UV e oxigênio (ESPLUGAS et al., 2002).

De acordo com Azbar, Yonar e Kestioglu (2004), os processos oxidativos avançados possuem princípios comuns em termos da participação dos radicais hidroxila no mecanismo de reação. Nestes processos as espécies ativas responsáveis pela destruição dos contaminantes, na maioria dos casos, acredita-se ser o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ). Os radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) possuem um potencial de redução de 2,8 V, superior ao de outras espécies oxidantes, tais como  $O_3$  ( $E^0 = 2,1$  V),  $H_2O_2$  ( $E^0 = 1,8$  V) e  $Cl_2$  ( $E^0 = 1,6$  V), sendo capaz de mineralizar uma grande faixa de compostos orgânicos em efluentes (ALNAIZY; AKGERMAN, 2000). Neste processo, o mecanismo da degradação do fenol sugere que os radicais hidroxila oxidam o fenol e

convertem-no em catecol e hidroquinona que, por sua vez, podem ser degradados a ácidos alifáticos, e finalmente a  $\text{CO}_2$  (ARAÑA et al., 2001; MATTEWS; McEVOY, 1992).

Sanz et al. (2002) e Dezotti (2008) citaram algumas vantagens em se empregar os processos oxidativos avançados:

- alta capacidade para a mineralização total de poluentes orgânicos e para a oxidação total de compostos inorgânicos a  $\text{CO}_2$  e a espécies inorgânicas;
- decomposição dos reagentes usados como oxidantes em produtos menos ofensivos ao meio ambiente;
- podem ser combinados com outros processos, como o biológico por exemplo, diminuindo o custo total do tratamento;
- não há transferência de fase do poluente;
- podem ser realizados à pressão e temperatura ambiente;
- requer poucas exigências operacionais.

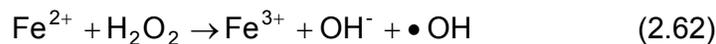
Segundo Gernjak et al. (2003) e Torrades et al. (2003), a maior desvantagem dessas tecnologias de degradação é determinada pela limitação econômica, especialmente devido ao alto custo do agente oxidante e da fonte de radiação UV (custo de manutenção e consumo de energia elétrica).

Os POAs são diferenciados pela forma de geração dos radicais hidroxila, sendo classificados em sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos.

### **2.8.1 Processo Fenton**

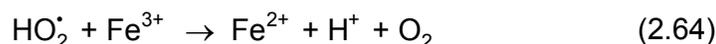
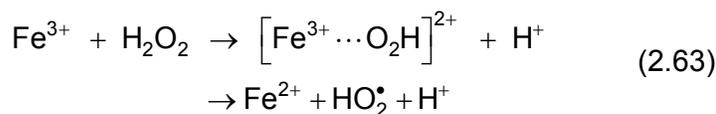
O processo Fenton consiste na geração de radicais hidroxila a partir da reação entre peróxido de hidrogênio e sais de ferro II. No mecanismo reacional, a primeira etapa do processo consiste na reação de Fenton (Eq.

2.62), que se caracteriza pela reação de óxido-redução entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio, em meio ácido e à temperatura ambiente, levando-se à formação de radicais hidroxila, como descrito por Walling (1975):



Este processo tem sido bastante utilizado para a oxidação de compostos orgânicos presentes em soluções aquosas, como fenol, clorofenol e herbicidas, e para a redução de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e de Carbono Orgânico Total (COT) (MOMANI; SANS; ESPLUGAS, 2004).

Os íons férricos agem como um catalisador na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{O}_2$  (MACIEL; SANT'ANNA JR.; DEZOTTI, 2008), como mostram as reações 2.63 e 2.64:



Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são regenerados principalmente a partir da decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem ser consumidos como consequência das reações 2.65 e 2.66.



## 2.8.2 Processo Foto-Fenton

O processo foto-Fenton é considerado um dos métodos mais eficientes dentre os POAs homogêneos na remoção de poluentes orgânicos de efluentes aquosos à temperatura ambiente (FALLMANN et al., 1999). Este processo é caracterizado pela utilização dos reagentes de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) em combinação com a luz ultravioleta.

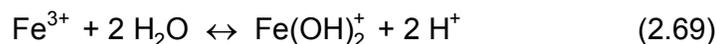
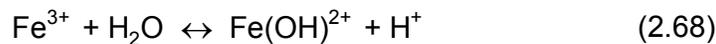
No mecanismo reacional, a primeira etapa do processo consiste na reação de Fenton (Eq. 2.62).

Quando este sistema é exposto à radiação UV (290 nm – 400 nm), ocorre uma redução fotoquímica de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  com a produção adicional de radical hidroxila, conforme a Eq. 2.67 a seguir:



Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  foto-gerados pela equação acima participam da reação de Fenton (Eq. 2.62), reagindo novamente com o peróxido de hidrogênio, e conseqüentemente, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.

Kiwi et al. (2000) apresentaram estudos que mostram que o  $\text{Fe}^{3+}$  forma complexos com a água (Eqs. 2.68 e 2.69), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise.



Faust e Hoigne (1990) mostraram que  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  é o complexo monomérico Fe(III)-hidroxi dominante na faixa de pH entre 2,5 e 5, e sofre fotólise eficientemente, produzindo radicais hidroxila. Assim, a Eq. 2.67 pode ser mais bem expressa por:



Estudos mostraram que a irradiação de  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ , também conhecido como reações de Fenton, aumenta a velocidade de formação de oxidante através do envolvimento de intermediários de Fe de alta valência responsáveis pelo ataque direto ao material orgânico (Lei et al., 1998). A absorção da luz visível pelo complexo formado entre  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  parece ser a causa da formação de oxidantes baseados em Fe de alta valência.

Os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) gerados reagem com o composto orgânico, no caso do fenol, por adição ao anel aromático, resultando na degradação do poluente, como descrito na Eq. 2.61.

No processo foto-Fenton, foi verificado que a faixa de pH influencia significativamente a taxa de degradação. A um pH acima de 4, a taxa de degradação diminui porque a fração dissolvida de íons ferro diminui, devido à sua precipitação na forma de hidróxidos (KWON et al., 1999). Operando-se com um pH abaixo de 2, o peróxido de hidrogênio é protonado, originando a espécie  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , que é mais estável, reduzindo a sua reatividade com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  (reação de Fenton). Chen et al. (1997) encontraram um valor ótimo para o pH (em torno de 3,5), para a fotodegradação do fenol. Oliveros et al. (1997) estudaram a fotooxidação da 2,4 e da 3,4-xilidina, diluída em água, pelo processo foto-Fenton, observando-se que a faixa ótima de operação de pH ficava entre 2 e 3. Neamtu et al. (2003) estudaram o efeito do pH no processo de degradação dos corantes *Yellow 84* e *Red 120*, via foto-Fenton. Os resultados indicaram que o pH ótimo encontrava-se numa faixa entre 2 e 3.

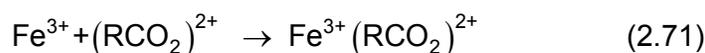
Devido ao fato da presença da luz UV aumentar a velocidade de formação de radicais hidroxila (Eq. 2.70), a dosagem de íons ferrosos pode ser reduzida e, portanto, o problema da disposição do ferro remanescente é amenizado (KANG et al., 1999).

Vários trabalhos sobre degradação via processo foto-Fenton foram relatados, indicando a alta eficiência deste método no tratamento de efluentes em solução aquosa. Entre eles, podemos citar Kavitha e Palanivelu (2005), que compararam os processos Fenton e foto-Fenton na degradação de nitrofenóis. A pesquisa mostrou que no processo Fenton a máxima

mineralização observada para o composto 2-nitrofenol foi de 32%, enquanto que no processo foto-Fenton foi obtida uma mineralização de 92%.

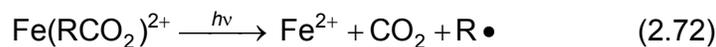
Momani et al. (2004) estudaram a degradação de 2,4-diclorofenol de concentração inicial de 0,1 g.L<sup>-1</sup>, comparando os seguintes processos oxidativos avançados: fotólise (UV), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton. Esses pesquisadores chegaram à conclusão de que a radiação UV (fotólise) mineralizou apenas 3% do valor de COT inicial. Já a combinação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresentou uma eficiência maior, alcançando uma redução de COT de 8%. A velocidade de degradação do 2,4-diclorofenol foi significativamente acelerada pelos processos Fenton e foto-Fenton. O processo Fenton apresentou uma mineralização de 16% da carga orgânica inicial em 90 minutos de reação, e o processo foto-Fenton apresentou uma redução do COT inicial de 10% em 50 minutos de reação.

A degradação do composto bisfenol A foi estudada por Katsumata et al. (2004), pelo processo foto-Fenton, no qual chegou-se a uma completa mineralização de 0,01 g.L<sup>-1</sup> do composto depois de 9 minutos sob as condições ótimas. Segundo esses pesquisadores, o processo foto-Fenton apresenta como vantagens a rápida degradação e o simples manuseio operacional. Segundo Maciel, Sant'anna Jr. e Dezotti (2004), os íons Fe<sup>3+</sup> podem formar complexos orgânicos-Fe<sup>3+</sup> com os produtos de degradação (especialmente ácidos orgânicos) presentes no meio, como mostra a Eq. 2.71:



Provavelmente os complexos de Fe<sup>3+</sup> são os responsáveis pela interrupção do processo de mineralização. Isso ocorre porque esses complexos são estáveis em condições não irradiadas pela luz ultravioleta, inibindo a regeneração de Fe<sup>2+</sup> (BALANOSKY et al., 2000; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997; DU; ZHOU; LEI, 2006):

A radiação UV desempenha um papel importante na destruição dos complexos Fe<sup>3+</sup>/ácidos carboxílicos, conforme a Eq. 2.72.



A luz UV também aumenta a eficiência de mineralização através da fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  (Eq. 2.73), acelerando a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  e gerando radicais hidroxila adicionais.



O  $\text{Fe}^{2+}$  fotogerado das Eqs. 2.72 e 2.73 podem participar da reação de Fenton (Eq. 2.62), gerando radicais hidroxila adicionais.

Outra contribuição da radiação UV para o aumento da mineralização é a fotólise do peróxido de hidrogênio, como mostrada na Eq. 2.74.



### 2.8.3 Processo Foto-Fenton Aplicado à Degradação do Fenol

Vários estudos mostraram que o processo foto-Fenton é eficiente no tratamento de fenol. Por exemplo, Gernjak et al. (2003) apresentaram resultados de degradações de compostos fenólicos via processo foto-Fenton, indicando que todos os compostos testados foram degradados. Kavitha e Palanivelu (2004) aplicaram os processos Fenton, solar-Fenton e foto-Fenton para a degradação de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol, obtendo-se uma máxima eficiência de mineralização de 41%, 96% e 97%, respectivamente.

Existem muitos outros trabalhos que estudam a degradação de fenol em solução aquosa (RUPPERT; BAUER, 1993; CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001 e RODRÍGUEZ et al., 2002).

## 2.9 COMBINAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A técnica de adsorção apresenta alta eficiência na eliminação de poluentes do efluente, porém há o inconveniente da necessidade de tratar o carvão ativado. Outras possibilidades, além da oxidação úmida, para tratamento e regeneração do carvão ativado contaminado são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que não demandam equipamentos complexos, nem dificuldades operacionais, e não exigem condições de alta pressão e temperatura.

Alguns trabalhos relacionados com a combinação entre adsorção e POAs foram realizados. Ince e Apykyan (2000) realizaram um estudo de degradação de  $0,04 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol através de um processo combinado entre adsorção por carvão ativado e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> composto por dois estágios de operação. O reator foi constituído de Pyrex com um volume de 5 L e apresentava 4 lâmpadas UV de vapor de mercúrio Philips 15 W, situadas a 6 cm da superfície da solução. Um filtro de 500-mesh foi colocado no local da retirada de amostras à fim de evitar a saída de partículas de carvão ativado da solução. O primeiro estágio envolveu a operação simultânea de adsorção por carvão ativado e oxidação avançada no mesmo reator. O segundo estágio foi constituído de dessorção das partículas da superfície do carvão ativado e posterior regeneração destrutiva do adsorvente contaminado por oxidação avançada. No primeiro estágio o efluente sintético contendo  $0,04 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol na presença de 5 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de carvão ativado foi irradiado por 90 minutos, obtendo 85% de remoção de TOC. Comparações entre a adsorção com e sem oxidação avançada no primeiro estágio mostraram que a operação simultânea (adsorção com oxidação) apresentou maior remoção de COT do que utilizando somente o processo de adsorção. Testes preliminares mostraram que a massa do carvão permaneceu constante após quatro bateladas consecutivas para tratar 16 L de solução de fenol. No segundo estágio, as partículas imobilizadas da superfície do carvão foram dessorvidas em solução pelo contato do carvão ativado (4 g) por 90

minutos com água deionizada (4 L) em pH constante ( pH ótimo = 12,5) e temperatura constante (temperatura ótima = 65°C). Após 90 minutos de reação, o processo combinado apresentou 92,5% de remoção de TOC, enquanto que experimentos em branco (somente adsorção) apresentaram uma remoção de 56%. Os autores concluíram que a regeneração destrutiva do carvão ativado através do processo combinado utilizou menos energia e consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do que utilizando somente a adsorção, em função da mineralização preliminar efetuada no primeiro estágio.

Toledo et al. (2003) estudaram a degradação de uma solução contendo uma concentração de 0,03 g.L<sup>-1</sup> dos seguintes compostos orgânicos: clorobenzeno, tetracloroetileno, 1,2-dicloropropano e clorofórmio, através do processo combinado entre adsorção por carvão ativado e Fenton. O processo foi composto por duas etapas, sendo a primeira etapa determinada pela adsorção dos compostos orgânicos em 0,05 g de carvão ativado por simples mistura entre o carvão e a solução que contém 0,05 g do composto, e a segunda, a dessorção dos compostos adsorvidos em um pequeno volume de solução (0,01 L) e posterior tratamento pelo processo Fenton (11 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,27 mmol de sulfato amônio ferroso), com uma razão molar de organocloro/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> = 1/25/0,6. Depois de 2 horas de reação, foram obtidas as seguintes conversões: ≈100% de tetracloroetileno, 99% de clorofórmio, 99% de 1,2-dicloropropano e 99% de clorobenzeno, enquanto que experimentos utilizando somente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e carvão ativado apresentaram uma conversão de clorobenzeno de 5%. Consecutivas reações de Fenton foram realizadas para verificar a eficiência de regeneração do carvão ativado. Após 5 reações consecutivas de Fenton, a área superficial BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) apresentou-se muito similar à área superficial inicial do carvão ativado (720 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Georgi e Kopinke (2005) fizeram referência a esse artigo, apresentando uma crítica com relação à etapa de adsorção, na qual os compostos orgânicos foram impregnados diretamente na superfície do carvão ativado, ao invés de realizar uma adsorção a partir de uma solução aquosa, tornando questionável a adoção desses resultados a um sistema de tratamento real. Nesse contexto, um sistema semelhante ao processo apresentado por Toledo et al. (2003) será abordado na presente tese, porém provido de uma coluna de carvão ativado para a adsorção dos compostos e

recirculação do efluente, possibilitando adotar condições de um tratamento real.

Ramirez et al. (2007) realizaram o processo Fenton heterogêneo (processo de oxidação peróxido úmida catalítica) utilizando catalisadores à base de carvão. Foram utilizados dois tipos de materiais de carvão como suportes de ferro:

a) carvão ativado preparado por co-produtos agrícola (designado como carvão A) resultando em um material macro e microporoso;

b) carvão aerogel preparado por tecnologia sol-gel (designado como carvão B) resultando em um material de grande volume mesoporo.

O composto estudado nesse artigo foi o azo-dye Orange II em uma concentração de 0,1 mM. 0,2 L dessa solução foram inseridas em um reator de batelada de vidro encamisado e provido de um agitador magnético e de um banho termostático. Após a estabilização da temperatura (30°C) e do pH (3), o catalisador e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados no reator, iniciando a reação.

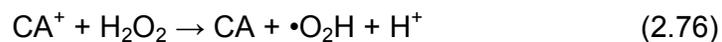
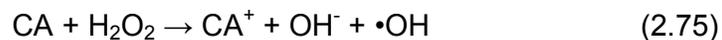
Os resultados experimentais mostraram que na ausência de ferro e na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o suporte de carvão A apresenta uma maior velocidade de degradação do poluente do que o suporte de carvão B, devido à sua grande microporosidade, tornando inacessível o acesso do azo-dye ao carvão e favorecendo a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Foi observado ainda que enquanto o melhor suporte (carvão A) requer 15-20 horas para atingir um nível de degradação de 95%, o catalisador Fe-suporte B necessita 1,5-3 horas para atingir o mesmo nível de degradação nas mesmas condições operacionais. Com o intuito de verificar a possibilidade de regeneração do catalisador Fe-suporte B, experimentos consecutivos foram realizados com a mesma amostra de catalisador. Concluiu-se que a taxa de degradação do azo foi afetada significativamente no terceiro ciclo consecutivo, como consequência da perda de ferro do suporte (24% de redução de ferro após o terceiro ciclo).

Em contrapartida, os resultados apresentados no artigo de Georgi e Kopinke (2005) sobre a oxidação de compostos orgânicos por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por carvão ativado mostraram que a pré-concentração dos substratos no carvão ativado não é vantajosa para a reação de degradação,

evidenciando indicações de que a degradação predominante é ocasionada pelo ataque dos radicais  $\bullet\text{OH}$  ao composto orgânico que apresenta-se dissolvido no volume aquoso do poro do carvão ativado, enquanto que a fração sorvida é praticamente não-reativa. Os autores encontraram três possíveis explicações para o efeito adverso da sorção dos compostos orgânicos no sistema carvão ativado/ $\text{H}_2\text{O}_2$ :

1. O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode não conseguir atingir os sítios de sorção, pois os poros do carvão ativado são preenchidos com a solução do composto orgânico. Esta explicação não é determinada como a razão predominante do efeito negativo da sorção.
2. Enquanto o  $\text{H}_2\text{O}_2$  difunde ao volume interno do poro do carvão, sua concentração pode diminuir devido à sua decomposição na superfície do carvão

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode ser ativado na superfície do carvão, envolvendo a formação de radicais livres (Eqs. 2.75 e 2.76). O carvão ativado funciona como um catalisador de transferência de elétron, similar ao mecanismo da reação de Fenton (item 2.8.1), representando CA e  $\text{CA}^+$  como os estados do catalisador oxidado e reduzido.



3. Possivelmente a razão mais importante para o efeito adverso da sorção na reação de degradação reside no fato do curto tempo de vida dos radicais  $\bullet\text{OH}$ , que somente conseguem reagir com os substratos em proximidade direta.

### 3 PROCESSO DA COMBINAÇÃO ADSORÇÃO-OXIDAÇÃO

O método da combinação entre os processos de adsorção e de oxidação consiste em 2 etapas (Figura 3.1):

- 1) O efluente contendo fenol passa pela etapa de adsorção de fenol em carvão ativado até sua saturação;
- 2) Após a saturação do carvão ativado, segue-se à etapa de tratamento do carvão ativado por processo oxidativo. Nesta etapa ocorre a destruição do fenol que foi adsorvido no carvão ativado.

Essas duas etapas compõem o ciclo adsorção-oxidação. Ao final do ciclo, obtém-se o carvão ativado tratado que é reutilizado no tratamento do efluente, iniciando-se um novo ciclo adsorção-oxidação.

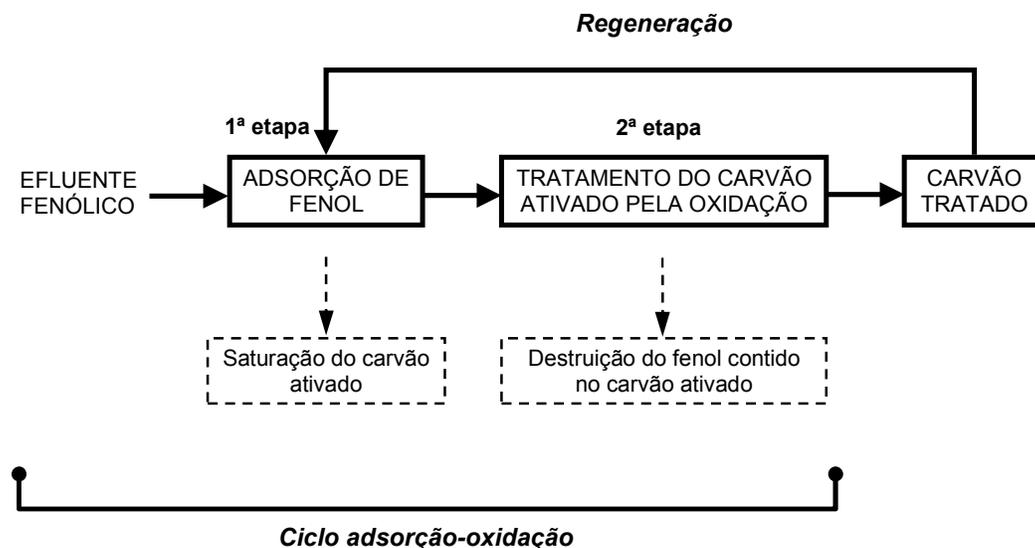


Figura 3.1 - Diagrama da metodologia da combinação adsorção-oxidação

As vantagens de se adotar o método da combinação adsorção-oxidação são as seguintes:

- ❖ Permite o tratamento de grandes volumes de efluente, apresentando vantagem em relação aos processos Fenton ou foto-Fenton convencionais. Nestes processos a inviabilidade do tratamento de grandes volumes de efluente consiste no fato de requerer um volume grande de reator; além disso, a área de efluente irradiada pela luz ultravioleta (no caso do processo foto-Fenton) seria muito pequena em relação ao volume total de efluente;
- ❖ Permite a pré-concentração do poluente no carvão ativado;
- ❖ É possível obter-se água sem compostos orgânicos;
- ❖ Durante a etapa de adsorção, obtém-se água purificada sem a necessidade de remoção de íons de ferro;
- ❖ Ocorre a destruição do fenol e a regeneração do carvão ativado simultaneamente.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Os experimentos de degradação via processo Fenton utilizaram os seguintes reagentes: sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) e ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) foi utilizado como poluente modelo. A solução inibidora, que foi adicionada às amostras com o intuito de parar a reação, foi constituída de uma mistura de iodeto de potássio ( $\text{KI}$ ;  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ), sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ;  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (LEI et al., 1998). Todos os reagentes eram de grau analítico.

Foram utilizados 2 tipos de carvão ativado, na forma de partículas de diâmetro 1-1,6 mm: 1) PICA L27 proveniente da madeira, micro e mesoporoso e 2) PICA S23 proveniente da casca de coco, essencialmente microporoso. Suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades físicas e químicas dos carvões ativos PICA L27 e PICA S23

CA	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume microporoso* (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume mesoporoso** (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	C <sub>a</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> )	C <sub>b</sub> (mmol.g <sup>-1</sup> )	pH <sub>PZC</sub>
L27	1860	0,77	0,48	1,9	0,6	6,2
S23	1230	0,49	0,04	0,3	1,0	9,7

\* calculado pelo modelo Horvath-Kawazoe (HORVATH; KAWAZOE, 1983)

\*\* calculado pelo método Barret-Joyner-Halenda (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951)

C<sub>a</sub> e C<sub>b</sub> são as concentrações totais de grupos ácidos e básicos por grama de carvão ativo, determinado pela titulação Boehm (BOEHM, 1994).

pH<sub>PZC</sub> é o pH no ponto de carga zero.

## 4.2 REATOR

O reator foi adaptado conforme o tipo de experimento a ser realizado e apresentou diferentes configurações:

### 4.2.1 Reator de batelada

Os ensaios de oxidação do fenol via processo Fenton sem o carvão ativado foram realizados em um reator cilíndrico Pyrex de 0,6 L de capacidade. O reator é encamisado permitindo controlar a temperatura do meio reacional. A solução foi continuamente misturada por um agitador tipo turbina (Figura 4.1a).

#### 4.2.2 Reator de batelada com cesto de aço inox

Nos experimentos de regeneração do carvão ativado em sistema de batelada, um cesto perfurado em aço inox preenchido com carvão ativado foi mergulhado no reator de mistura (Figura 4.1b).



(a)



(b)

Figura 4.1 - (a) Foto do reator de batelada para a degradação do fenol, sem o CA e (b) Foto do cesto de aço inox no interior do reator de batelada

#### 4.2.3 Reator acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado

O reator cilíndrico Pyrex de 0,6 L de capacidade, provido de chicanas verticais, camisa e agitador tipo turbina, foi acoplado a uma coluna de aço inox com as dimensões: 18,5 cm de comprimento e 1,48 cm de diâmetro

interno. Uma bomba peristáltica permitiu a alimentação contínua da solução de fenol pela coluna de leito fixo de carvão ativado e a circulação da solução com os reagentes de Fenton na coluna de adsorção durante o processo de oxidação. A Figura 4.2(a) mostra o desenho esquemático do reator acoplado à coluna de adsorção de carvão ativado e a Figura 4.2(b) mostra a foto do mesmo.

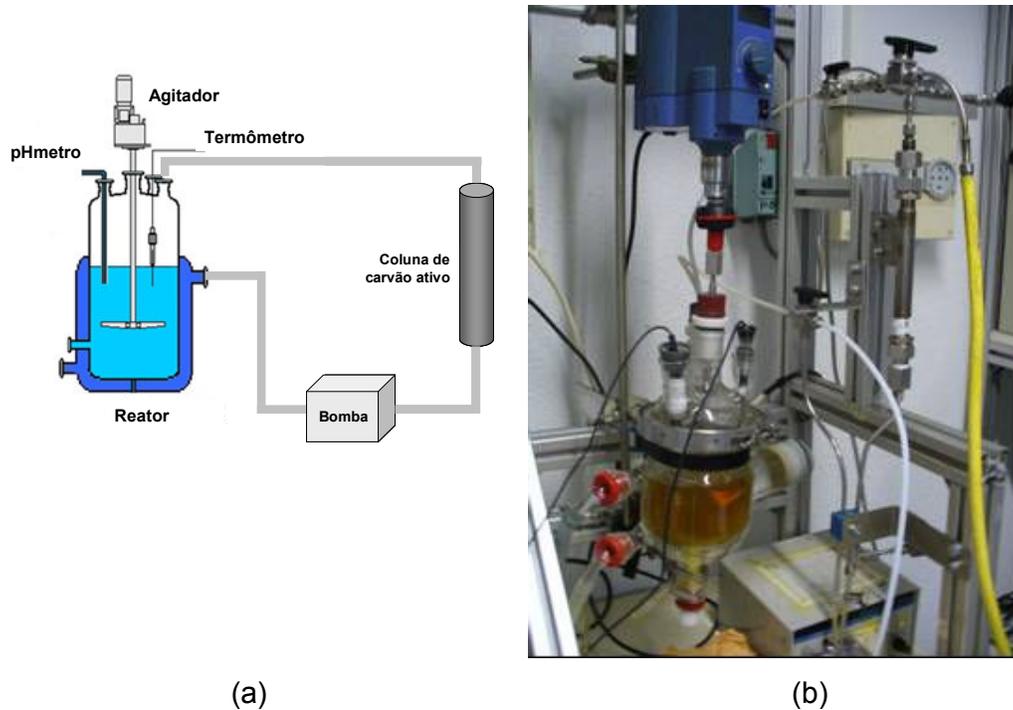
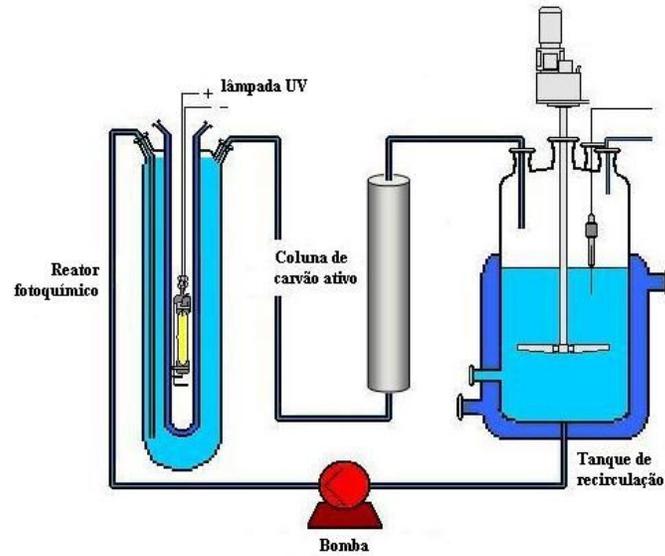


Figura 4.2 - (a) Desenho esquemático e (b) Foto do reator acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado

#### 4.2.4 Reator fotoquímico acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativado

Um reator cilíndrico Pyrex de 1 L de capacidade foi acoplado ao reator fotoquímico de capacidade de 2 L, provido de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 80W ou de 125W (Philips HPLN) envolta por um poço de quartzo.



(a)



(b)

Figura 4.3 - (a) Representação esquemática e (b) Foto do reator fotoquímico acoplado à coluna de leito fixo de carvão ativo

O reator fotoquímico foi conectado à coluna de aço inox, cujas dimensões são: 18,5 cm de comprimento e 1,48 cm de diâmetro interno. (Figura 4.3). Uma bomba peristáltica permitiu a circulação da solução com os reagentes de Fenton na coluna de adsorção durante o processo de oxidação.

### 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.3.1 Testes preliminares de degradação de fenol sem carvão ativado

A reação homogênea de Fenton foi primeiramente investigada para o tratamento de solução de fenol a  $1 \text{ g.L}^{-1}$  (0,5 L), variando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (de 0 a 25 mmol/L) e a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (de 0,15 a 0,50 mol, correspondendo a 2 – 6,5 vezes a quantidade estequiométrica para a mineralização completa<sup>1</sup>).

O reator foi carregado com um volume de 0,5 L de solução de fenol na concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Em seguida, iniciou-se a agitação e o pH da solução foi ajustado a aproximadamente 3,0 (o pH ótimo para o processo foto-Fenton está numa faixa entre 2 e 3, segundo Neamtu et al., 2003), através da adição de ácido sulfúrico concentrado (0,1 mL). A temperatura do meio reacional foi estabelecida a  $30^\circ\text{C}$  durante toda a reação. O efluente foi monitorado através de um termômetro digital e de um pHmetro. Em seguida foi coletada a amostra inicial, com o auxílio de uma seringa, e em seguida, foram adicionadas simultaneamente a solução de  $\text{Fe}^{2+}$  (diluída em um balão de 0,01 L) e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , iniciando-se o tempo de reação.

O tempo de reação adotado para o tratamento do efluente foi de 5 horas e durante este período foram coletadas amostras.

Foi realizado um ensaio em branco (degradação da solução de fenol através da adição somente do  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). O procedimento experimental e os métodos de análise adotados para a aplicação do processo em branco foram

---

<sup>1</sup> A quantidade estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  requerida para a oxidação total de fenol foi calculada com base na seguinte equação:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 14 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 6 \text{ CO}_2 + 17 \text{ H}_2\text{O}$

semelhantes ao descrito anteriormente, porém sem a adição da solução de sal de ferro.

#### **4.3.2 Aplicação do processo Fenton para a regeneração do carvão ativado em sistema de batelada**

Os ensaios consistiram em experimentos de tratamento de efluentes contendo fenol numa concentração inicial de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

O procedimento consistiu de 2 etapas:

- 1) Adsorção em batelada de fenol em carvão ativado (contido no cesto);
- 2) Oxidação pelo processo Fenton.

Inicialmente o reator foi carregado com um volume de 0,5 L de solução de fenol na concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . Iniciou-se a agitação e temperatura da solução foi estabelecida a  $30^\circ\text{C}$ . Após coletar a primeira amostra, foi inserido à solução um cesto de aço inox contendo o carvão ativado, e então foi iniciado o processo de adsorção por 13 horas a fim de atingir o equilíbrio da adsorção. Depois desse período, foi coletada outra amostra da solução e analisada em termos de COT e HPLC. A seguir o pH da solução foi ajustado a 3,0 e foi iniciada a reação de Fenton. Diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  (10-20 mmol/L) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,15-0,5 mol) foram testadas para a regeneração do carvão ativado. O tempo de reação adotado foi de 5 horas. Amostras foram coletadas logo após a adsorção e durante o período de reação.

Após o término da reação, a solução do reator de batelada foi descartada e uma nova solução de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol em um volume de 0,5 L foi adicionada ao reator, reiniciando o processo de adsorção sobre o mesmo carvão ativado por 13 horas, seguida de reação de Fenton nas mesmas concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Esse procedimento foi realizado 4 vezes consecutivas sobre o mesmo carvão e nas mesmas condições operacionais, a fim de verificar a eficiência do processo Fenton na regeneração do carvão ativado a cada ciclo.

Foram testados 2 tipos de carvão ativado (L27 e S23) e diferentes condições de reagentes de Fenton, como mostrados na tabela 5.2. A concentração inicial de fenol foi de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e a massa de carvão ativado foi determinada a partir da curva de isoterma de adsorção dos respectivos carvões ativados (Anexo A) a fim de obter uma solução na concentração de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol após o equilíbrio de adsorção.

#### **4.3.3 Teste em branco do processo Fenton com o carvão ativado em sistema de batelada**

Esse experimento foi realizado para verificar a influência apenas dos reagentes de Fenton (retirando a interferência do poluente e dos seus produtos de degradação) na modificação das propriedades físico-químicas do carvão ativado.

O teste em branco foi realizado de 2 maneiras:

- 1) Apenas um ciclo de processo Fenton sem fenol em carvão ativado, seguido de adsorção de fenol para verificar a perda de eficiência de adsorção do carvão devido ao contato com os reagentes de Fenton;
- 2) Mesma quantidade de ciclos consecutivos de processo Fenton do experimento original, sem fenol em carvão ativado, e apenas no final do último tratamento de Fenton em branco, foi verificada a adsorção de fenol.

No primeiro teste em branco, o reator foi carregado com um volume de 0,5 L de água destilada. Iniciou-se a agitação e temperatura da solução foi estabelecida a  $30^{\circ}\text{C}$ . O cesto de aço inox contendo o carvão ativado foi inserido no reator. O pH da solução foi ajustado a 3,0 e os reagentes de

Fenton foram adicionados no reator, nas mesmas condições do experimento original e no mesmo tempo de reação de 5 horas.

Após o término da reação, a solução do reator de batelada foi descartada e iniciou-se o processo de adsorção de fenol a  $1 \text{ g.L}^{-1}$  sobre o carvão ativado por 13 horas.

Desta maneira foi possível verificar a perda da eficiência de adsorção do carvão após o seu contato com os reagentes de Fenton.

No segundo teste em branco, o procedimento experimental foi o mesmo, exceto que após o término da reação, o reator foi descarregado e reiniciou-se o processo de Fenton em branco sobre o mesmo carvão. Apenas após o último tratamento de Fenton, foi realizado o processo de adsorção de fenol a  $1 \text{ g.L}^{-1}$  sobre o carvão ativado por 13 horas.

#### **4.3.4 Dessorção de carvão ativado saturado com fenol em sistema de batelada**

Este experimento foi realizado para quantificar a eficiência de dessorção de fenol em água, a fim de verificar se é vantajosa a utilização do processo combinado adsorção/oxidação.

Inicialmente foi realizada a saturação do carvão ativado L27 com solução inicial de fenol a  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . O procedimento experimental é similar ao da etapa de adsorção, apresentado no item 4.3.2. Lembrando que após a saturação, a concentração de equilíbrio é de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ , descartou-se essa solução e adicionou-se 0,5 L de água no reator contendo o cesto com carvão ativado. O reator foi agitado por 8 horas e amostras foram coletadas a cada hora e analisadas em HPLC.

#### **4.3.5 Aplicação do processo Fenton para a regeneração do carvão ativado em coluna de leito fixo**

Inicialmente foi realizado o processo de adsorção na coluna de leito fixo preenchido com carvão ativado ( $1,0 \text{ mm} < \text{diâmetro das partículas} < 1,6 \text{ mm}$ ). Solução de fenol a uma dada concentração ( $0,1 \text{ g.L}^{-1} - 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) foi continuamente alimentada através de uma bomba peristáltica com uma vazão fixa. Amostras a cada 15 minutos foram retiradas da saída da coluna de adsorção e analisadas quanto à concentração de fenol na saída da coluna, permitindo verificar o comportamento da adsorção do carvão ativado a cada ciclo de regeneração. Após a saturação do carvão ativado, ou seja, quando a concentração da solução de fenol na saída da coluna igualou-se à concentração de fenol da alimentação, interrompeu-se a adsorção e carregou-se o reator com 0,5 L da solução de saída da coluna. Em seguida, ajustou-se o pH da solução a 3 e iniciou-se o processo de oxidação Fenton. A quantidade de peróxido de hidrogênio foi determinada como o dobro da quantidade necessária para degradar estequiometricamente a quantidade total de fenol presente no sistema. A solução foi circulada pela coluna de carvão ativado por 5 horas de reação e durante este período foram coletadas amostras da fase líquida. Tanto os processos de adsorção como de oxidação foram realizados à temperatura ambiente. Após a reação, descarregou-se o reator e realizou-se novamente o processo de adsorção contínua, a fim de verificar a repetibilidade de eficiência de adsorção do carvão ativado.

#### **4.3.6 Aplicação do processo foto-Fenton para a regeneração do carvão ativado em coluna de leito fixo**

Foi adotado o mesmo procedimento do item 3.3.3, diferindo apenas na circulação da solução (do reator de mistura para o reator fotoquímico, e em seguida para a coluna de leito fixo, retornando ao reator de mistura).

## 4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE

### 4.4.1 Quantificação do poluente

Durante a etapa de adsorção em carvão ativado, onde se tem apenas um composto a quantificar (fenol), foi utilizada a cromatografia líquida de alta pressão, HPLC.

Na etapa de oxidação, devido à complexidade da solução a ser analisada, contendo vários produtos intermediários da degradação do poluente, foram empregados a Cromatografia Líquida de Alta Pressão, HPLC, e o Carbono Orgânico Total, COT.

#### 4.4.1.1 *Análise de COT (Carbono Orgânico Total)*

Durante a etapa de oxidação, as amostras da solução reacional foram retiradas e tratadas com solução inibidora (NaOH 0,1 mol/L, KI 0,1 mol/L e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 0,1 mol/L) com o intuito de parar o processo de oxidação. Após a precipitação do ferro e de sua filtração, as amostras foram analisadas quanto ao teor de Carbono Orgânico Total (Shimadzu TOC 5050A), no INPT-LGC (*Institut National Polytechnique de Toulouse-Laboratoire de Génie Chimique*) pela técnica Sandrine Desclaux.

#### 4.4.1.2 *Análise dos compostos em HPLC*

Os solventes que constituem a fase móvel alimentaram a coluna do cromatógrafo por meio de bombas de alta pressão, com uma vazão total de 1 mL.min<sup>-1</sup>. A solução A do solvente era composta de água milli-Q acidificada

com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) até atingir um pH de 2,2. A solução B era composta de acetonitrila ( $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$ ) acidificada.

Para os experimentos de regeneração de carvão ativado em batelada e em leito fixo pelo processo Fenton, a análise foi realizada no INPT-LGC (*Institut National Polytechnique de Toulouse-Laboratoire de Génie Chimique*) por uma coluna C18 de fase inversa (ProntoSIL C18 AQ). O detector UV de comprimento de onda duplo (UV2000 Thermo Finnigan) foi ajustado em 210 e 254 nm.

Para os experimentos de regeneração de carvão ativado em leito fixo pelo processo foto-Fenton, a análise foi realizada no DEQ-USP (Departamento de Engenharia Química da Universidade de São Paulo) por uma coluna C18 de fase inversa (Wakosil II 5C18RS). O detector UV de comprimento de onda duplo (SPD-20A UFLC Shimadzu) foi ajustado em 270 e 254 nm.

No caso da análise das amostras retiradas da etapa de oxidação, foi realizado um pré-tratamento das amostras com uma solução inibidora da reação de Fenton. A inibição foi realizada com NaOH  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  somente (ocorrendo a precipitação do  $\text{Fe}^{2+}$  e a filtração para retirá-lo da solução). A solução inibidora não continha KI nem  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  pois seus picos detectados pelo HPLC poderiam interferir nos picos de fenol e dos intermediários da oxidação. Como mostrado nos resultados do experimento de degradação de fenol sem  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 5.1), a remoção de  $\text{Fe}^{2+}$  da solução é suficiente para evitar alguma redução do COT dentro de algumas horas. Além disso, as amostras foram injetadas no cromatógrafo imediatamente após a adição de NaOH.

#### 4.4.2 Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado foi caracterizado a partir das análises de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T.), de distribuição de tamanho de poros, de Termogravimetria, de Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de

Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDX), de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) e de pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

#### **4.4.2.1 *Análise da superfície específica B.E.T.***

A medida da superfície específica é efetuada em um porosímetro multi-gás ASAP 2010 M (Micromeritics). Baseia-se na adsorção física de um gás em um sólido, e nas características termodinâmicas do fenômeno, como a exotermicidade e reversibilidade. A técnica consiste em passar um gás (adsorbato) em uma célula que contém a amostra de sólido de massa conhecida (adsorvente). Previamente, uma desgaseificação da amostra é efetuada a vácuo à temperatura de 200°C. A massa de amostra desgaseificada é medida para o cálculo final da superfície específica. A isoterma é determinada pela introdução seqüencial de pressões conhecidas (de 1 a 20 kPa) de gás nitrogênio na célula e pela medida da quantidade de gás adsorvido em função da pressão no sistema. A temperatura do sistema é mantida constante à temperatura de 77K (da tese de ZAPATTA-MASSOT, 2004).

Para se calcular a superfície específica, realiza-se experimentalmente a isoterma de adsorção que permite definir a quantidade de gás adsorvido em uma monocamada completa, e em seguida, calcular a área da camada, obtendo-se a superfície específica do sólido (ver Eq. 2.3).

O cálculo do volume poroso total baseia-se na medida do volume de nitrogênio adsorvido até  $p/p_0 = 0,98$ . O modelo de cálculo DFT (Teoria do Funcional da Densidade) permite determinar a distribuição do tamanho de poros e, portanto os volumes micro e mesoporosos.

As análises B.E.T. e volume de poros foram realizadas no INPT-LGC (*Institut National Polytechnique de Toulouse-Laboratoire de Génie Chimique*).

#### **4.4.2.2 *Análise Termogravimétrica (ATG)***

Essa técnica de análise consiste na medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura.

Para compreender o comportamento do carvão ativado e para caracterizá-lo, é necessário conhecer as temperaturas específicas apropriadas.

As análises dos carvões ativados foram realizadas no INPT-LGC (*Institut National Polytechnique de Toulouse-Laboratoire de Génie Chimique*), em um SDT Q600 (TA Instruments). Esse equipamento mede o fluxo de calor absorvido ou liberado, assim como as perdas ou ganhos de massa de uma amostra submetida a um tratamento térmico (aquecimento ou resfriamento) em função da temperatura e do tempo, em uma atmosfera controlada. O sólido a ser analisado é posicionado dentro de um cadinho de amostra, enquanto que um cadinho vazio é posicionado sobre o braço de referência da balança.

A análise foi realizada sob fluido de nitrogênio e a temperatura foi elevada de temperatura ambiente até 700°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.4.2.3 *Análises MEV/EDX (Microscopia Eletrônica de Varredura/ Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X)***

##### **a) Conceito**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de microscopia eletrônica baseada no princípio das interações elétrons-matéria, capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra.

Fundado a partir dos trabalhos de Max Knoll e Manfred von Ardenne na década de 1930, o princípio de MEV consiste em um feixe de elétrons que varrem a superfície da amostra analisada que, em resposta, geram certas

partículas. Essas partículas são analisadas por diferentes detectores que permitem reconstruir uma imagem da superfície em três dimensões.

Após a excitação dos átomos presentes no material pela interação com os elétrons incidentes, os fótons X são emitidos (processo de desexcitação). O volume de emissão dos fótons X, da ordem de  $\mu\text{m}^3$ , depende da energia de elétrons incidentes, do número atômico médio da amostra e da energia do nível inicialmente ionizado.

A análise química por EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X) consiste na detecção desses fótons, com o uso de um detector sólido Si-Li (detecção por dispersão de energia). A energia desses fótons X é característica dos átomos procedentes, onde há possibilidade de realizar uma análise elementar. Obtém-se um espectro de traços, que na realidade, é uma sucessão de picos, cada um correspondente aos fótons X de energia dada, por conseguinte a um elemento dado. Sendo a intensidade dos traços característicos do espectro proporcional à concentração do elemento no volume analisado, esta análise é, em teoria, quantitativa. Contudo intervêm fatores de correção que dependem de parâmetros experimentais (energia do feixe incidente, ângulo de escape...) e da composição da amostra, tornando difícil o cálculo. Por este motivo, fala-se mais frequentemente em análise semi-quantitativa.

O limite de detecção se situa em torno de 0,1% a 1% de concentração (para os elementos de pesos atômicos médios ou baixos e exceto quando ocorre superposição de picos característicos). Os detectores atuais permitem detectar elementos de baixo peso atômico (C, O, N,...).

### **b) Preparo das amostras e protocolo de análise**

O pó de carvão ativado foi disperso sobre uma pastilha adesiva de carbono localizada sobre um suporte de amostra. As condições de trabalho para a análise EDX foram: tensão de aceleração de 20 kV, corrente da sonda de 1 nA, distância de trabalho fixada a 19 mm. Verificou-se que o tempo morto (duração na qual o detector trata um impulso e não pode aceitar um fóton novo) corresponde à faixa entre 15 e 30% do tempo total.

A composição da cada amostra foi medida 5 vezes no mínimo, selecionando diferentes grãos presentes no pó.

Como citado acima, essas análises também são, contudo semi-quantitativas. Para se ter um estudo quantitativo, dever-se-ia ter uma amostra plana, polida e massiva (não poroso). Porém, essas análises podem duplicar as análises elementares detalhadas anteriormente.

#### **4.4.2.4 Análise ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado)**

Foram empregadas duas técnicas diferentes para a análise dos metais presentes no carvão ativado: 1) lixiviação a partir do carvão ativado bruto e 2) dissolução do resíduo de combustão. Uma vez em solução, a quantificação se faz, nos dois casos, por ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado).

Tanto as análises de MEV/EDX quanto as análises de ICP-AES foram realizadas no INPT-LGC (*Institut National Polytechnique de Toulouse-Laboratoire de Génie Chimique*).

##### **A) Princípio da análise por ICP-AES**

ICP-AES é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais presentes na amostra.

A amostra líquida é transformada em aerosol (composto de microgotas) por um nebulizador. Em seguida este aerosol é enviado a uma câmara que contém plasma de argônio à temperatura da ordem de 6000 a 10000°C. Esta deve ser suficiente para vaporizar, dissociar, atomizar e ionizar completamente a maior parte dos elementos. Os elétrons dos átomos excitados, desde que retornem ao estado fundamental, emitem radiação em comprimento de onda característico do elemento. A luz emitida pelo elemento

a ser analisado é então detectado e medido, sendo a intensidade luminosa diretamente proporcional à quantidade do elemento presente na amostra, o que permite uma análise quantitativa. Uma calibração deve ser realizada para cada elemento que se deseja dosar.

## **B) Preparo das amostras líquidas por lixiviação ou dissolução após combustão**

- Lixiviação/ICP-AES

A lixiviação consiste em extrair do sólido os minerais solúveis por ataque com ácido. O carvão ativado, sob a forma de pó, é colocado em suspensão em uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$  v/v). Mais precisamente, 0,3 g de carvão ativado foi introduzido em uma solução contendo 0,01 L da mistura  $\text{HCl}/\text{HNO}_3$  (1:1) e 0,01 L de água ultrapura. A suspensão foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 4-5 dias, e depois colocada em um mineralizador “DigiPREP Jr” a  $95^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Após filtração, a solução é completada a 0,05 L com água ultrapura.

Os lixiviados são em seguida analisados por ICP-AES e as quantidades de metais são reajustadas para a massa inicial de carvão.

As análises foram realizadas em um espectrômetro sequencial “Ultima2” Jobin Yvon Horiba. Este equipamento baseia-se na espectrometria de emissão e é uma técnica analítica multi-elementar que permite a detecção de vários elementos em faixa de concentração variando entre poucos ppb e centenas de ppm.

- Dissolução após combustão/ICP-AES

Uma combustão prévia do carvão ativado foi feita em cadinhos de quartzo a  $600^\circ\text{C}$  a fim de conservar apenas a parte mineral a ser dissolvida. Não havendo a dissolução do resíduo pelo ataque do ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ), a amostra foi novamente calcinada, porém desta vez a  $1000^\circ\text{C}$ . As cinzas novamente entraram em contato com a mistura  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$  e algumas

gotas de ácido fluorídrico (HF), mas em alguns casos, ainda restou uma parte insolúvel que foi então filtrada. As soluções foram analisadas por ICP-AES.

### **C) Teor de metais**

Certos metais não-nobres de interesse podem estar presentes sob a forma de óxidos: Zn, Ni, Co, Mn, Fe e Cu.

Em primeira instância as análises qualitativas foram feitas através de medidas das quantidades presentes nos lixiviados ácidos ( $H_2SO_4 + HNO_3$ ) que haviam permanecido em contato com o carvão em pó por 4-5 dias sob agitação, seguido de 2 horas no mineralizador a  $95^\circ C$ . Após a filtração, os lixiviados foram analisados por ICP-AES permitindo identificar e quantificar cada elemento metálico.

Por este método, foi impossível dissolver os materiais carbonados e estas análises fornecem somente uma base de comparação, pois certamente estimam a quantidade total de metais no carvão. Em contrapartida, do ponto de vista catalítico, pode-se pensar que estas análises fornecem aproximadamente os teores de metais acessíveis ao líquido reativo e portanto susceptíveis a serem adsorvidos pelo carvão.

#### **4.4.2.5 Pirólise-GC/MS (Pirólise-Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa)**

Este método foi empregado com o intuito de investigar os compostos adsorvidos nos poros do carvão ativo após os ensaios de regeneração.

Pirólise-GC/MS de carvões ativos usados foram realizados no Laboratório da *Shimadzu Corporation* (Tóquio, Japão), em um PY-2020iD acoplado a um GCMS-QP2010 Plus (Frontier Lab). Foram utilizadas as seguintes condições:

- Pirolisador:
  - Temperatura da pirólise: 590°C
  
- Cromatografia Gasosa (GC):
  - Coluna Ultra Alloy-5 (30m 0.25mm I.D. 0.25µm)
  - Temperatura da coluna: 50°C (1 min)–20°C/min–310°C (5 min)
  - Gás de arraste: 60 kPa (He)
  - Temperatura do injetor: 320°C
  - Método da injeção: separação 1:50
  
- Espectrometria de Massa (MS):
  - Temperatura da fonte de íons: 230°C
  - Temperatura da interface: 320°C
  - Método da ionização: EI (Energia de ionização)
  - Faixa do scan: 35-400
  - Intervalo do scan: 0,2 segundos

## 5 RESULTADOS

No tratamento de águas contaminadas o poluente modelo adotado para o estudo foi o fenol. O estudo consistiu em: 1) tratamento oxidativo do fenol pelo processo Fenton; 2) adsorção do poluente em carvão ativado seguido de oxidação pelo processo Fenton, em sistema de batelada; 3) regeneração do carvão ativado pelo processo Fenton em sistema de leito fixo, através do acoplamento de uma coluna de adsorção de leito fixo de carvão ativado ao reator e 4) regeneração do carvão ativado pelo processo foto-Fenton em sistema de leito fixo.

### 5.1 DEGRADAÇÃO DE FENOL PELO PROCESSO FENTON

Existem vários estudos sobre a degradação de fenol pelo processo Fenton, porém as condições ótimas obtidas em cada trabalho divergem bastante uma em relação à outra. A seguir são apresentadas as condições ótimas de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de alguns trabalhos (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Condições ótimas de degradação de fenol apresentadas em artigos

Artigo	Poluente	Conc. Poluente		Conc. $\text{Fe}^{2+}$ (mmol/L)	Conc. $\text{H}_2\text{O}_2$ (mmol/L)	Degradação do poluente (%)	Redução de COT (%)
		(g/L)	(mmol/L)				
Esplugas et al., 2002	fenol	0,098	1,040	0,054	10,000	100 (9 min)	10 (60 min)
Kavitha et al., 2004	fenol	0,199	2,120	0,800	30,000	--	82 (120 min)
Kang et al., 2002	fenol	0,05	0,530	0,530	4,790	100 (5 min)	--
Du et al., 2006	fenol	0,094	1,000	0,125	2,500	90 (40 min)	--
Maciel et al., 2004	fenol	0,049	0,520	0,198	5,880	--	60 (80 min)

Verifica-se que cada artigo apresenta uma condição ótima distinta em relação aos demais trabalhos. Assim, é possível existir diversas combinações de concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ainda que utilizando a mesma concentração de poluente. Por este motivo, ao estudar o processo Fenton,

determina-se um intervalo para as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a serem analisadas, levando-se em consideração os resultados de trabalhos prévios.

Os ensaios consistiram em experimentos de tratamento de efluentes contendo fenol numa concentração inicial de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .

Para o processo Fenton, foram testadas seis condições experimentais diferentes a fim de obter a melhor condição para trabalhar com o processo Fenton combinado com a adsorção por carvão ativado. A primeira condição estabelecida foi a do exp. B, que corresponde à condição ótima para a degradação de fenol pelo processo foto-Fenton, obtida no trabalho de mestrado de Muranaka, 2006. No entanto, como o processo a ser utilizado é o Fenton, e não foto-Fenton, resolveu-se estudar outras condições, mantendo a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  constante (exps. C, D, E e F) e aumentando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (já que no processo Fenton, o  $\text{Fe}^{2+}$  não é regenerado no sistema, ver item 2.8.2). Também foi estudada a condição sem  $\text{Fe}^{2+}$  (exp. A). As condições experimentais utilizadas foram:

Exp. A:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mol}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;

Exp. B:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mol}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;

Exp. C:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;

Exp. D:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;

Exp. E:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;

Exp. F:  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

Os resultados foram determinados em valores de carbono orgânico total (COT) medidos em  $\text{mgC.L}^{-1}$  em função do tempo de reação (minutos). Pelo fato de ser adicionado inibidor às amostras, deve-se levar em consideração a diluição destas em relação ao COT medido ( $5 \text{ mL}$  de amostra +  $2 \text{ mL}$  de inibidor =  $7 \text{ mL}$ ), necessitando então corrigir os valores de COT em relação à diluição. O valor de COT é corrigido como mostra a Eq. 5.1.

$$\text{COT}_{\text{corrig.}} = \text{COT} \cdot \frac{7}{5} \quad (5.1)$$

Somente no caso do exp. F, cuja concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  é maior, foram adicionados 4 mL de inibidor, para garantir que todo o  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  da amostra fosse inibido, obtendo-se um valor de COT corrigido como mostra a Eq. 5.2.

$$\text{COT}_{\text{corrig.}} = \text{COT} \cdot \frac{9}{5} \quad (5.2)$$

Os valores de COT corrigidos em função do tempo de reação estão indicados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Resultados de COT corrigidos dos processos Fenton para a degradação de fenol ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ )

Tempo (min)	COT <sub>corrig.</sub> (mgC.L <sup>-1</sup> )					
	Exp. A	Exp. B	Exp. C	Exp. D	Exp. E	Exp. F
0	723	834	851	804	753	798
5	696	356	566	363	–	–
10	740	312	551	–	404	407
30	750	–	–	–	–	–
60	712	269	516	289	–	–
90	701	–	–	–	–	–
120	709	–	–	–	–	–
150	708	–	–	–	–	–
180	726	244	502	309	380	406
300	–	242	512	291	380	421

Os valores de COT foram normalizados em relação à concentração inicial de cada experimento. A fim de otimizar o número de análises das amostras de COT, nos exps. B, C, D, E e F não foram retiradas amostras nos mesmos tempos do exp. A.

A representação gráfica dos valores de COT em função do tempo de reação é apresentada na Fig. 5.1.

Foi observada uma melhor remoção do COT para as condições do Exp. B ( $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $0,50 \text{ mol}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), chegando-se a uma conversão em patamar de COT de 71% após cerca de 60 minutos de reação. Em todos os experimentos, a análise das amostras em HPLC mostrou que

todo o fenol foi destruído no intervalo entre 10 e 30 minutos, exceto no exp. A (sem adição de  $\text{Fe}^{2+}$ ) no qual a concentração de fenol permaneceu praticamente invariável durante o tempo de reação considerado.

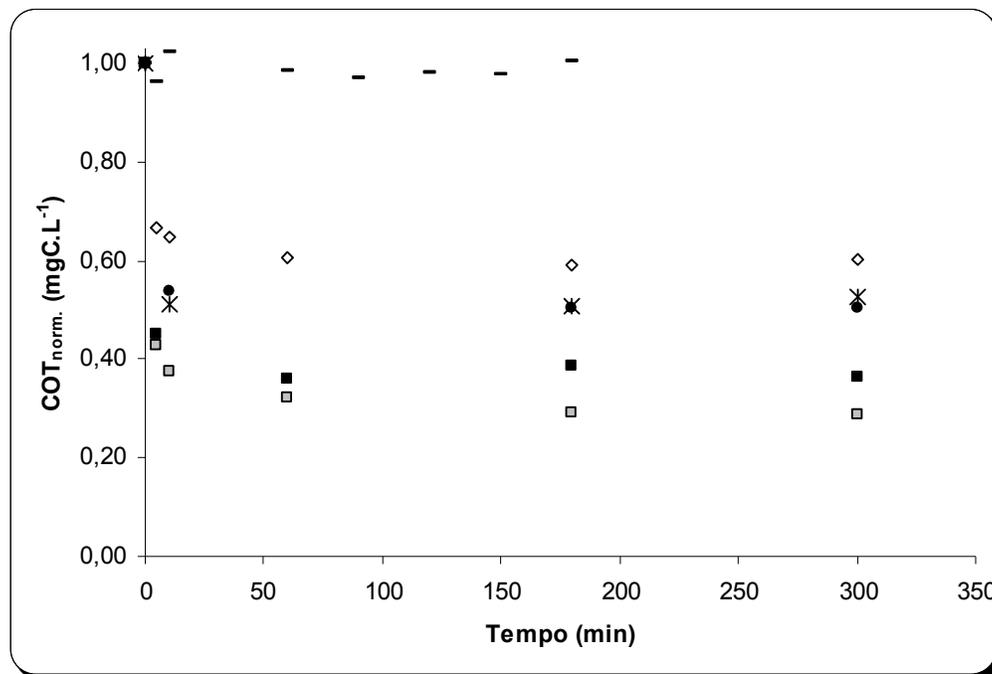


Figura 5.1 - Comportamento do COT normalizado durante a degradação de fenol ( $C_{\text{inicial}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ) através do processo Fenton sem carvão ativado: Exp. A (-); Exp. B (■); Exp. C (◇); Exp. D (■); Exp. E (●); Exp. F (✱)

Era esperado um efeito positivo na remoção de COT com o aumento das concentrações dos reagentes de Fenton. Porém foi observado que um excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode prejudicar o desempenho do processo, pois estas espécies podem subsequenteiramente reagir com o radical hidroxila, resultando em uma competição com os compostos orgânicos a serem degradados (MACIEL; SANT'ANNA; DEZOTTI, 2004; TORRADES et al., 2003), como mostra as Eq. 2.65 e 2.66 do item 2.8.1.

Este efeito pôde ser observado nos experimentos em que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi variada (Exps. C, D, E e F). A remoção de COT aumentou com o aumento de  $\text{Fe}^{2+}$  até  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$  (exp. D). Ao aumentar a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  para  $20$  e  $25 \text{ mmol.L}^{-1}$  (exps. E e F, respectivamente), a remoção de COT diminuiu.

## 5.2 APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA A REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM SISTEMA DE BATELADA

O processo combinado Fenton-adsorção-regeneração em batelada foi realizado por 4 ciclos consecutivos, utilizando o mesmo carvão ativado e as mesmas condições operacionais, a fim de verificar a eficiência do processo Fenton na regeneração do carvão ativado em cada ciclo. Os experimentos foram realizados para 2 tipos de carvão ativado diferentes, o PICA L27 e o PICA S23 (cujas propriedades estão descritas no item 4.1).

Foram realizados 4 experimentos para o estudo da regeneração do carvão ativado em sistema de batelada, sendo os 3 primeiros para o carvão L27 e o quarto para o carvão S23 (Tabela 5.3): o exp. 1 foi realizado com as condições de Fenton que levaram à maior remoção de COT nos testes preliminares (condições do exp. B do item 5.1). No exp. 2, a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi reduzida para 0,15 mol (foi verificado que o excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode degradar o carvão ativado, reduzindo sua massa e modificando suas propriedades; esse fato será discutido na pág. 80) e a concentração de Fe<sup>2+</sup> foi dobrada e foi adicionada em duas partes iguais. Já no exp. 3 foram utilizadas as mesmas condições do exp. 2, mas com adição completa do Fe<sup>2+</sup>. O exp. 4 empregou as mesmas condições do exp. 3 para o carvão S23.

A eficiência de regeneração foi definida como a relação entre a quantidade de fenol re-adsorvida no CA (carvão ativado) após o tratamento por reação de Fenton e a quantidade inicial adsorvida (Eq. 5.3). Os resultados correspondentes estão na Tabela 5.3.

$$\text{Eficiência} = \frac{(C_{e,\text{fenol}(i)} - C_{0,\text{fenol}(i)})}{(C_{e,\text{fenol}} - C_{0,\text{fenol}})} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 5.3})$$

onde:

$C_{0,\text{fenol}}$  é a concentração inicial de fenol do efluente antes do início da primeira adsorção (carvão novo), no caso seria 1 g.L<sup>-1</sup>;

$C_{e, \text{fenol}}$  é a concentração de fenol na solução após o equilíbrio da primeira adsorção, no caso seria um valor em torno de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  (como explicado no item 4.3.2);

$C_{0, \text{fenol (i)}}$  é a concentração inicial de fenol do efluente ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) antes do início da adsorção  $i$ , logo após o tratamento do carvão pelo processo oxidativo;

$C_{e, \text{fenol (i)}}$  é a concentração de fenol na solução após o equilíbrio da adsorção  $i$ .

Tabela 5.3 - Eficiência de regeneração dos CAs L27 e S23 após o tratamento de Fenton (adsorção em batelada)

Exp.	CA	$m_{\text{CA}}$ (g)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mol)	Eficiência de regeneração (%)			
					1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	4º ciclo
1	L27	1,70	10	0,50	52,3	43,0	22,8	-
2	L27	1,70	20*	0,15	40,3	52,7	43,6	37,0
3	L27	1,70	20	0,15	51,9	46,6	50,7	44,9
4	S23	0,87	20	0,15	30,6	24,8	22,1	16,6

\*adicionado em duas partes iguais em  $t = 0$  e  $t = 60$  min

### **Regeneração do CA L27 ( $[\text{Fe}^{2+}]$ : $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$ : $0,5 \text{ mol}$ )**

As condições do processo Fenton que levaram à maior remoção do COT sem carvão ativado (Exp. B do item 5.1) foram aplicadas para a regeneração do carvão L27 após ter alcançado o equilíbrio da adsorção com a solução de fenol. Observou-se uma redução contínua da capacidade de adsorção do L27 de 100% a 22,8% após 3 ciclos de regeneração (oxidações). O ocorrido pode ser explicado pela permanência de alguns poluentes adsorvidos fisicamente, contribuindo para a redução da área superficial (de 1860 para  $590 \text{ m}^2/\text{g}$ ), do volume de poros (de 1,16 para  $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) e da massa de carvão ativado (de 1,7 para 1,45 g após 3 ciclos de regeneração).

A modificação das propriedades da superfície química do carvão ativado pelos reagentes de Fenton poderia também ser uma razão para a baixa adsorção observada após a regeneração. Assim, foi realizado um teste em branco, que consistiu em mergulhar o cesto de carvão no reator que continha água (sem o poluente) e os reagentes de Fenton nas mesmas condições e no mesmo período de reação (como descrito no item 4.3.3). O teste em branco de apenas um ciclo mostrou que esse fenômeno contribuiu com 25% da perda da capacidade total de adsorção do carvão L27, nas condições do exp. 1. Essa diminuição da capacidade de adsorção do carvão ativado deveu-se ao ataque do excesso de  $H_2O_2$ , provocando a perda da massa de CA. O teste em branco com os 3 ciclos de tratamento de Fenton produziu uma perda da capacidade de adsorção de fenol de 54%. A superfície BET foi reduzida em 71%.

Esses resultados confirmaram que o processo Fenton oxidou o carvão ativado, mudando sua estrutura (superfície ativa, distribuição de tamanho de poros). O ensaio em branco mostrou a causa da diminuição da eficiência do carvão ativado após sucessivas regenerações.

Foi descartada a possibilidade de competição de adsorção entre fenol e íons de ferro (provenientes do reagente de Fenton) através das análises MEV/EDX (Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X), como mostradas no item 6.3. Nas análises não foi detectada a existência de íons de ferro nos poros do carvão ativado.

A Figura 5.2 representa o comportamento dos valores de COT da fase líquida, tanto na etapa de adsorção de fenol pelo carvão ativado (essa etapa teve uma duração de 13 horas) quanto na etapa de oxidação pelo processo Fenton (com duração de 5 horas). A etapa de adsorção está representada na abscissa  $< 0$ . O início da etapa de adsorção, em  $t = -13$  horas, em todos os ciclos apresentou um valor de COT próximo a  $766 \text{ mgC.L}^{-1}$  (correspondente a  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol), cujos pontos estão assinalados no gráfico pelo círculo. Após as 13 horas de adsorção ocorre a etapa de oxidação da solução resultante após a adsorção, juntamente com o carvão ativado. Os valores de COT dessa solução resultante ao final da adsorção estão assinalados pelos quadrados com o número do ciclo correspondente. Esses pontos seriam também os correspondentes ao valor de COT inicial da solução da etapa de

oxidação. A partir do tempo  $t = 0$ , é representado o comportamento do COT da solução durante a reação de Fenton por 5 horas para cada ciclo adsorção-oxidação-regeneração. A evolução do COT da solução no 1º ciclo de adsorção-Fenton está representada pelos pontos com o símbolo (+); no 2º ciclo de adsorção-Fenton, representada pelos pontos com o símbolo (\*); e para o 3º ciclo de adsorção-Fenton, pelos pontos com o símbolo (×).

Apesar de não fazer parte do experimento em si, ainda está representado no gráfico o comportamento do COT da solução sem carvão ativado, nas mesmas condições do experimento, correspondente à linha cheia. Este último foi adicionado no gráfico apenas para comparar o comportamento do COT da solução com e sem carvão ativado.

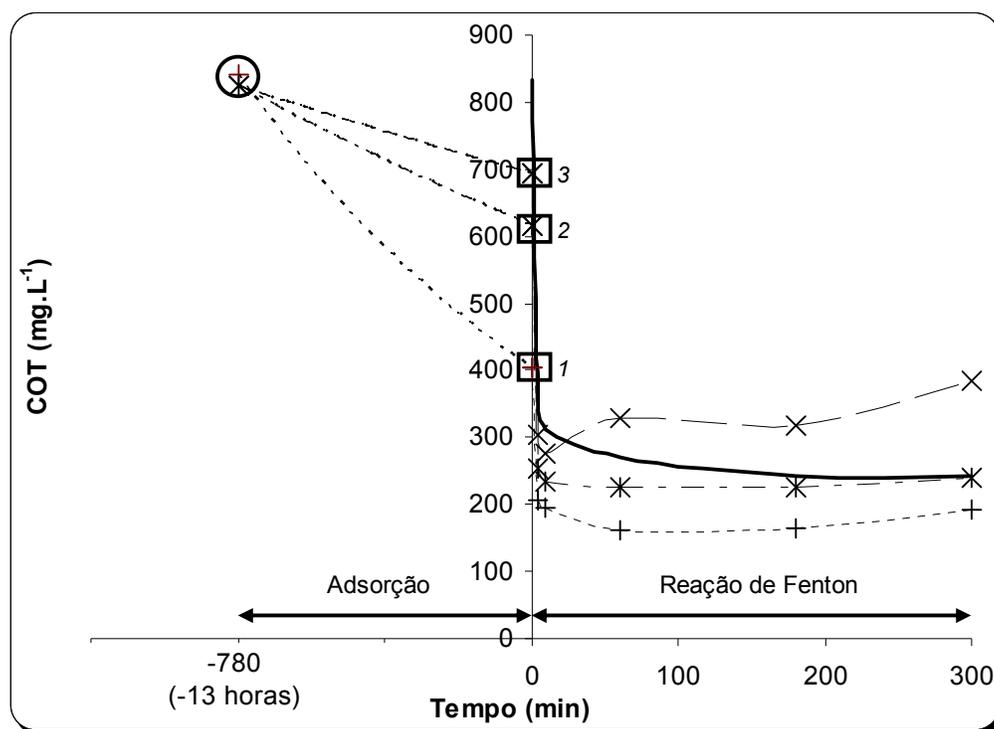


Figura 5.2 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado L27 (exp. 1), às mesmas condições operacionais ( $\text{Fe}^{2+} = 10 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,5 \text{ mol}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{Fenol}_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ): +: 1º ciclo de adsorção-Fenton; \*: 2º ciclo de adsorção-Fenton; ×: 3º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e ao fim das adsorções respectivamente

Para o Exp. 1 foram obtidas as remoções de COT de 80%, 73% e 61%, respectivamente para o primeiro, o segundo e o terceiro ciclos de

adsorção-oxidação, após 180 minutos de reação, enquanto que o resultado da reação de Fenton sem o carvão ativado no sistema apresentou uma remoção de COT de 70% (Figura 5.2). Os valores de COT durante as reações de Fenton aumentaram após 180 minutos, provavelmente devido à dessorção tanto do fenol quanto dos intermediários da oxidação durante a reação.

Observa-se que houve maior remoção de COT da solução no 1º e no 2º ciclos de adsorção-oxidação-regeneração (representados pelos símbolos + e \*, respectivamente) do que durante a reação sem carvão ativado (representado pela linha cheia). Considerando-se apenas a questão do COT presente na solução, e desconsiderando a carga orgânica presente no interior do carvão ativado, verifica-se que o processo seqüencial adsorção-oxidação apresentou uma maior remoção do COT da solução ao realizar até dois ciclos consecutivos de regeneração.

#### **Regeneração do CA L27 ([Fe<sup>2+</sup>]: 20 mmol.L<sup>-1</sup> adicionado em duas partes e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 0,15 mol)**

Uma menor concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi utilizada para reduzir a perda de massa do CA. O ferro foi adicionado em duas partes iguais (em t = 0 e t = 60 min) levando à concentração final de 20 mmol.L<sup>-1</sup>. O comportamento do COT da fase líquida é apresentado na Figura 5.3.

Foram obtidas as seguintes remoções de COT: 66%, 56%, 58% e 56%, respectivamente para o primeiro, o segundo, o terceiro e o quarto ciclos do processo de adsorção seguida pela reação de Fenton, após 180 minutos de reação enquanto que o resultado da reação de Fenton sem o carvão ativado no sistema apresentou uma remoção de COT de 50% (Figura 5.3).

Verificou-se que a adição de Fe<sup>2+</sup> em duas partes proporcionou um aumento de cerca de 10% na remoção do COT durante a reação de Fenton sem CA, porém a eficiência de adsorção de fenol não se manteve constante a 50% como observado no experimento 3 (Tabela 5.3).

Neste ensaio não houve perda da massa de carvão porque esta condição de Fenton não apresentou excesso de  $H_2O_2$ , não ocorrendo a oxidação do carvão ativado.

O volume dos poros do carvão ativado passou de  $1,16 \text{ cm}^3/\text{g}$  de CA para  $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$  de CA, e a superfície específica passou de  $1860 \text{ m}^2/\text{g}$  de CA para  $885 \text{ m}^2/\text{g}$  de CA.

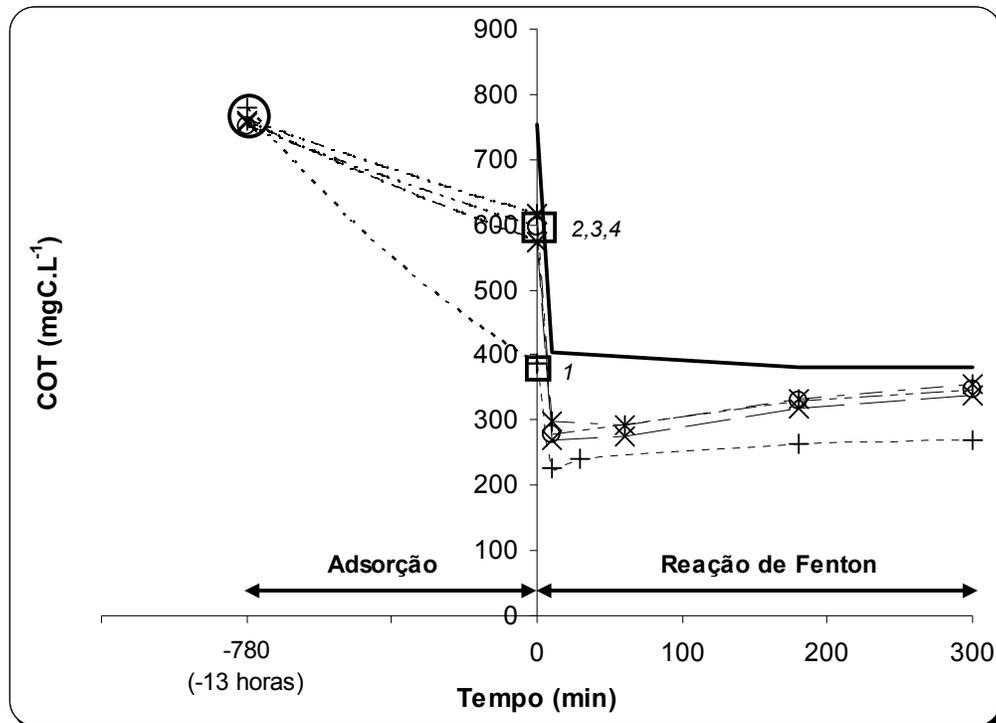


Figura 5.3 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado L27 (exp. 2), às seguintes condições operacionais (adição de  $Fe^{2+}$  em duas partes iguais em  $t = 0$  e  $t = 60$  min, totalizando  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ ;  $H_2O_2 = 0,15 \text{ mol}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $Fenol_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ): + 1º ciclo de adsorção-Fenton; \* 2º ciclo de adsorção-Fenton; x 3º ciclo de adsorção-Fenton; o 4º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e fim das adsorções respectivamente

### Regeneração do CA L27 ( $[Fe^{2+}]$ : $20 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $H_2O_2$ : $0,15 \text{ mol}$ )

Uma pequena melhora foi obtida com a adição total do  $Fe^{2+}$  em  $t = 0$ . Neste caso, a eficiência de readsorção de fenol permaneceu praticamente constante a 50% por pelo menos 4 ciclos de adsorção-oxidação (Tabela 5.3). A evolução do COT na fase líquida apresentou o mesmo comportamento do

segundo até o quarto ciclo adsorção-oxidação (com uma redução total de cerca de 60% após 10 minutos), como mostrado na Figura 5.4.

As remoções de COT foram: 69%, 49%, 46% e 48%, respectivamente para o primeiro, o segundo, o terceiro e o quarto ciclos do processo adsorção-oxidação, após 180 minutos de reação, enquanto que o resultado da reação de Fenton sem o carvão ativado no sistema apresentou uma remoção de COT de 50% (Figura 5.4).

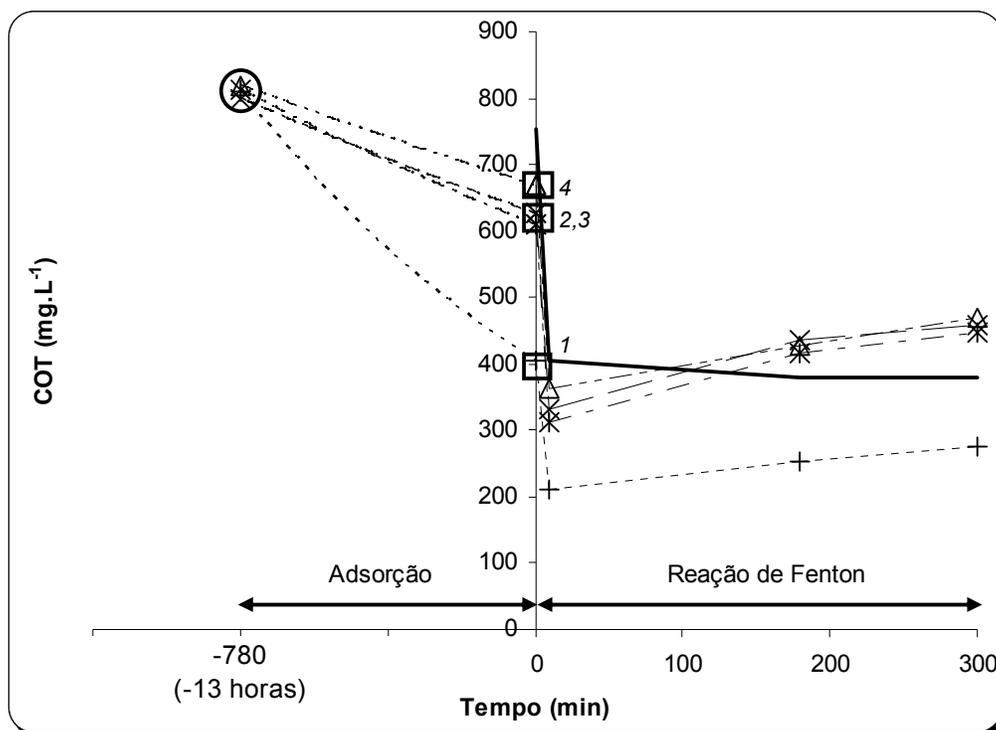


Figura 5.4 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado L27 (exp. 3), às mesmas condições operacionais ( $\text{Fe}^{2+} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$  adicionado totalmente em  $t=0$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,15 \text{ mol}$ ;  $T = 30^\circ\text{C}$ ;  $\text{Fenol}_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ ): + 1º ciclo de adsorção-Fenton; \* 2º ciclo de adsorção-Fenton; x 3º ciclo de adsorção-Fenton; Δ 4º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e fim das adsorções respectivamente

Não foi encontrada nenhuma perda de massa do CA e a área superficial teve uma menor perda neste caso, para  $1020 \text{ m}^2/\text{g}$ . O volume dos poros do carvão ativado passou de  $1,16 \text{ cm}^3/\text{g}$  para  $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ . O teste em branco de apenas um ciclo nas mesmas condições de Fenton resultou em uma perda da capacidade de adsorção de somente 2,5%. O teste em branco

com os 4 ciclos de tratamento de Fenton produziu uma perda da capacidade de adsorção de fenol de 11%. A superfície BET foi reduzida em 51%.

### Regeneração do CA S23 ( $[\text{Fe}^{2+}]$ : 20 mmol.L<sup>-1</sup> e $\text{H}_2\text{O}_2$ : 0,15 mol)

Ao aplicar a oxidação de Fenton ao CA S23, a recuperação da sua capacidade de adsorção foi significativamente mais baixa e continuamente decrescente. Provavelmente devido ao caráter microporoso do carvão S23, o acesso aos microporos pode ficar parcialmente bloqueado pela condensação de produtos resultando em uma redução da área superficial de 1180 para 206 m<sup>2</sup>/g e uma redução do volume dos poros de 0,49 cm<sup>3</sup>/g para 0,084 cm<sup>3</sup>/g de CA.

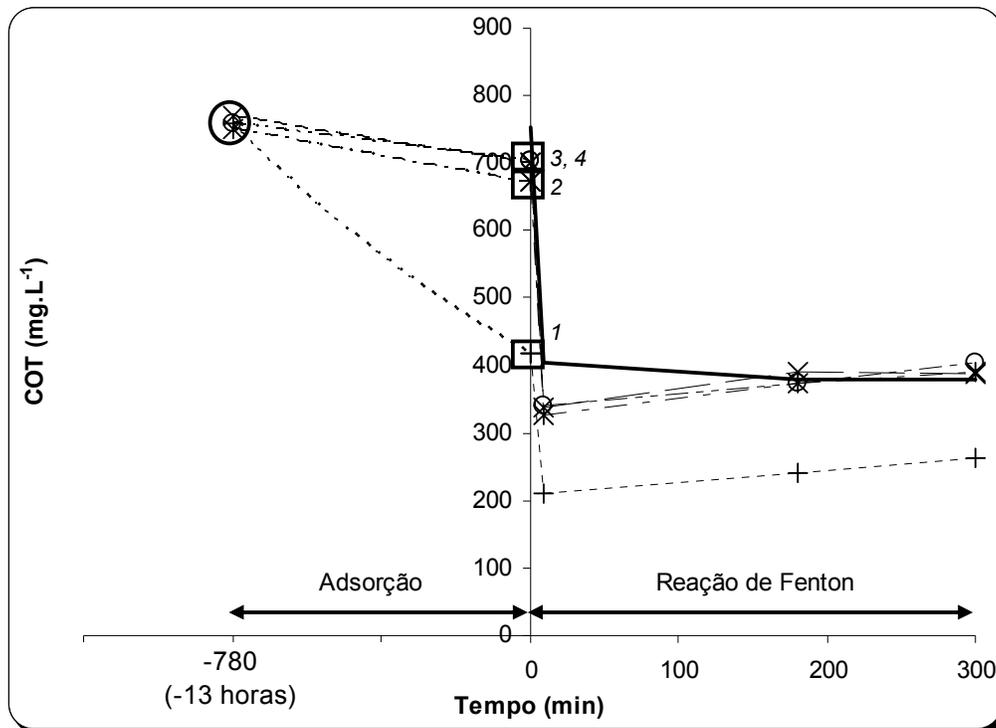


Figura 5.5 - Evolução de COT a cada ciclo de regeneração do carvão ativado S23 (exp. 4), às mesmas condições operacionais ( $\text{Fe}^{2+}$  = 20 mmol.L<sup>-1</sup>;  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0,15 mol; T = 30°C;  $\text{Fenol}_0$  = 1 g.L<sup>-1</sup>): + 1º ciclo de adsorção-Fenton; \* 2º ciclo de adsorção-Fenton; × 3º ciclo de adsorção-Fenton; ○ 4º ciclo de adsorção-Fenton; — Fenton sem carvão ativado. Círculo e quadrados vazios correspondem ao início e fim das adsorções respectivamente

Foram obtidas as remoções de COT: 68%, 50%, 49% e 51%, respectivamente para o primeiro, o segundo, o terceiro e o quarto ciclos do processo de adsorção-oxidação, após 180 minutos de reação. Os resultados estão representados num gráfico de COT em função do tempo de adsorção seguida pelo tempo de reação (Figura 5.5).

### 5.3 DESSORÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SATURADO COM FENOL EM SISTEMA DE BATELADA

O processo de dessorção de fenol em água permitiu verificar a vantagem de se realizar o processo combinado adsorção/oxidação em relação aos processos individuais. A Figura 5.6 mostra a representação gráfica da dessorção de fenol em água.

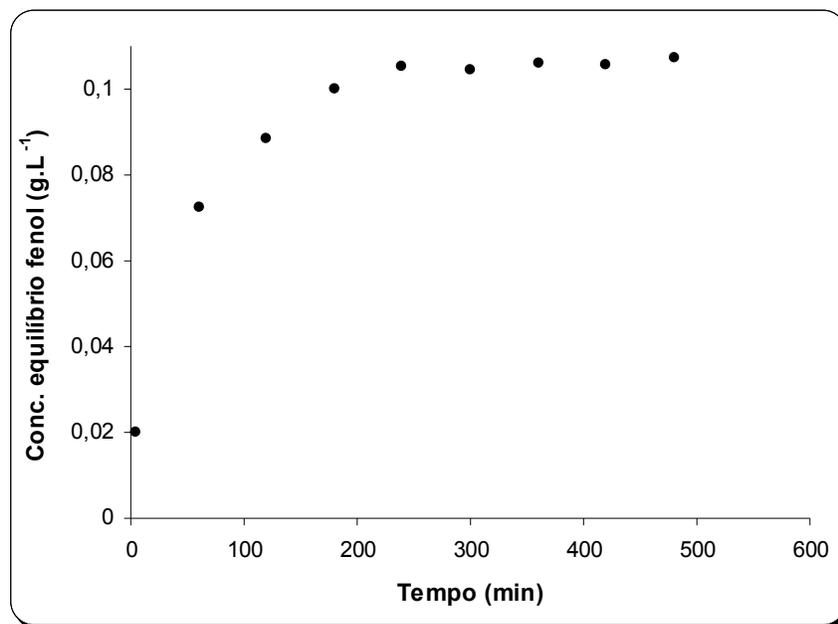


Figura 5.6 - Dessorção de fenol do carvão ativado L27 em água

O resultado mostrou que foi possível dessorver cerca de 20% do fenol em 0,5L de água, sendo que a dessorção atingiu um patamar a partir de 240

min. Verificou-se que a dessorção de fenol em água é lenta e necessitaria várias horas para se obter a dessorção total. Esse é um dos motivos que torna interessante a combinação entre a adsorção e a oxidação, que promoveria a destruição do fenol da solução pelo processo oxidativo (durante a reação de Fenton, todo o fenol foi destruído no intervalo entre 10 e 30 minutos como comentado no item 5.1), permitindo o aumento da velocidade de dessorção. Além disso, os mecanismos da adsorção de fenol propostos no item 2.3 sugerem que ocorre uma interação entre o fenol e os grupos oxigenados presentes na superfície do carvão através de um mecanismo de adsorção química, impossibilitando a dessorção do fenol.

#### **5.4 APLICAÇÃO DO PROCESSO FENTON PARA A REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO FIXO**

Estes experimentos consistiram em realizar o processo de adsorção em uma coluna de leito fixo de carvão ativado através de alimentação contínua de solução de fenol em uma concentração e vazão fixas, até obter a completa saturação de fenol em carvão ativado. Em seguida, tratou-se o carvão ativado contaminado pelo processo Fenton através da circulação dos reagentes de Fenton pela coluna de carvão ativado.

Os exps. 5 e 6 testaram a regeneração do carvão ativado S23 e os exps. 7, 8 e 9 foram aplicados para a regeneração do carvão L27. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 5.4. Nesta tabela também estão indicadas as eficiências de readsorção de fenol após cada tratamento do carvão ativado por Fenton e a redução da área superficial BET do carvão após o último ciclo adsorção-oxidação.

Como previamente observado nos ensaios de regeneração em adsorção por batelada, o tratamento por Fenton foi muito mais eficiente para o L27 que para o S23.

Tabela 5.4 - Eficiência de regeneração dos carvões ativos L27 e S23 após tratamento pelo processo Fenton (adsorção contínua)

Exp	CA	m <sub>CA</sub> (g)	Alim. fenol (g/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (mmol/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol)	Eficiência de regeneração (%)			Redução de S <sub>BET</sub> (%)
						1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	
5	S23	19,0	1,0	40	1,47	26,0	-	-	50,8
6	S23	6,0	0,1	20 <sup>a</sup> -40 <sup>b</sup>	0,25 <sup>a</sup> -0,35 <sup>b</sup>	11,8	7,8	-	60,0
7	L27	9,78	0,1	20	0,25	37,7	29,5	29,9	39,6
8	L27	9,83	1,0	20	0,74 <sup>c</sup>	47,3	31,2	-	71,3
9 <sup>d</sup>	L27	8,4	1,0	2	0,62 <sup>e</sup>	49,4	40,5	-	48,3

t<sub>reação</sub> = 5 h, V<sub>solução</sub> = 0,5L, Q<sub>recirculação</sub> = 6 L/h se não mencionado

<sup>a</sup> 1º ciclo (t<sub>reação</sub> = 24 h, Q<sub>recirculação</sub> = 2 L/h); <sup>b</sup> 2º ciclo (Q<sub>recirculação</sub> = 2 L/h); <sup>c</sup> adicionado em quatro partes iguais;

<sup>d</sup> V<sub>solução</sub> = 2 L; <sup>e</sup> adicionado em quatro partes iguais e equivalente a 1,1 x a estequiometria para completa mineralização (Q<sub>recirculação</sub> = 2 L/h)

### **Regeneração do CA S23 em leito fixo (m<sub>CA</sub>: 19 g e [C<sub>fenol</sub>]: 1 g.L<sup>-1</sup>)**

A Figura 5.7 representa as curvas de ruptura do carvão novo e do carvão tratado pelo processo Fenton. A curva de ruptura (cuja definição está descrita no item 2.4.1) corresponde à concentração de fenol na saída da coluna de leito fixo, alimentada de forma contínua, em função do tempo.

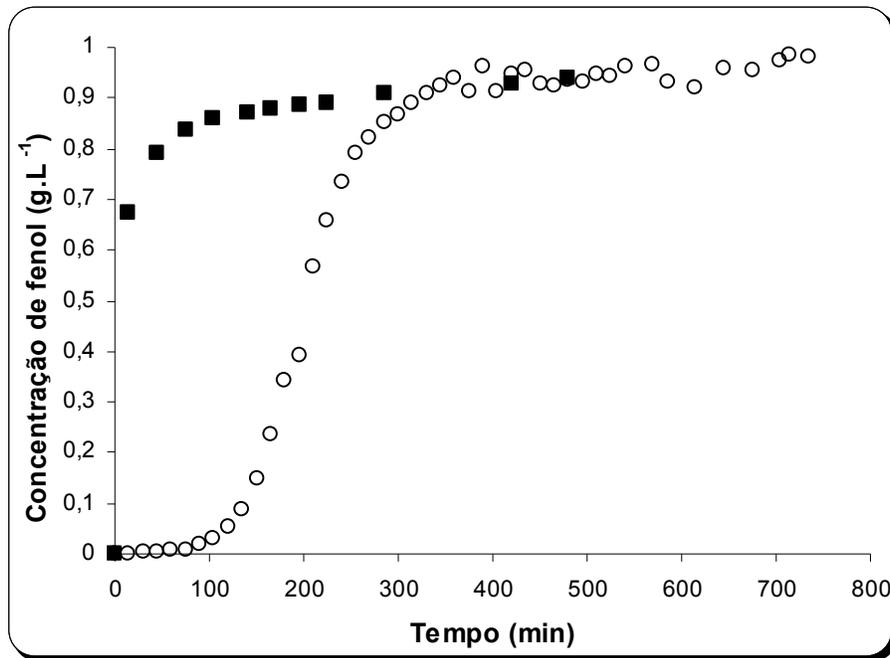


Figura 5.7 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado S23 do exp. 5 (processo de adsorção: alimentação de 1 g.L<sup>-1</sup> de fenol; vazão de 1,5 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○) e após a oxidação (■)

A integração da área acima da curva de adsorção multiplicada pela vazão de alimentação da solução de fenol à coluna de carvão ativado fornece a quantidade total de fenol adsorvida pelo carvão ativado (Eq. 5.1).

$$\text{fenol total (g)} = \sum_{t=0}^t \frac{(C_{\text{fenol},t} + C_{\text{fenol},t+1})}{2} \cdot t \cdot Q \quad (5.1)$$

onde  $C_{\text{fenol},t}$ : concentração de fenol na saída da coluna de leito fixo (g.L<sup>-1</sup>), no tempo  $t$ ;

$C_{\text{fenol},t+1}$ : concentração de fenol na saída da coluna (g.L<sup>-1</sup>), no tempo  $t+1$ ;

$t$ : tempo (min)

$Q$ : vazão da alimentação de fenol na coluna (L.min<sup>-1</sup>)

Calculando-se a integral e dividindo-se pela massa de carvão ativado (CA), obteve-se 0,279 g de fenol adsorvido/g de CA na primeira adsorção, e

0,073 g de fenol/g e CA na segunda adsorção; ou seja, houve uma perda da eficiência de adsorção do carvão ativado de 74% após o tratamento pelo processo Fenton.

Os resultados em termos de COT e os valores de concentração de fenol durante a etapa de oxidação estão apresentados na Tabela 5.5. A Figura 5.8 mostra o gráfico do COT em função do tempo de reação.

Tabela 5.5 - COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  e concentração de fenol em  $\text{g.L}^{-1}$  presente na solução que circula pela coluna de carvão ativado, durante o período de oxidação pelo processo Fenton (exp. 5)

Tempo (min)	COT ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )	Conc. Fenol ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Observações
0	747	0,956	20 $\text{mmol.L}^{-1}$ $\text{Fe}^{2+}$ e 0,15 mol $\text{H}_2\text{O}_2$
10	444	0	
180	877	0,038	
300	894	0,041	
496	646	0,002	340 min: adição de 0,44 mol $\text{H}_2\text{O}_2$ 509 min: adição de 0,44 mol $\text{H}_2\text{O}_2$
539	601	0	
626	617	0	
749	662	0	771 min: adição de 20 $\text{mmol.L}^{-1}$ $\text{Fe}^{2+}$ e 0,44 mol $\text{H}_2\text{O}_2$
781	534	0	
831	527	0	
951	537	Abaixo da detecção	
1071	547	Abaixo da detecção	
1921	571	Abaixo da detecção	

A análise do carvão ativado após o tratamento pelo processo Fenton revelou que o volume dos poros do carvão ativado passou de 0,49 para 0,24  $\text{cm}^3/\text{g}$ , e a superfície específica passou de 1180 para 580  $\text{m}^2/\text{g}$ . Isso mostrou que as condições de oxidação modificaram as propriedades do carvão ativado, o que contribuiu também para a perda de capacidade de adsorção de fenol.

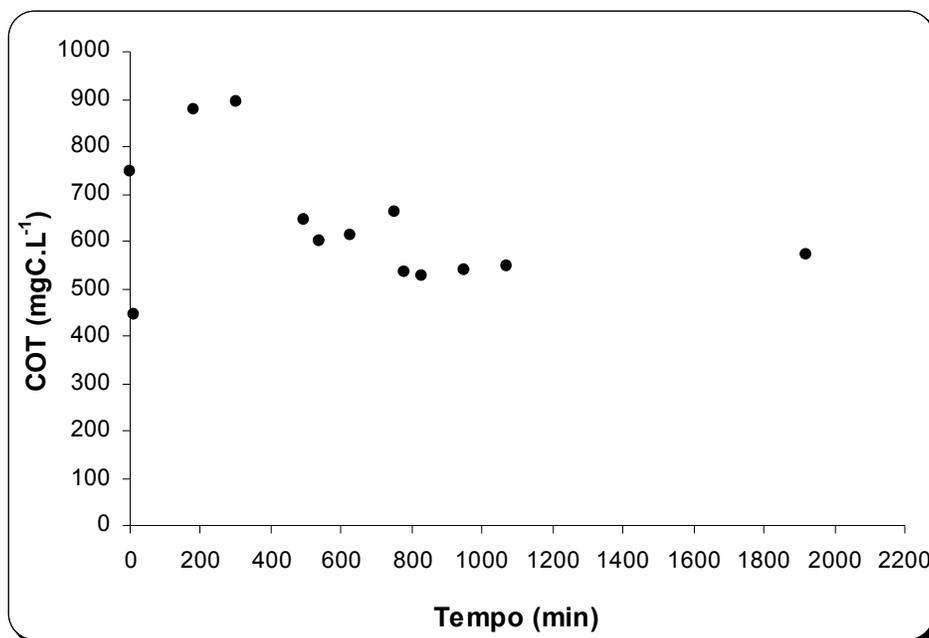


Figura 5.8 - Evolução de COT da solução (exp. 5) durante o tratamento do carvão ativado S23 pelo processo Fenton ( $[Fenol]_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ )

Neste experimento houve a adição total de 1,47 moles de peróxido de hidrogênio durante a etapa de oxidação (os tempos em que houve a adição de peróxido de hidrogênio no reator estão mostrados na Tabela 5.5). Essa quantidade de  $H_2O_2$  adicionada provocou a formação de muitas bolhas dentro do reator, prejudicando o funcionamento da bomba de circulação da solução à coluna de leito fixo de carvão ativado.

#### **Regeneração do CA S23 em leito fixo ( $m_{CA}$ : 6 g e $[C_{fenol}]$ : 0,1 g.L<sup>-1</sup>)**

Devido ao fato do experimento anterior ter mostrado um inconveniente com relação ao mau funcionamento da bomba de circulação devido à formação de bolhas no reator, foi testada uma condição com menor quantidade de peróxido de hidrogênio para oxidar o poluente. Assim, foram utilizados apenas 6g do carvão S23 com concentração de alimentação de fenol a 0,1 g.L<sup>-1</sup>.

Neste experimento a coluna foi preenchida com 3 camadas: a primeira camada com 12,7 g de partículas de vidro, a segunda camada com 6,0 g de carvão ativado S23 ( $1,0 \text{ mm} < \text{diâmetro} < 1,6 \text{ mm}$ ) e a terceira camada com 29,0 g de partículas de vidro. As partículas de vidro foram utilizadas como material inerte ao processo de adsorção e oxidação, com a finalidade de preencher totalmente a coluna de leito de carvão e distribuir o fluxo de líquido na seção transversal da coluna.

As curvas de ruptura antes e após o tratamento do carvão ativado pelo processo Fenton estão representadas na Figura 5.9.

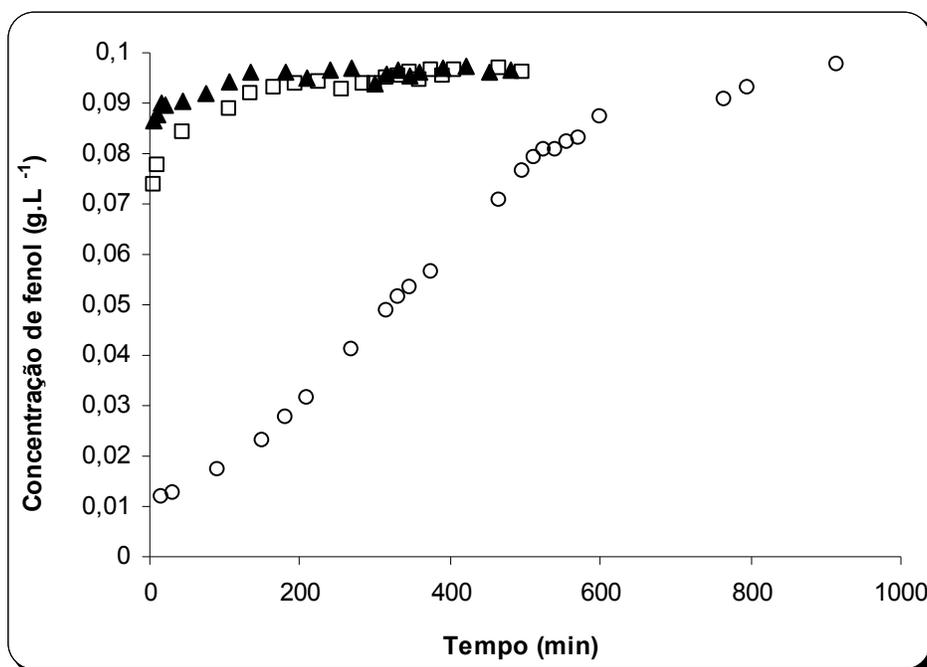


Figura 5.9 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado S23 do exp. 6 (processo de adsorção: alimentação de  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol e vazão de  $2,0 \text{ L.h}^{-1}$ ): carvão novo (○), após a primeira oxidação (□) e após a segunda oxidação (▲)

Durante o processo de dessorção-oxidação, foram obtidos os resultados em termos de COT, em  $\text{mgC.L}^{-1}$  (Tabela 5.6 e Figura 5.10) e de concentração de fenol em  $\text{g.L}^{-1}$  (Tabela 5.6).

Tabela 5.6 - Dessorção-degradação em termos de COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  e de fenol em  $\text{g.L}^{-1}$  presente na solução que circula pela coluna de carvão ativado, para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton (exp. 6)

Oxidação	Tempo (min)	COT ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )	Conc. Fenol ( $\text{g.L}^{-1}$ )
1ª oxidação	0	81	0,097
	10	306	--
	180	439	0,022
	300	353	0,026
	420	145	0,027
	1432	152	0,028
2ª oxidação	0	77	0,096
	10	121	--
	180	172	0,017
	300	236	0,022

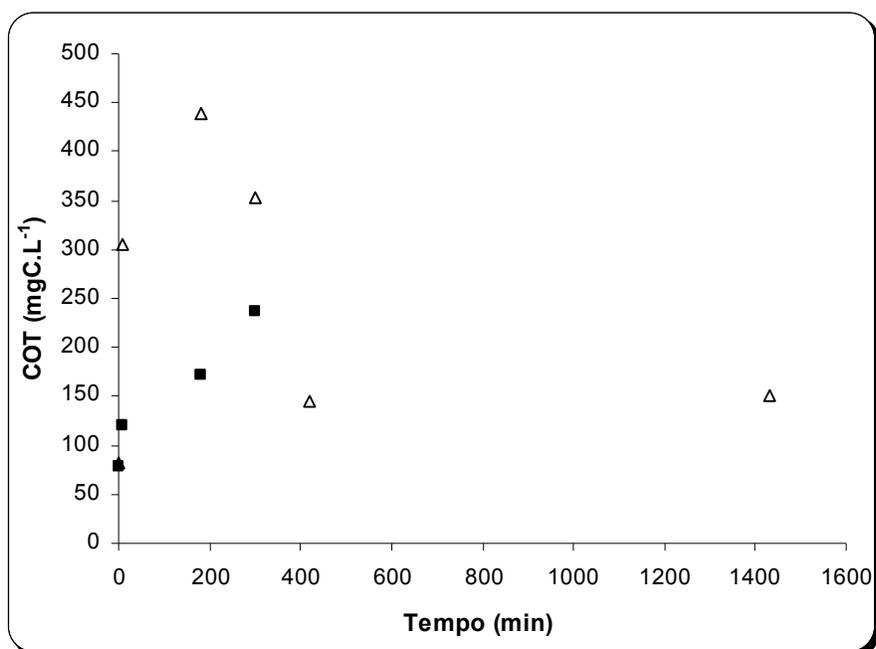


Figura 5.10 -COT do processo de dessorção-degradação (exp. 6) durante a primeira oxidação Fenton ( $\Delta$ ) e a segunda oxidação Fenton ( $\blacksquare$ ) ( $[\text{Fenol}]_0 = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$ )

Através da Eq. 5.1, obteve-se 0,190 g de fenol adsorvido/g de CA na primeira adsorção, 0,022 g de fenol/ g de CA na segunda e 0,015 g de fenol/ g de CA na terceira.

O volume dos poros do carvão ativado passou de 0,49 para 0,20 cm<sup>3</sup>/g e a superfície específica passou de 1180 para 492 m<sup>2</sup>/g.

**Regeneração do CA L27 em leito fixo ( $m_{CA}$ : 9,78 g e  $[C_{fenol}]$ : 0,1 g.L<sup>-1</sup>)**

A Figura 5.11 mostra as curvas de ruptura após cada ciclo de adsorção-reação de Fenton.

Os resultados de COT e de concentração de fenol estão mostrados na Tabela 5.7.

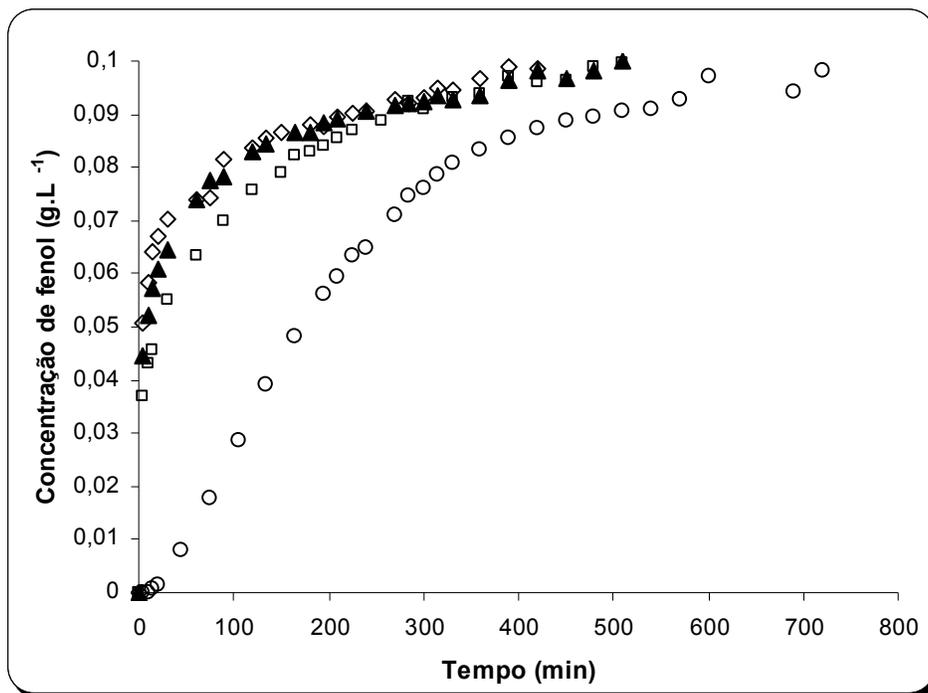


Figura 5.11 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 7 (processo de adsorção: alimentação de 0,1 g.L<sup>-1</sup> de fenol e vazão de 2,0 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○), após a primeira (□), após a segunda (▲) e após a terceira (◇) oxidação

Na primeira adsorção foi adsorvido 0,075 g de fenol/g de carvão ativado, 0,028 g de fenol/ g de CA na segunda adsorção (eficiência de adsorção de fenol de 38%), 0,022 g de fenol/ g de CA na terceira eficiência de 30%) e 0,022 g de fenol/ g de CA na quarta (eficiência de 30%).

Tabela 5.7 - Dessorção-degradação em termos de COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  e de fenol em  $\text{g.L}^{-1}$  presente na solução que circula pela coluna de carvão ativado, para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton (exp. 7)

Oxidação	Tempo (min)	COT ( $\text{mgC/L}$ )	Conc. Fenol ( $\text{g/L}$ )
1ª oxidação	0	89,59	0,093
	10	78,82	0
	180	126,53	0,023
	300	123,03	0
2ª oxidação	0	114,49	0,110
	10	82,85	0
	180	134,42	0,018
	300	129,57	0,016
3ª oxidação	0	100,58	0,102
	10	89,78	0
	180	137,91	0,015
	300	117,20	0,016

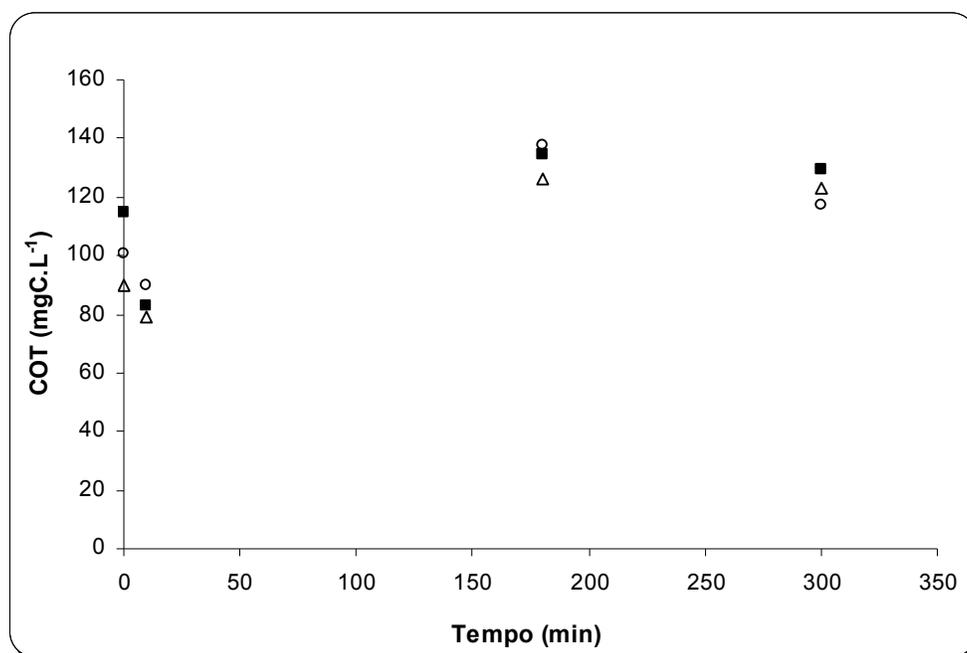


Figura 5.12 - COT do processo de dessorção-degradação (exp. 7) durante a primeira ( $\Delta$ ), segunda ( $\blacksquare$ ) e terceira ( $\circ$ ) oxidação de Fenton ( $[\text{Fenol}]_0 = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$ )

O volume dos poros do carvão ativado passou de 1,16 para 0,55 cm<sup>3</sup>/g de CA e a superfície específica passou de 1860 m<sup>2</sup>/g para 1124 m<sup>2</sup>/g.

**Regeneração do CA L27 em leito fixo ( $m_{CA}$ : 9,83 g e  $[C_{fenol}]$ : 1 g.L<sup>-1</sup>)**

As curvas de adsorção de fenol antes e após o tratamento pelo processo Fenton são apresentadas na Figura 5.13.

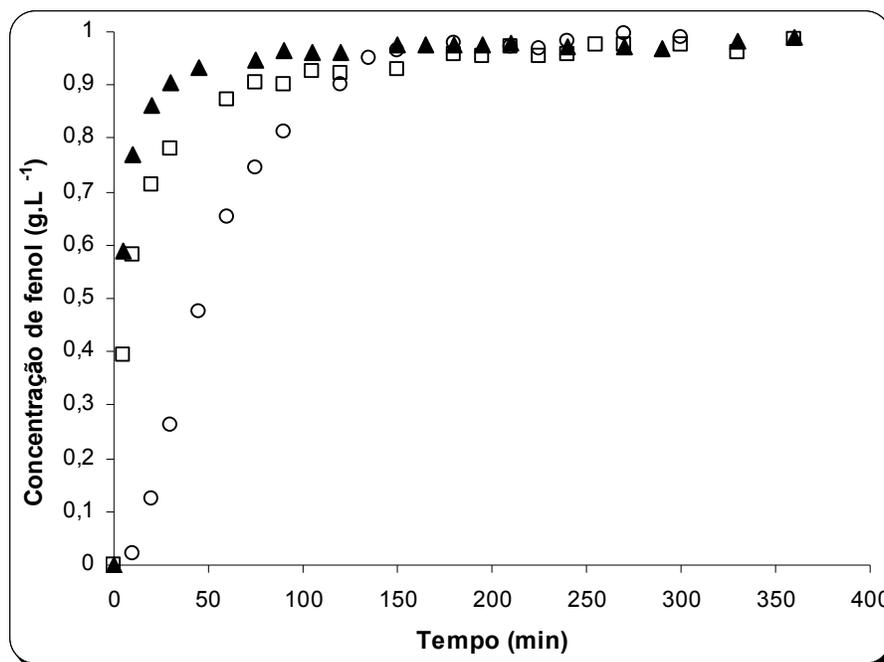


Figura 5.13 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 8 (processo de adsorção: alimentação de 1 g.L<sup>-1</sup> de fenol; vazão de 2,0 L.h<sup>-1</sup>): carvão novo (○), após a primeira (□) e após a segunda (▲) oxidação

0,204 g de fenol adsorvidos/g de CA na primeira adsorção, 0,096 g de fenol/g de CA na segunda e 0,064 g de fenol/g de CA na terceira, ou seja, a eficiência de adsorção de fenol pelo carvão ativado foi de 47% e 31%, respectivamente após o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton.

Após o segundo ciclo de tratamento do carvão ativado pelo processo Fenton, foi observada uma redução do volume dos poros do carvão ativado

de 1,16 para 0,22 cm<sup>3</sup>/g de CA, da superfície específica de 1860 para 533 m<sup>2</sup>/g e da massa de CA em 11%. A Tabela 5.8 apresenta os resultados de COT e de concentração de fenol.

Tabela 5.8 - Dessorção-degradação em termos de COT em mgC.L<sup>-1</sup> e de fenol em g.L<sup>-1</sup> presente na solução (exp. 8) que circula pela coluna de carvão ativado, para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton

Oxidação	Tempo (min)	COT (mgC/L)	Conc. Fenol (g/L)	Carac. amostras
1ª oxidação	0	830	0,900	incolor
	10	804	0,001	amarelo opaco
	180	991	0,002	amarelo opaco
	300	1102	0,002	amarelo opaco
2ª oxidação	0	871	0,944	incolor
	10	824	0	marrom opaco
	180	630	0	marrom opaco
	300	1219	0	Marrom/preto + precipitado preto

A Tabela 5.8 também mostra as características físicas (cor, opacidade, existência de precipitado) das amostras. Verifica-se que além das amostras apresentarem opacidade (observado também no Exp. 1 onde houve perda de massa de CA), foi observado a existência de precipitado preto em uma das amostras. Esta observação, juntamente com a detecção da perda de massa de CA, indica que o carvão ativado sofreu degradação durante a reação, o que poderia explicar o aumento do COT das amostras com o aumento do tempo de reação.

Esse fato provavelmente ocorreu pelo ataque do carvão ativado pelo excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema.

A representação gráfica de COT em função do tempo de reação é mostrada na Figura 5.14.

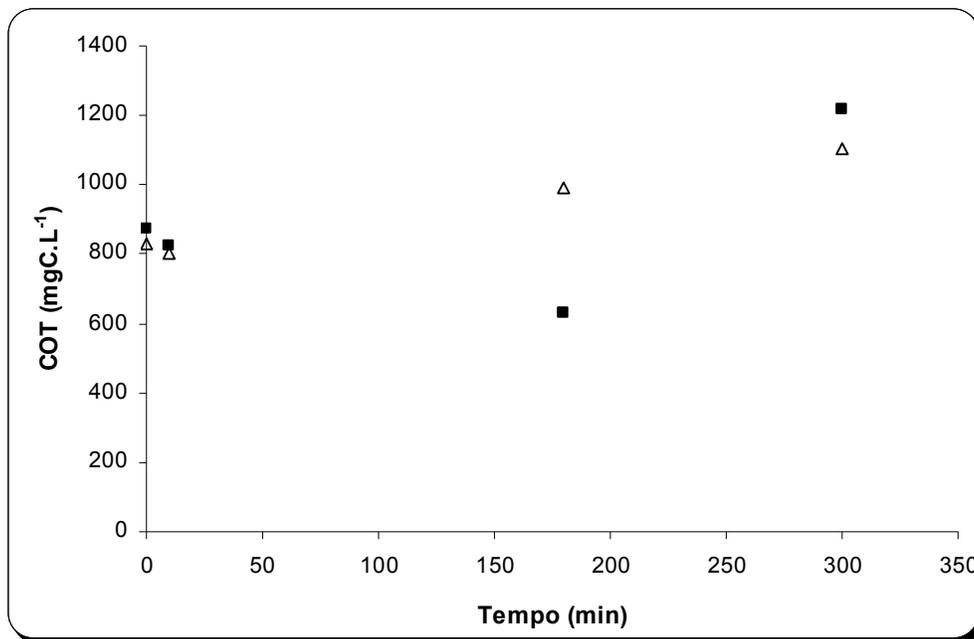


Figura 5.14 - Dessorção-degradação de COT da solução (exp. 8) durante a primeira (Δ) e a segunda (■) oxidação de Fenton ( $[Fenol]_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ )

### **Regeneração do CA L27 em leito fixo ( $m_{CA}: 8,4 \text{ g}$ e $[C_{feno}]_0: 1 \text{ g.L}^{-1}$ )**

As condições experimentais deste ensaio foram realizadas nas mesmas condições do experimento 10 para comparar os resultados com o processo de regeneração do carvão ativado pelo processo foto-Fenton (item 5.4). Devido à adição do reator fotoquímico ao sistema do experimento 10, o volume total da solução durante a etapa de oxidação passou para 2 L. Por este motivo, o experimento 9 foi realizado também no reator fotoquímico (ilustrado na Figura 4.3 do item 4.2.4) porém sem o acionamento da lâmpada ultravioleta.

A Figura 5.15 mostra as curvas de adsorção de fenol após tratamento pelo processo Fenton.

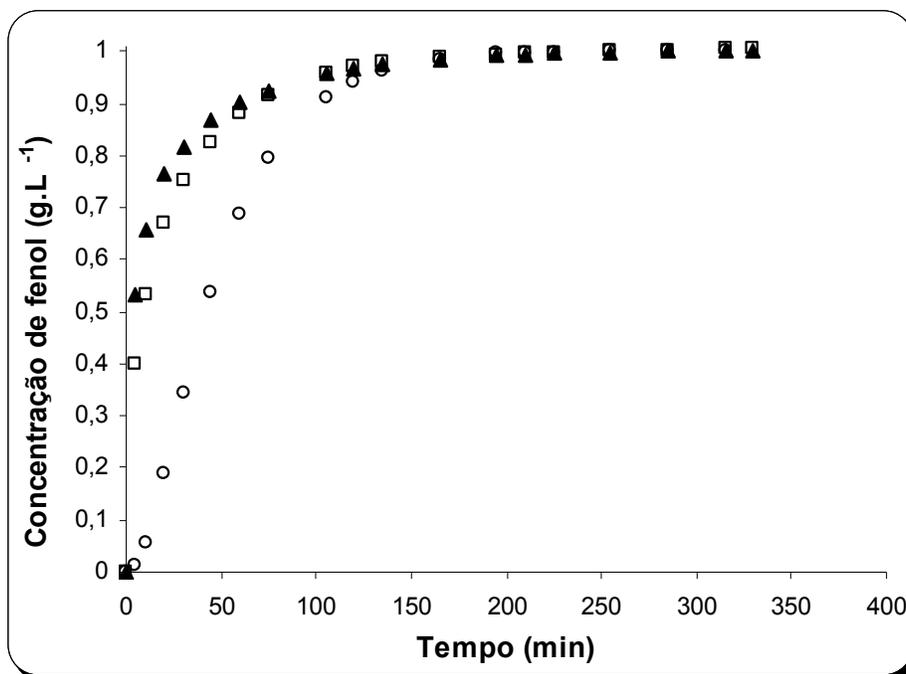


Figura 5.15 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo do carvão ativado L27 do exp. 9 (processo de adsorção: alimentação de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol; vazão de  $2,0 \text{ L.h}^{-1}$ ): carvão novo (○), após a primeira (□) e após a segunda (▲) oxidação de Fenton

Na primeira adsorção foram adsorvidos  $0,216 \text{ g}$  de fenol/g de CA,  $0,107 \text{ g}$  de fenol/g de CA na segunda adsorção e  $0,087 \text{ g}$  de fenol/g de CA na terceira, obtendo-se uma eficiência de adsorção de fenol de 49% e 40%, respectivamente após o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton.

A análise do carvão ativado após o tratamento pelo processo Fenton revelou que a superfície específica passou de  $1860 \text{ m}^2/\text{g}$  para  $962 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Os resultados em termos de COT, em  $\text{mgC.L}^{-1}$  estão apresentados na Tabela 5.9 e na Figura 5.16.

Tabela 5.9 - COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  do processo de dessorção-degradação (exp. 9) para o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo Fenton

Oxidação	Tempo (min)	COT ( $\text{mgC.L}^{-1}$ )
1ª oxidação	0	716
	10	786
	60	714
	180	569
	300	544
2ª oxidação	0	761
	10	833
	60	684
	180	606
	300	599

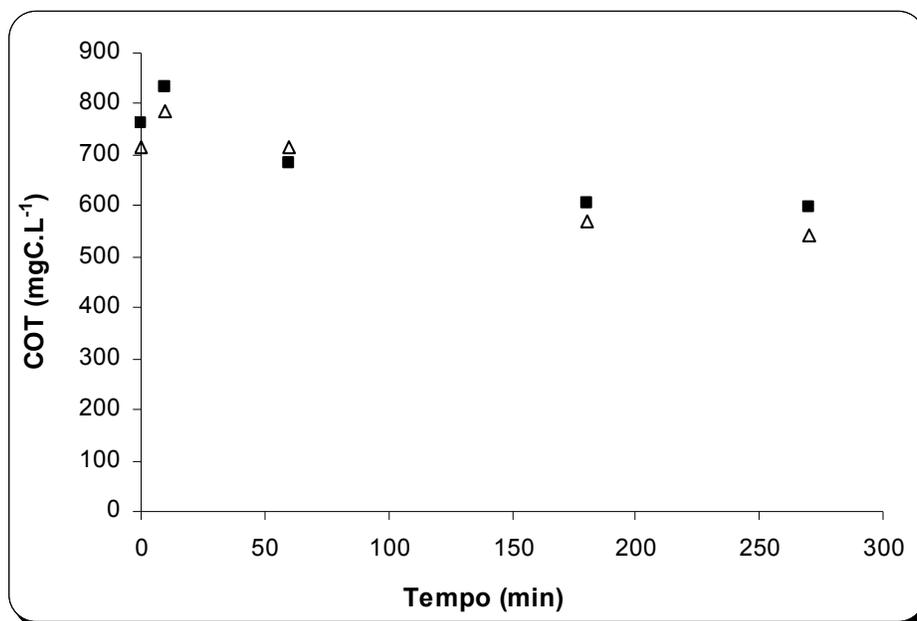


Figura 5.16 - COT do processo de dessorção-degradação (exp. 9) após a primeira ( $\Delta$ ) e a segunda ( $\blacksquare$ ) oxidação de Fenton ( $[\text{Fenol}]_0 = 1 \text{ g.L}^{-1}$ )

## 5.5 APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA A REGENERAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os experimentos de degradação de fenol pelo processo Fenton mostraram que em uma hora atingiu-se a máxima remoção de COT e a partir desse tempo o valor de COT permaneceu constante até o término da reação, lembrando que a quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada foi maior que a estequiométrica. Essa inibição da reação pode ser explicada em parte pela formação de produtos intermediários que formam complexos com os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , como explicado no item 2.8.2.

As condições experimentais e os resultados da eficiência de regeneração do CA L27, assim como a redução da área superficial BET do carvão ativado após o último ciclo adsorção/oxidação estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Eficiência de regeneração do carvão ativado L27 após tratamento pelo processo foto-Fenton (sistema de adsorção em leito fixo)

Exp.	$m_{\text{CA}}$ (g)	Pot. (W)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol/L)	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mol)	Eficiência de regeneração (%)		Fenol adsorvido por massa de CA (g fenol/g CA)			Redução de $S_{\text{BET}}$ (%)
					1º ciclo	2º ciclo	1ª ads.	2ª ads.	3ª ads.	
10	8,59	80	2	0,62	69,1	57,1	0,187	0,129	0,107	49,0
11 <sup>r</sup>	8,37	80	2	0,62	65,4	55,8	0,206	0,135	0,115	48,8
12 <sup>*</sup>	8,65	125	2	0,69	67,8	57,7	0,202	0,137	0,117	51,7

$t_{\text{reação}} = 5 \text{ h}$ ;  $V_{\text{solução}} = 2 \text{ L}$ ; Alimentação de fenol = 1,0 g/L;  $Q_{\text{recirculação}} = 2 \text{ L/h}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  adicionado em quatro partes iguais

<sup>r</sup> repetição do exp. 10

<sup>\*</sup>  $t_{\text{reação, 1º ciclo}} = 5 \text{ h}$  e  $t_{\text{reação, 2º ciclo}} = 7 \text{ h}$

O efeito da adição da radiação UV no sistema foi investigado a partir da comparação entre o resultado do exp. 9 (Tabela 5.4) e o do exp. 10 (Tabela 5.10).

### **Regeneração do CA L27 pelo processo foto-Fenton (80 W)**

Na primeira adsorção foram adsorvidos 0,187 g de fenol/g de CA. Após o primeiro tratamento do carvão com o processo foto-Fenton, a quantidade de fenol adsorvida foi de 0,129 g/g de CA (redução da eficiência de adsorção do carvão ativado para 69% em relação à primeira adsorção) e após o segundo tratamento, 0,107 g de fenol/g de CA na terceira adsorção (redução da eficiência de adsorção do carvão ativado para 57% em relação à primeira adsorção). Enquanto que para o processo Fenton, a eficiência de adsorção do carvão ativado diminuiu para 49% e 40%, respectivamente após o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado.

Durante o processo de oxidação, foi obtido 98% de mineralização da solução após 4,5 horas de reação para o processo foto-Fenton (Tabela 5.11), enquanto que somente 25% para o processo Fenton (Figura 5.17).

Tabela 5.11 - COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  do processo de dessorção-degradação (exp. 10) durante o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton

Oxidação	Tempo (min)	COT (mgC/L)
1ª oxidação	0	719
	10	829
	60	654
	180	42
	270	12
2ª oxidação	0	762
	10	734
	60	693
	180	21
	270	12

A Figura 5.17 mostra a comparação entre as curvas de adsorção de fenol após tratamento pelos processos Fenton e foto-Fenton.

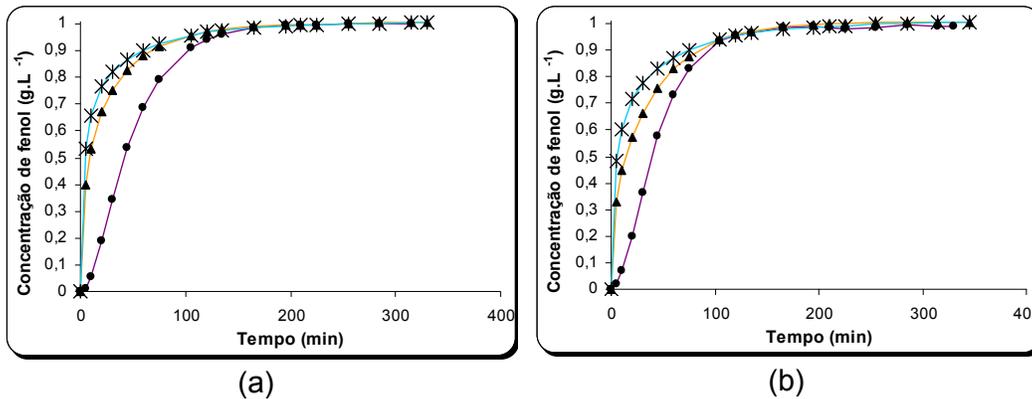


Figura 5.17 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 (processo de adsorção: alimentação de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  de fenol e vazão de  $2,0 \text{ L.h}^{-1}$ ) após tratamento por (a) Fenton (exp. 9) e (b) foto-Fenton (exp. 10): carvão novo ( $\bullet$ ), após a primeira oxidação ( $\blacktriangle$ ) e após a segunda oxidação ( $\ast$ )

Foi verificado, portanto, que a adição de radiação ultravioleta (80 W) no sistema aumentou a eficiência de regeneração do carvão ativado L27 em 17%. É possível que o aumento da mineralização possa ter contribuído em parte para um aumento na dessorção de fenol ou de intermediários da oxidação de fenol. Porém, não foi obtida uma melhora na regeneração proporcionalmente ao aumento da eficiência de mineralização, o que poderia ser explicado pela limitação do processo pela condensação de compostos poliméricos derivados do fenol (como será observado no item 6.5) que se formam no interior dos poros do carvão e que dificilmente conseguem ser dessorvidos, entupindo seus poros.

### Regeneração do CA L27 pelo processo foto-Fenton (80 W) repetição do exp. 10

Este experimento corresponde a um ensaio nas mesmas condições do exp. 10.

Na primeira adsorção a quantidade de fenol adsorvida foi  $0,206 \text{ g/g}$  de CA. Na segunda adsorção, ou seja, após o primeiro tratamento do carvão, foi obtida uma adsorção de  $0,135 \text{ g}$  de fenol/g de CA (redução da eficiência de

adsorção do carvão ativado para 65% em relação à primeira adsorção) e na terceira adsorção (após o segundo tratamento do carvão), 0,115 g de fenol/g de CA foi adsorvido (redução da eficiência de adsorção do carvão ativado para 56% em relação à primeira adsorção).

Durante o processo de oxidação, foi obtido 97% de mineralização da solução após 4,5 horas de reação para o processo foto-Fenton (Tabela 5.12).

Tabela 5.12 - COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  do processo de dessorção-degradação (exp. 11) durante o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton

Oxidação	Tempo (min)	COT (mgC/L)
1ª oxidação	0	715
	10	753
	60	716
	180	115
	270	28
2ª oxidação	0	727
	10	776
	60	729
	180	84
	270	22

A Figura 5.18 mostra as curvas de adsorção de fenol antes e após os tratamentos pelo processo foto-Fenton.

A análise do carvão ativado após o tratamento pelo processo foto-Fenton revelou que a superfície específica passou de  $1860 \text{ m}^2/\text{g}$  de CA para  $949 \text{ m}^2/\text{g}$  de CA.

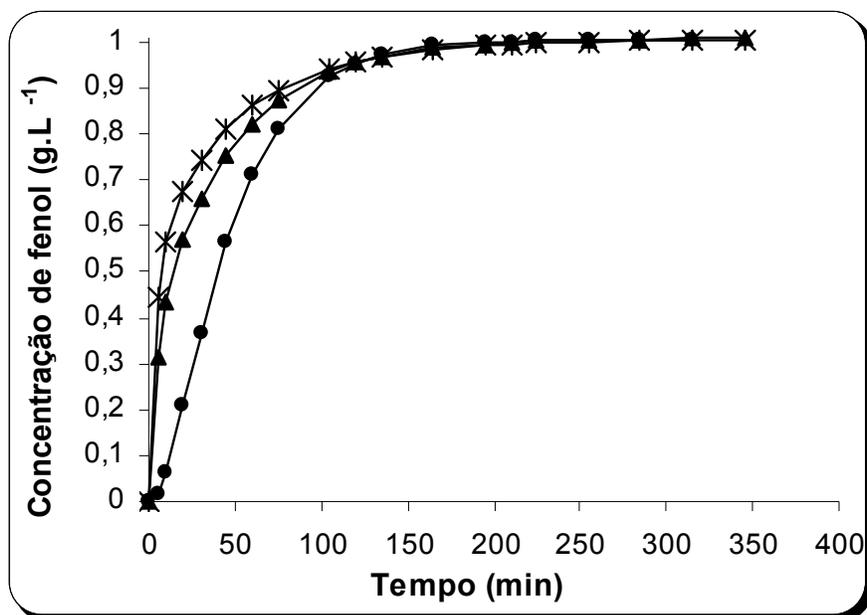


Figura 5.18 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 11 (repetição do exp.10): carvão novo (●), após a primeira oxidação (▲) e após a segunda oxidação (\*)

Comparando-se os experimentos 10 e 11 (cujas condições experimentais são as mesmas) com relação à quantidade adsorvida de fenol por massa de CA em cada adsorção, verifica-se que os valores são próximos. Assim, seria possível considerar a mesma precisão para os resultados dos demais experimentos. Não foi possível a realização de repetições dos experimentos, pois seria necessário um tempo longo, já que cada experimento (3 ciclos consecutivos de adsorção-oxidação-regeneração) demanda em média 2 semanas.

### **Regeneração do CA L27 pelo processo foto-Fenton (125 W)**

Para o exp. 12, na primeira adsorção foram adsorvidos 0,202 g de fenol/g de CA. 0,137 g de fenol foram adsorvidos/g de CA na segunda adsorção (redução da eficiência de adsorção do carvão ativado para 68% em relação à primeira adsorção) e 0,117 g de fenol/g de CA na terceira adsorção (redução da eficiência de adsorção do carvão ativado para 58% em relação à

primeira adsorção), respectivamente após o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton.

Durante o processo de oxidação, foi obtido 97% de mineralização da solução após 4,5 horas de reação para o processo foto-Fenton utilizando uma lâmpada de 125W (Tabela 5.13).

Tabela 5.13 - COT em  $\text{mgC.L}^{-1}$  do processo de dessorção-degradação (exp. 12) durante o primeiro e o segundo tratamentos do carvão ativado pelo processo foto-Fenton

Oxidação	Tempo (min)	COT (mgC/L)
1ª oxidação	0	735
	10	765
	60	679
	180	24
	270	11
2ª oxidação	0	715
	10	685
	60	589
	180	65
	300	16
	420	18

A Figura 5.19 mostra as curvas de adsorção de fenol antes e após os tratamentos pelo processo foto-Fenton.

Após o segundo ciclo de tratamento do carvão pelo processo foto-Fenton, a superfície específica passou de 1860 para 899  $\text{m}^2/\text{g}$ .

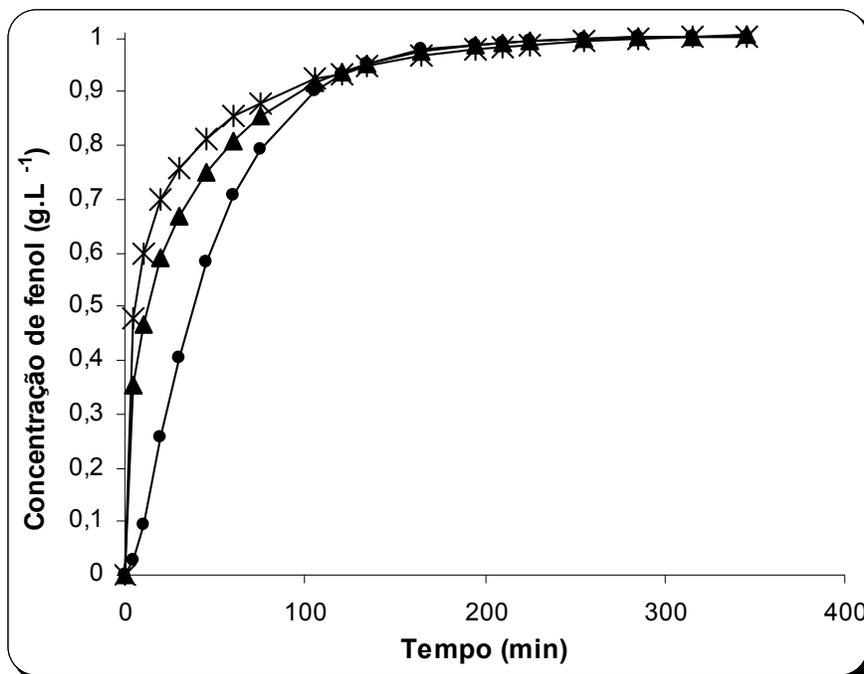


Figura 5.19 - Curvas de adsorção de fenol em coluna de leito fixo de carvão ativado L27 do exp. 12: carvão novo (•), após a primeira oxidação (▲) e após a segunda oxidação (\*)

Comparando-se os resultados obtidos para os experimentos 11 (lâmpada de 80 W, 5 horas de reação e 0,62 mol de  $H_2O_2$ ) e 12 (lâmpada de 125 W, 7 horas de reação no segundo ciclo e 0,69 mol de  $H_2O_2$  correspondendo a 12% de  $H_2O_2$  a mais que no exp. 11), verifica-se que o aumento da potência da lâmpada e da quantidade de  $H_2O_2$  não provocou aumento significativo na eficiência de reabsorção de fenol. Poder-se-ia dizer que o sistema já se apresenta saturado de potência e de reagentes de Fenton, e que o possível fator limitante do sistema seria o processo difusivo dos compostos nos poros do carvão.

## 6 ANÁLISE DO CARVÃO ATIVADO APÓS O TRATAMENTO PELO PROCESSO FENTON

Após o último ciclo adsorção-oxidação pelo processo Fenton para a regeneração do carvão ativado, este foi conduzido às seguintes análises:

- 1) Análise de distribuição de tamanho de poros;
- 2) Termogravimetria;
- 3) MEV (microscopia eletrônica de varredura) / EDX (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X);
- 4) Análise ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado) e
- 5) Pirólise acoplada a GC/MS.

### 6.1 ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

O cálculo da distribuição de tamanho de poros foi realizado para os seguintes experimentos (do item 5.3):

Tabela 6.1 - Eficiência de regeneração dos carvões ativos L27 e S23 após tratamento pelo processo Fenton (adsorção contínua)

Exp	CA	m <sub>CA</sub> (g)	Alim. fenol (g/L)	[Fe <sup>2+</sup> ] (mmol/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol)	Eficiência de regeneração (%)			Redução de S <sub>BET</sub> (%)
						1º ciclo	2º ciclo	3º ciclo	
5	S23	19,0	1,0	40	1,47	26,0	-	-	50,8
6	S23	6,0	0,1	20 <sup>a</sup> -40 <sup>b</sup>	0,25 <sup>a</sup> -0,35 <sup>b</sup>	11,8	7,8	-	60,0
7	L27	9,78	0,1	20	0,25	37,7	29,5	29,9	39,6
8	L27	9,83	1,0	20	0,74 <sup>c</sup>	47,3	31,2	-	71,3

t<sub>reação</sub> = 5 h, V<sub>solução</sub> = 0,5L, Q<sub>recirculação</sub> = 6 L/h se não mencionado

<sup>a</sup> 1º ciclo (t<sub>reação</sub> = 24 h, Q<sub>recirculação</sub> = 2 L/h); <sup>b</sup> 2º ciclo (Q<sub>recirculação</sub> = 2 L/h); <sup>c</sup> adicionado em quatro partes iguais

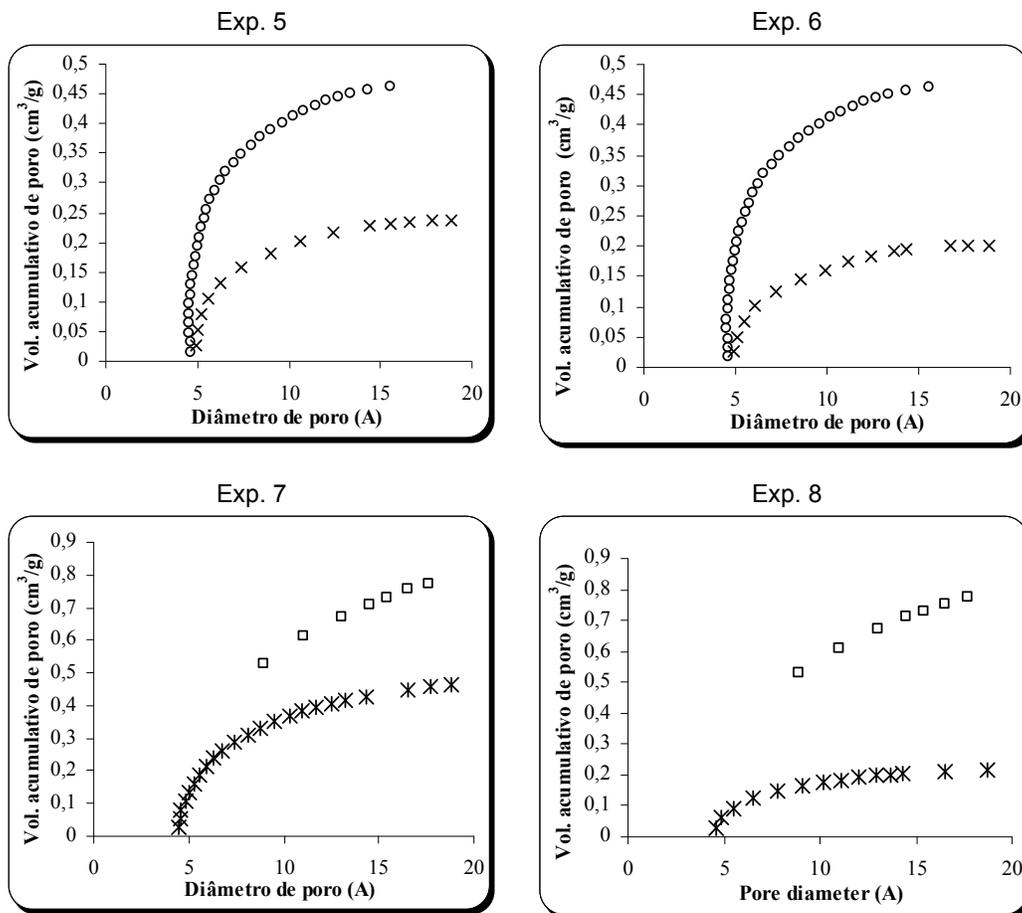


Figura 6.1 - Gráficos de volume acumulativo de poro em função do diâmetro de poro (método Horvath e Kawazoe) para os Exp. 5 e 6 (O: volume acumulativo de poro do carvão ativado S23 virgem; X: volume acumulativo de poro do carvão ativado S23 após o último ciclo adsorção-oxidação) e para os Exp. 7 e 8 (□: volume acumulativo de poro do carvão ativado L27 virgem; \*: volume acumulativo de poro do carvão ativado L27 após o último ciclo adsorção-oxidação)

Com relação ao carvão S23, verificou-se no exp. 5 (alimentação de fenol:  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) uma diminuição do volume acumulativo de poros de 49% após o tratamento pelo processo Fenton, e no exp. 6 (alimentação de fenol:  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) uma redução do volume acumulativo de poros de 56%.

Com relação ao carvão L27, o exp. 7 (alimentação de fenol:  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) apresentou uma diminuição do volume acumulativo de poros de 40% após o tratamento oxidativo, enquanto que o exp. 8 (alimentação de fenol:  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) resultou numa redução do volume acumulativo de poros de 72%. Foi verificado nos experimentos com o carvão L27 que no exp. 8 houve uma maior redução do volume acumulativo de poros, provavelmente devido à degradação do carvão ativado pelo excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provocando a perda da

massa de adsorvente. Outra possível explicação estaria baseada no fato de ter ocorrido uma maior adsorção de fenol por grama de carvão ativado no exp. 8 (maior alimentação de fenol) do que no exp. 7, havendo mais chance de ocorrer uma condensação dos produtos de degradação, bloqueando os microporos do carvão ativado (como explicado no exp. 4 do item 5.2).

O volume de poros foi obtido pela aplicação dos métodos Barrett-Joyner-Halena (BJH) para os mesoporos e Horvath-Kawazoe (HK) para os microporos (corresponde ao domínio de  $p/p_0 < 0,15-0,20$ ), nas isotermas de adsorção de nitrogênio (método descrito no item 2.1.1).

O volume poroso total ( $V_{p,T}$ ), que corresponde ao volume “single point” a  $p/p_0=0,98$ , seria a soma do volume obtido por BJH ( $V_{p,BJH}$ ) com o volume obtido por HK ( $V_{p,HK}$ ).

Para os carvões ativados da Tabela 6.1, foram obtidos os seguintes resultados com relação ao volume de poros (Tabela 6.2).

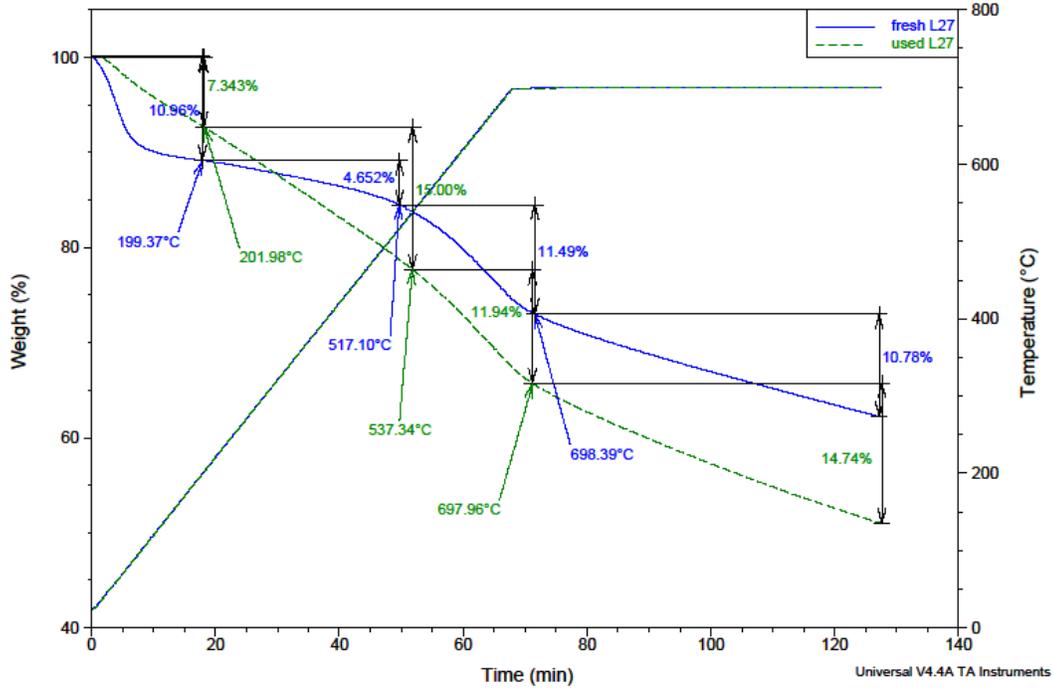
Tabela 6.2 - Volume de poros dos CAs após os tratamentos de regeneração pelo processo Fenton

Exp	CA	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)		
		Mesoporos	Microporos	Total
5	S23	0,008029	0,237263	0,245292
6	S23	0,000204	0,201893	0,202097
7	L27	0,134401	0,463995	0,598396
8	L27	0,040388	0,216856	0,257244

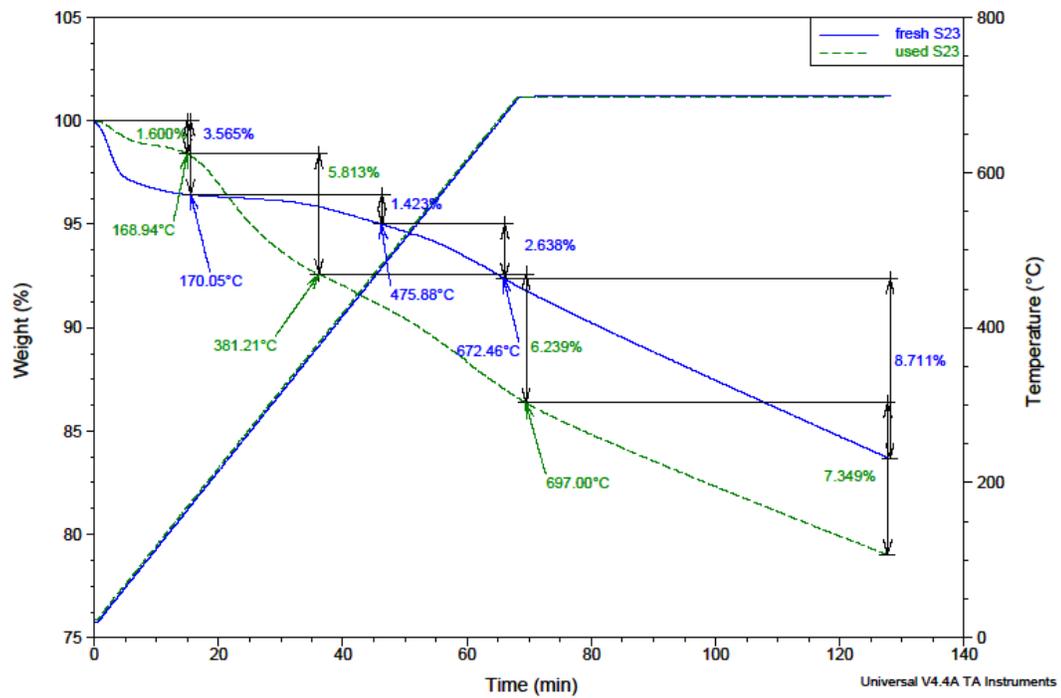
## 6.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Essa análise foi aplicada para os carvões ativados dos exps. 2 (L27) e 4 (S23) do item 5.2.

Através do termograma foi possível calcular a perda de água até 100°C.



(a)



(b)

Figura 6.2 - Termogramas de (a) L27 novo/usado e (b) S23 novo/usado (condições do exp. 2 e 4, respectivamente).

Verifica-se o depósito de compostos de baixa volatilidade através da comparação entre a análise TG do carvão ativado novo e usado: a perda de massa entre 200 e 700°C aumentou de 16% para 27% para o L27 (exp. 2) e de 4% para 12% para o S23 (exp. 4). Os correspondentes termogramas estão apresentados na Figura 6.2.

O teor de cinzas seria o correspondente à diferença entre a massa total e a massa perdida.

Este tópico será posteriormente investigado no item 6.5 sobre pirólise-CG/MS dos carvões.

Tabela 6.3 - Perdas de massa em % dos carvões ativados novos e depois do tratamento, obtidas através da análise termogravimétrica

CA	Perda de água (%)	Perda de orgânicos (%)	Teor de cinzas (%)
L27 novo	11,0	26,9	62,1
L27 após Fenton	7,3	41,7	51,0
S23 novo	3,6	12,8	83,7
S23 após Fenton	1,6	19,4	79,0

### 6.3 ANÁLISE MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA) / EDX (ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X)

A análise foi realizada em vários sítios da superfície do grão de carvão ativado S23 do exp. 6 do item 5.3. Os resultados, mostrados nas Figuras A.1 a A.6 do Apêndice A, indicaram a detecção de íons de ferro (provenientes do reagente de Fenton) na superfície das amostras.

Para verificar se o ferro foi adsorvido pelo carvão ativado durante a etapa de oxidação pelo processo Fenton, foi realizada a análise MEV/EDX da superfície do grão de carvão cortado ao meio, a fim de verificar se havia ferro no interior do mesmo. Os resultados são mostrados nas Figuras A.7 a A.9 do

Apêndice A. Os resultados indicaram que não havia ferro no interior do carvão, eliminando a possibilidade de adsorção de ferro pelo carvão ativado.

#### **6.4 ANÁLISE ICP-AES (ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO)**

Nesta análise a amostra de carvão ativado S23 do exp. 6 foi transformada em pó e sofreu lixiviação ácida.

Foi quantificada a presença de ferro na amostra em  $7,3 \cdot 10^{-3}$  g/g CA S23, sendo essa quantidade de ferro presente basicamente na superfície do grão de carvão (fato mostrado nas análises de MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio).

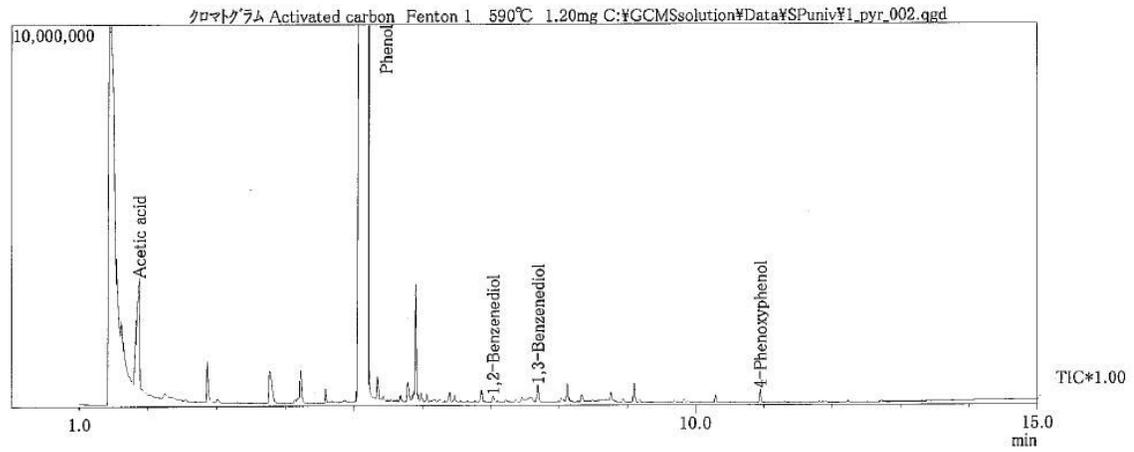
#### **6.5 PIRÓLISE – CG/MS**

A análise foi realizada para os CAs do exp. 9 de regeneração pelo processo Fenton (item 5.3) e dos exps. 10 e 11 de regeneração pelo processo foto-Fenton (item 5.4). Após a última readsorção de fenol do último ciclo de regeneração, o carvão ativado foi seco em estufa a 60°C e foi levado para a análise de pirólise-CG/MS.

A análise identificou a 590°C os principais compostos adsorvidos no CA L27 durante os ciclos de adsorção contínua–oxidação de Fenton em batelada. Foi encontrada uma grande quantidade de fenol (já que a análise foi realizada após a última etapa de adsorção contínua). Também foram identificados intermediários da oxidação (hidroquinona, resorcinol e ácido acético) e dímeros fenólicos (Figuras 6.3, 6.4 e 6.5).

A análise EGA-MS (*Evolved Gas Analysis* ou Análise de gás desprendido) é uma técnica na qual a natureza e/ou a quantidade dos produtos voláteis desprendidos por uma substância é medida em função da

temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.



ピーク#	保持時間	ピーク開始	ピーク終了	面積	面積%	高さ	高さ%	化合物
1	1.876	1.793	1.893	8460398	3.05	2759057	6.74	Acetic acid
2	5.197	5.023	5.230	267788960	96.45	37249527	90.95	Phenol
3	7.033	7.010	7.070	247752	0.09	161999	0.40	1,2-Benzenediol
4	7.683	7.653	7.720	640553	0.23	436142	1.06	1,3-Benzenediol
5	10.948	10.917	10.983	520949	0.19	350223	0.86	4-Phenoxyphenol
				277658612	100.00	40956948	100.00	

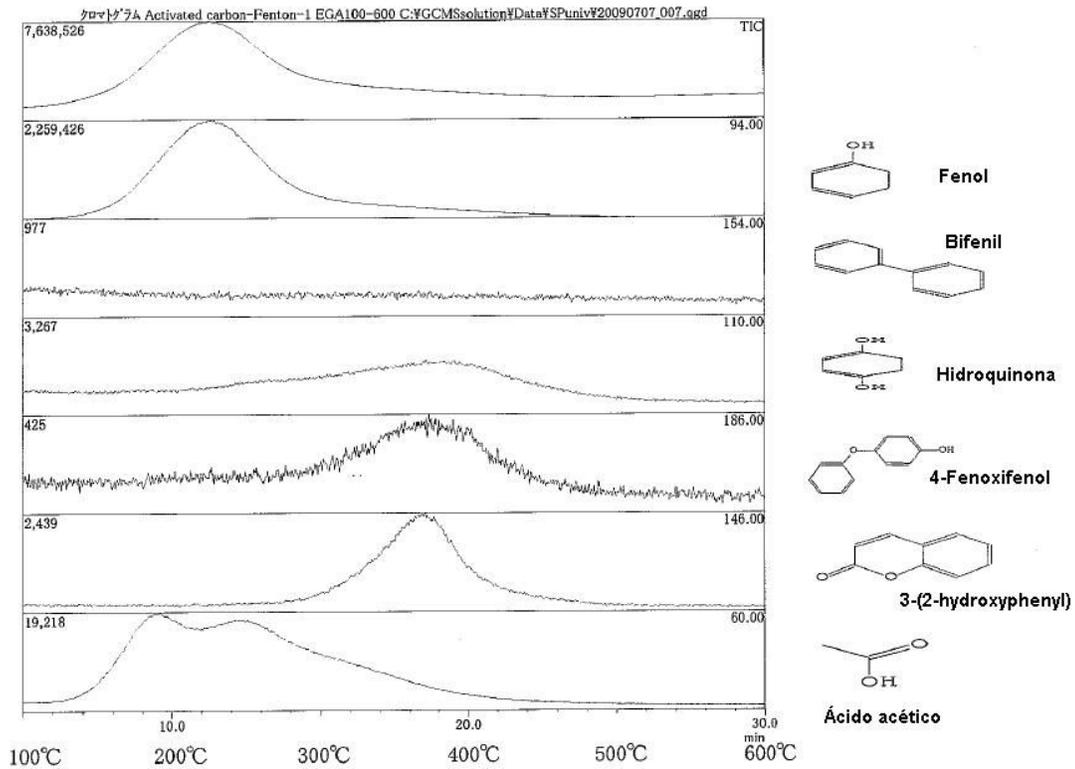
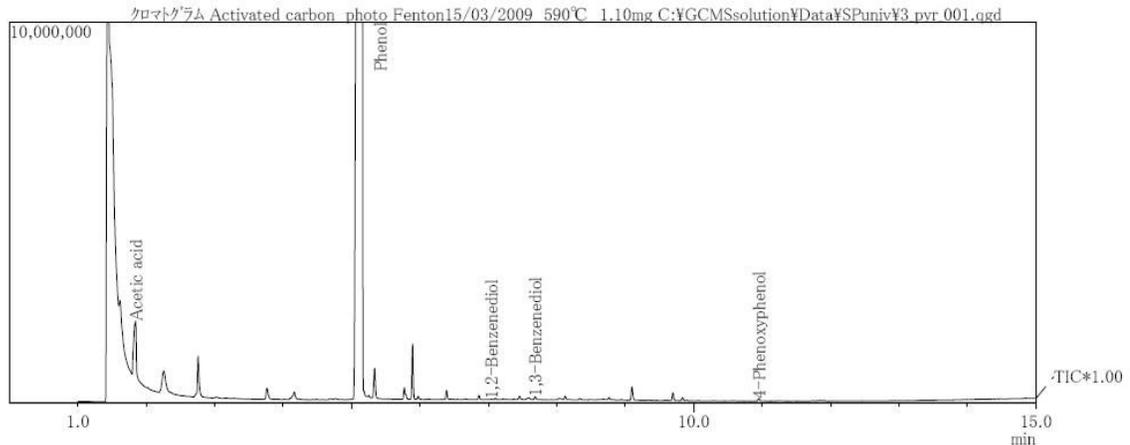


Figura 6.3 - Pirograma do CA L27 contaminado (exp. 9) e os compostos analisados por EGA

A análise indicou que o ácido acético é liberado de 150 a 350°C e deve resultar principalmente das funções de superfície ácidas do carvão. O fenol também é removido a temperaturas relativamente altas (entre 150 e 300°C).



ピーク#	保持時間	ピーク開始	ピーク終了	面積	面積%	高さ	高さ%	化合物
1	1.844	1.790	1.870	3631511	2.33	1435262	4.31	Acetic acid
2	5.146	5.020	5.187	152142387	97.53	31675189	95.23	Phenol
3	7.041	7.013	7.073	10310	0.01	7844	0.02	1,2-Benzenediol
4	7.681	7.637	7.733	119107	0.08	77239	0.23	1,3-Benzenediol
5	10.949	10.923	10.977	99325	0.06	67271	0.20	4-Phenoxyphenol
				156002640	100.00	33262805	100.00	

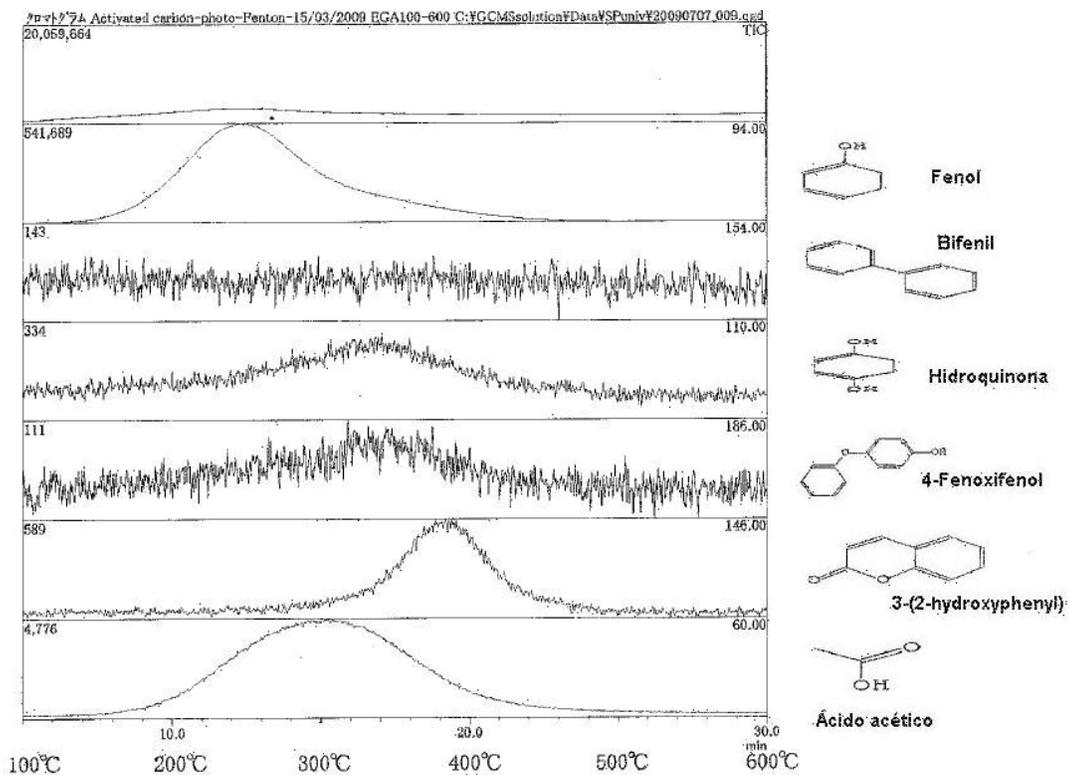
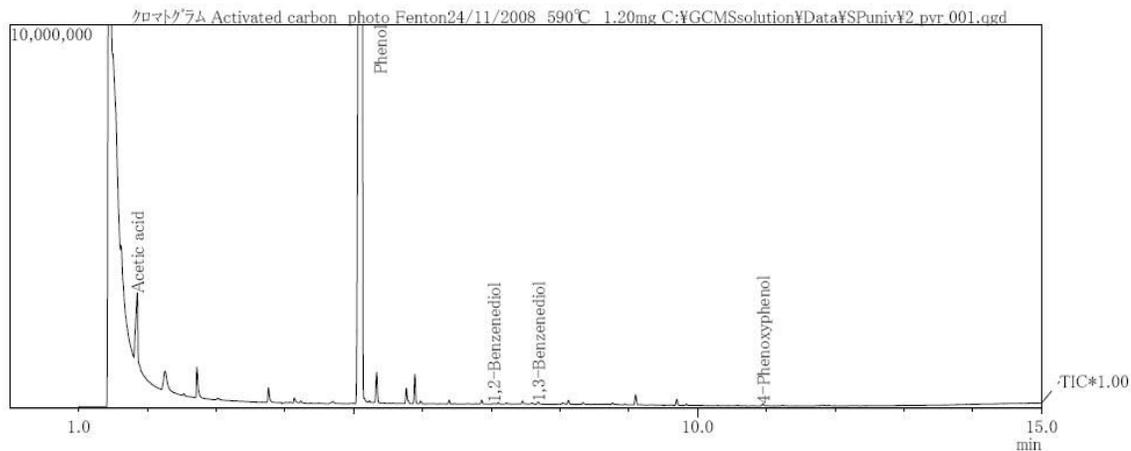


Figura 6.4 - Pirograma do CA L27 contaminado (exp. 10) e os compostos analisados por EGA



ピーク#	保持時間	ピーク開始	ピーク終了	面積	面積%	高さ	高さ%	化合物
1	1.852	1.800	1.877	3670101	3.78	1800142	6.32	Acetic acid
2	5.115	5.017	5.147	93211275	96.04	26584051	93.26	Phenol
3	7.035	7.010	7.060	18128	0.02	13088	0.05	1,2-Benzenediol
4	7.681	7.657	7.710	71192	0.07	52494	0.18	1,3-Benzenediol
5	10.948	10.920	10.977	81217	0.08	54267	0.19	4-Phenoxyphenol
				97051913	100.00	28504042	100.00	

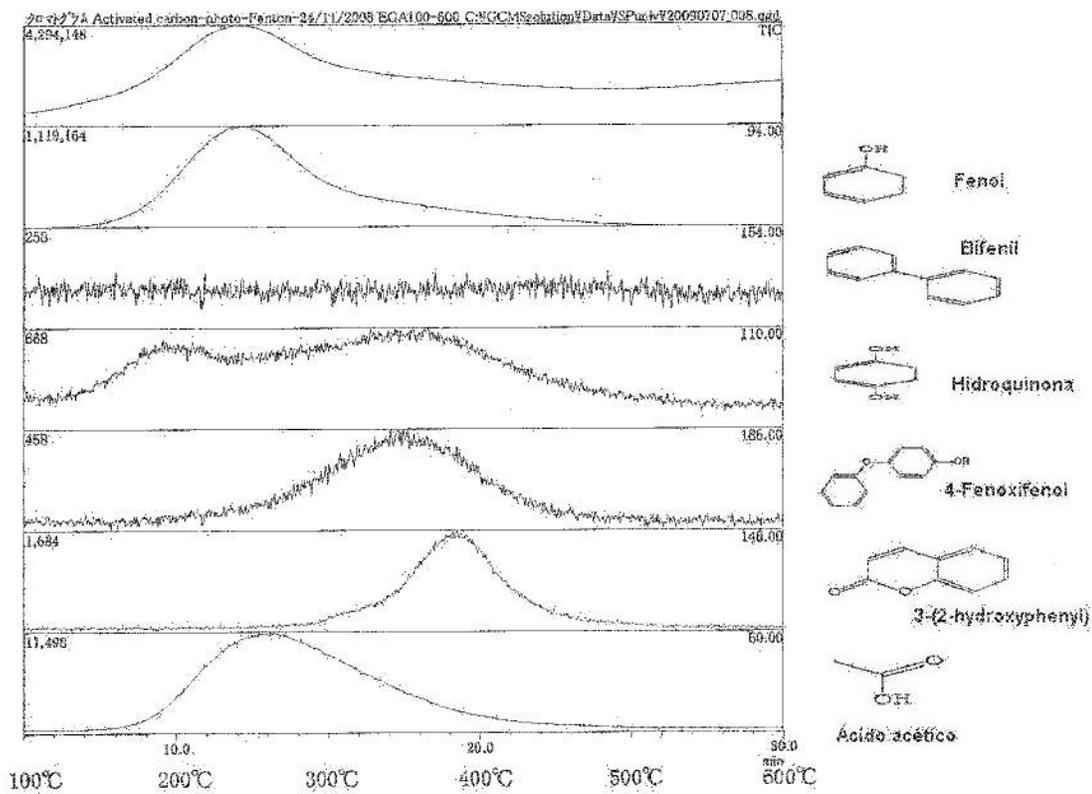


Figura 6.5 - Pirograma do CA L27 contaminado (exp. 11) e os compostos analisados por EGA

Fenol parece interagir com o CA através de um mecanismo de quimiossorção baseado na ligação entre fenol e grupos da superfície que contém oxigênio, o que leva à formação de polímeros derivados de fenol por um mecanismo de acoplamento oxidativo. Como citado anteriormente, este mecanismo poderia ser um dos responsáveis pelo bloqueamento dos poros (SANTIAGO et al., 2005; ZEID et al., 1995). Este seria o principal motivo de não se ter verificado um aumento tão significativo da eficiência de regeneração do carvão ativado em relação aos tratamentos de Fenton e foto-Fenton.

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais apresentados demonstram que os processos Fenton e foto-Fenton são aplicáveis para a regeneração de carvões ativados contaminados com fenol.

Com relação ao tratamento de Fenton, uma maior recuperação da capacidade de adsorção de fenol foi obtida para o CA meso e microporoso (L27) do que para o CA microporoso (S23), tanto no sistema de batelada (CA contaminado imerso na solução de Fenton) quanto no sistema de adsorção contínua (circulação dos reagentes de Fenton através da coluna de leito fixo de CA). Esse fato pode ser explicado pela diminuição significativa da área específica do CA S23 após as etapas de oxidação.

Os resultados também mostraram que a melhor condição dos reagentes de Fenton sem CA (a que conduz à maior eficiência de mineralização) não corresponde à melhor condição para a regeneração do CA. Uma maior quantidade de peróxido de hidrogênio (0,5 mol) contribui para a modificação das propriedades químicas da superfície dos CAs e para a perda de sua massa. Os resultados dos testes em branco confirmam que as condições do processo Fenton com a maior quantidade de peróxido de hidrogênio oxidou o carvão ativado, mudando sua superfície ativa e seu tamanho de poros, provocando a diminuição da eficiência do carvão ativado após sucessivas regenerações.

No caso do sistema em batelada, a eficiência de re-adsorção de fenol permaneceu praticamente constante a 50% por pelo menos 4 ciclos consecutivos de adsorção-oxidação para o carvão ativado L27.

As análises ICP-AES e SEM/EDX quantificaram uma quantidade muito pequena de ferro nos carvões regenerados pelo processo Fenton (cerca de 0,5% em peso, para as condições do exp. 6), devido à algum depósito na superfície, mas não detectado no interior da partícula.

Conclui-se também que a radiação UV (80 W) aumentou a eficiência de mineralização e a subsequente re-adsorção (em mais de 15% comparado ao tratamento de Fenton). O aumento na potência da lâmpada UV para 125

W e na concentração de peróxido de hidrogênio não melhorou a recuperação da capacidade de adsorção de fenol, provavelmente devido ao entupimento dos poros por polímeros derivados de fenol formados por um mecanismo de acoplamento oxidativo durante as etapas de oxidação por (foto-) Fenton. Esses compostos, como também os intermediários da oxidação adsorvidos no CA L27, foram identificados pela análise pirólise-GC/MS.

Por fim, este trabalho mostrou que se torna interessante o processo combinado adsorção/oxidação em relação ao processo individual, já que a dessorção de fenol em água é muito lenta. A combinação entre os processos poderia aumentar a velocidade de dessorção. Além disso, a combinação permite que, durante a primeira etapa, seja possível obter água ausente de compostos orgânicos ou inorgânicos, o que não ocorreria se o efluente fosse tratado somente pelo processo Fenton.

## REFERÊNCIAS

AGUILAR, C.; GARCÍA, R.; SOTO-GARRIDO, G.; ARRIAGADA, R. Catalytic wet air oxidation of aqueous ammonia with activated carbon. **Appl. Catal. B: Environ.**, 46, p. 229-237, 2003.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced Oxidation of phenolic compounds. **Adv. in Environ. Res.**, 4, p. 233-244, 2000.

ÁLVAREZ, P. M.; BELTRÁN, F. J.; GÓMEZ-SERRANO, V.; JARAMILLO, J.; RODRÍGUEZ, E. M. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. **Wat. Res.**, 38, p. 2155-2165, 2004.

AMAT, A. M.; ARQUES, A.; BENEYTO, H.; GARCÍA, A.; MIRANDA, M. A.; SEGUÍ, S. Ozonisation coupled with biological degradation for treatment of phenolic pollutants: a mechanistically based study. **Chemosphere**, 53, p. 79-86, 2003.

ANIA, C. O.; MENÉNDEZ, J. A.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration. **Carbon**, 42, p. 1383-1387, 2004.

ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; MENÉNDEZ, J. A.; PIS, J. J. Microwave-Assisted Regeneration of Activated Carbons Loaded with Pharmaceuticals. **Wat. Res.**, 41, p. 3299-3306, 2007.

ARAÑA, J.; TELLO RENDÓN, E.; DOÑA RODRÍGUEZ, J. M.; HERRERA MELIÁN, J. A.; GONZÁLEZ DÍAZ, O.; PÉREZ-PEÑA, J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. **Chemosphere**, 44, p. 1017-1023, 2001.

ARENA, F.; GIOVENCO, R.; TORRE, T.; VENUTO, A.; PARMALIANA, A. Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol. **Appl. Catal. B: Environ.**, 45, p. 51-62, 2003.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, 55, p. 35-43, 2004.

BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Oxidative degradation of textile wastewater. Modelling reactor performance. **Wat. Res.**, v. 34, n. 2, p. 582-596, 2000.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BOEHM; H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, **Carbon**, v. 5, n. 32, p. 759-769, 1994.

CAMPORRO, A.; CAMPORRO, M. J.; COCA, J.; SASTRE, H. Regeneration of an activated carbon bed exhausted by industrial phenolic wastewater. **J. Hazard. Mat.**, 37, p. 207-214, 1994.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Wat. Res.**, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHEN, J.; RULKENS, W. H.; BRUNING, H., Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 231-238, 1997.

COUGHLIN, R. W.; EZRA, F. S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. **Environ. Sci. Technol.**, 2, p. 291-297, 1968.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. Chemical engineering. **Pergamon Press**, v. 3, 1985.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – A critical review. **Chemosphere**, 58, p. 1049-1070, 2005.

DEBELLEFONTAINE, H.; CHAKCHOUK, M.; FOUSSARD, J. N.; TISSOT, D.; STRIOLO, P. Treatment of organic aqueous wastes: wet air oxidation and wet peroxide oxidation. **Environ. Pollution**, v. 92, n. 2, p. 155-164, 1996.

DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. **E-papers Serviços Editoriais Ltda**, 2008.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, **J. Hazard. Mat.**, B136, p. 859-865, 2006.

DUBININ, M. M. Adsorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures. **Carbon**, v. 17, p. 505-506, 1979.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Wat. Res.**, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catal. Today**, 54, p. 309-319, 1999.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Mineralisation of coloured aqueous solution by ozonation in the presence of activated carbon. **Wat. Res.**, v. 39, p. 1461-1470, 2005.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24 A, n. 1, p. 79-89, 1990.

FORTUNY, A.; FONT, J.; FABREGAT, A. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. **Appl. Catal. B: Environ.**, 19, p. 165-173, 1998.

FORTUNY, A.; MIRÓ, C.; FONT, J.; FABREGAT, A. Three-phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon. **Cat. Today**, 48, p. 323-328, 1999.

GEORGI, A.; KOPINKE, F. D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. **Appl. Catal. B: Environ.**, 58, p. 9-18, 2005.

GERNJAK, W.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; MALATO, S.; CACERES, J.; BAUER, R.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. **Chemosphere**, 50, p. 71-78, 2003.

GOMEZ, H. T.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L. Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst. **Appl. Catal. B: Environ.**, 27, p. 217-223, 2000.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HAMOUDI, S.; LARACHI, F.; SAYARI, A. Wet oxidation of phenolic solutions over heterogeneous catalysts: degradation profile and catalyst behavior. **J. Catal.**, 177, p. 247-258, 1998.

HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C. P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chem. Eng. J.**, 155, p. 637-646, 2009.

HORVÁTH, G.; KAWAZOE, K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. **J. Chem. Eng. Japan**, v. 16, n. 6, p. 470-475, 1983.

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

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, Physical chemistry division. Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects**, 201, p. 191-199, 2002.

KANG, S.; LIAO, C.; HUNG, H., Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ion, **Harzard. Mat.**, B65, p. 317-333, 1999.

KATSUMATA, H.; KAWABE, S.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K., Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction, **J. Photchem. Photobiol. A: Chem.**, 162, p. 297-305, 2004.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, 55, p. 1235-1243, 2004.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K., Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes, **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 170, p. 83-95, 2005.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). **Environ. Sci. Technol.**, 34, p. 2162-2168, 2000.

KOLACZKOWSKI, S. T.; PLUCINSKI, P.; BELTRAN, F. J.; RIVAS, F. J.; MCLURGH, D. B. Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor design. **Chem. Eng. J.**, 73, p. 143-160, 1999.

KUNII, D.; LEVENPIEL, O. Fluidization engineering. 2<sup>nd</sup> Edition, **Butterworth-Heinemann**, 1969.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W.; CHAN, G. Y. S. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. **J. Harzard. Mat.**, B137, p. 443-455, 2006.

KWON, B. G.; LEE, D. S.; KANG, N.; YOON, J., Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, **Wat. Res.**, v. 33, n. 9, p. 2110-2118, 1999.

LEHR, J. H. Standard handbook of environmental science, health and technology, **McGraw-Hill**, 2000.

LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GÖB, S.; BRAUN, A. M. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 116, p. 159-166, 1998.

LEVEC, J.; PINTAR, A. Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters. **Cat. Today**, 24, p. 51-58, 1995.

LIN, S. H.; LAI, C. L. Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon. **Environment International**, v. 25, n. 4, p. 497-504, 1999.

LIN, S. H.; LAI, C. L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. **Wat. Res.**, v. 34, n. 3, p. 763-772, 2000.

LIU, X.; PINTO, N. G. Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon, **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1387-1397, 1997.

LIU, X.; YU, G.; HAN, W. Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution. **J. Harzard. Mat.**, 147, p. 746-751, 2007.

MACIEL, R.; SANT'ANNA JR., G.L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, 57, p. 711-719, 2004.

MAGNE, P.; WALKER, P. L. Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. **Carbon**, v. 24, n. 2, p. 101-107, 1986.

MARTIN, R. J.; NG, W. J. The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon. **Wat. Res.**, v. 21, n. 8, p. 961-965, 1987.

MASEL, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, **John Wiley & Sons, INC**, 1996.

MASENDE, Z. P. G.; KUSTER, B. F. M.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G.; KATIMA, J. H. Y.; SCHOUTEN, J. C. Platinum catalyzed wet oxidation of phenol in a stirred slurry reactor. **Catal. Today**, v. 79, p. 357-370, 2003.

MATTEWS, R. W.; McEVOY, S. R. Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 64, p. 231-246, 1992.

MATTSON, J. S.; MARK Jr., H. B.; MALBIN, M. D.; WEBER, W. J.; CRITTENDEN, J. C. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. **J. Colloid Interf. Sci.**, 31, p. 116-130, 1969.

MIRÓ, C.; ALEJANDRE, A.; FORTUNY, A.; BENGUA, C.; FONT, J.; FABREGAT, A. Aqueous phase catalytic oxidation of phenol in a trickle bed reactor: effect of the pH. **Wat. Res.**, v. 33, n. 4, p. 1005-1013, 1999.

MOMANI, F. A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol. **J. Hazard. Mat.**, B107, p. 123-129, 2004.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, 42, p. 83-94, 2004.

MURANAKA, C. T. Tratamento de efluentes contendo fenol através de Processos Oxidativos Avançados (POAs). Dissertação, 2006.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; KETTRUP, A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. **J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 161, p. 87-93, 2003.

NEVSKAIA, D. M.; LOPEZ, E. C.; RUIZ, A. G.; MUÑOZ, V. Effects of the surface chemistry of carbon materials on the adsorption of phenol-aniline mixtures from water. **Carbon**, 42, p. 653-665, 2004.

OKAWA, K.; SUZUKI, K.; TAKESHITA, T.; NAKANO, K. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. **Wat. Res.**, 41, p. 1045-1051, 2007.

OLIVEROS E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A. M., Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design, **Wat. Sci. Tech.**, 35, p. 223-230, 1997.

POLAERT, I.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H. Phenol wastewater treatment by a two-step adsorption-oxidation process on activated carbon. **Chem. Eng. Sci.**, 57, p. 1585-1590, 2002.

QIN, J.; ZHANG, Q.; CHUANG, K. T. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. **Appl. Catal. B: Environ.**, 29, p. 115-123, 2001.

QUINTANILLA, A.; CASAS, J. A.; ZAZO, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRÍGUEZ, J. J. Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst. **Appl. Catal. B: Environ.**, 62, p. 115-120, 2006.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **J. Harzard. Mat.**, B113, p. 123-129, 2004.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Appl. Catal. B: Environ.**, 75, p. 312-323, 2007.

RIVAS, F. J.; KOLACZKOWSKI, S. T.; BELTRÁN, F. J.; McLURGH, D. B. Development of a model for the wet air oxidation of phenol based on a free radical mechanism. **Chem. Eng. Sci.**, v. 53, n. 14, p. 2575-2586, 1998.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Ozonation of 1,3,6-naphthelenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. **Appl. Catal. B: Environ.**, 39, p. 319-329, 2002.

RODRÍGUEZ, M.; BEN ABDERRAZIK, N.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; GIMENEZ, J.; ESPLUGAS, S. Iron (III) photoxidation of organic compounds in aqueous solutions. **Appl. Catal. B: Environ.**, 37, p. 131-137, 2002.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Preparation and characterization of activated carbons, carbon and coal gasification. *Martinus Nijhoff Publishes*, 1986.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

RUPPERT, G.; BAUER, R., Mineralization of cyclic organic water contaminants by the photo-Fenton reaction – Influence of structure and substituents, **Chemosphere**, v. 27, n. 8, p. 1339-1347, 1993.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. **John Wiley & Sons**, 1984.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Wat. Res.**, v. 31, n. 4, p. 787-798, 1997.

SANTIAGO, M.; STÜBER, F.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A.; FONT, J. Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol. **Carbon**, 43, p. 2134-2145, 2005.

SANTOS, A.; YUSTOS, P.; GOMIS, S.; RUIZ, G.; GARCIA-OCHOA, F. Reaction network and kinetic modeling of wet oxidation of phenol catalyzed by activated carbon. **Chem. Eng. Sci.**, 61, p. 2457-2467, 2006.

SANZ, J.; LOMBRAÑA, J. I.; M<sup>a</sup> de LUIS, A.; ORTUETA, F.; VARONA, F. Analysis of the efficiency of three Advanced Oxidation Processes on the

generation of hydroxyl radicals in the treatment of phenol. **Universidad del País Vasco (UPV/EHU)**, 15<sup>th</sup> *International Congress of Chemical and Process Engineering*, 2002.

SEATON, N. A.; WALTON, J. P. R. B.; QUIRKE, N. A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. **Carbon**, v. 27, n. 6, p. 853-861, 1989.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity – IUPAC. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOMASUNDARAN, P. Encyclopedia of surface and colloid science, **Taylor and Francis Group, LLC**, 2006.

TOLEDO, L. C.; SILVA, A. C. B.; AUGUSTI, R.; LAGO, R. M. Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds. **Chemosphere**, 50, p. 1049-1054, 2003.

TORRADES, F.; PÉREZ, M.; MANSILLA, H. D.; PERAL, J. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching. **Chemosphere**, 53, p. 1211-1220, 2003.

UYGUR, A.; KARGI, F. Phenol inhibition of biological nutrient removal in a four-step sequencing batch reactor. **Process Biochem.**, 39, p. 2123-2128, 2004.

VON SAUSSURE, T. Gilbert's Annalen Der Physik, 47, 113, 1814.

WALLING, C. Fenton's reagent revisited. **Acc. Chem. Res.**, 8, p. 125-131, 1975.

WENG, C. H.; HSU, M. C. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 2, p. 227-236, 2008.

WU, Q.; HU, X.; YUE, P. Kinetics study on catalytic wet air oxidation of phenol. **Chem. Eng. Sci.**, 58, p. 923-928, 2003.

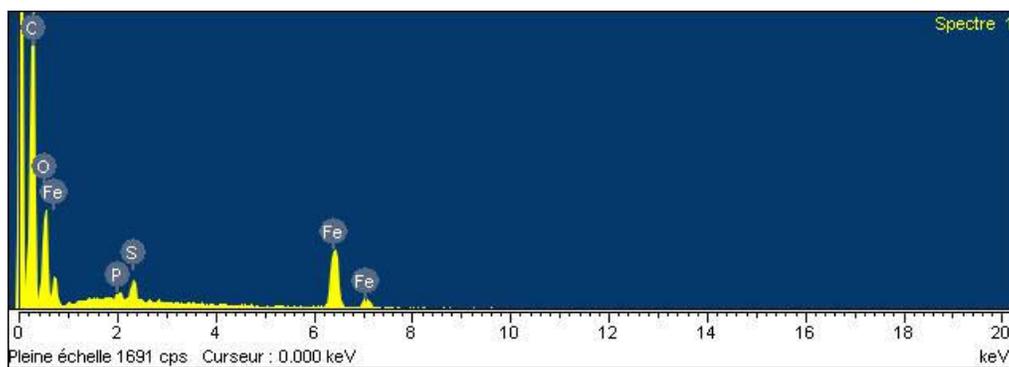
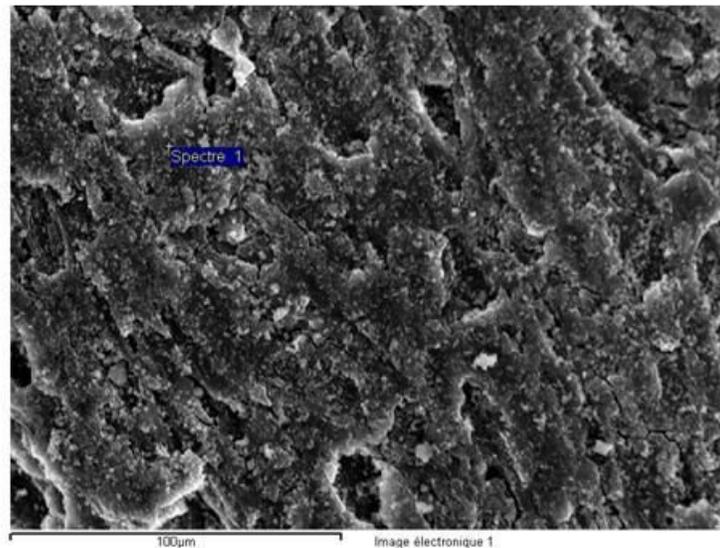
YANHE, H.; XIE, Q.; XIULI, R.; WEIDONG, Z. Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers. **Separation and Purification Technology**, doi:10.1016/j.seppur.2007.05.026, 2007.

ZEID, N. A.; NAKHLA, G.; FAROOQ, S.; OSEI-TWUM, E. Activated carbon adsorption in oxidizing environments. **Wat. Res.**, v. 29, n. 2, p. 653-660, 1995.

ZHANG, H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. **Chem. Eng. J.**, 85, p. 81-85, 2002.

ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. **Electrochimica Acta**, 51, p. 4489-4496, 2006.

## APÊNDICE A – REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS DAS ANÁLISES MEV/EDX

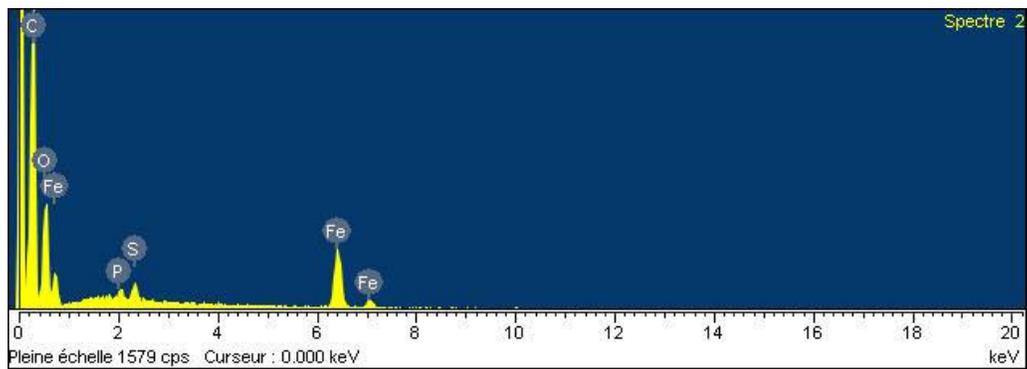
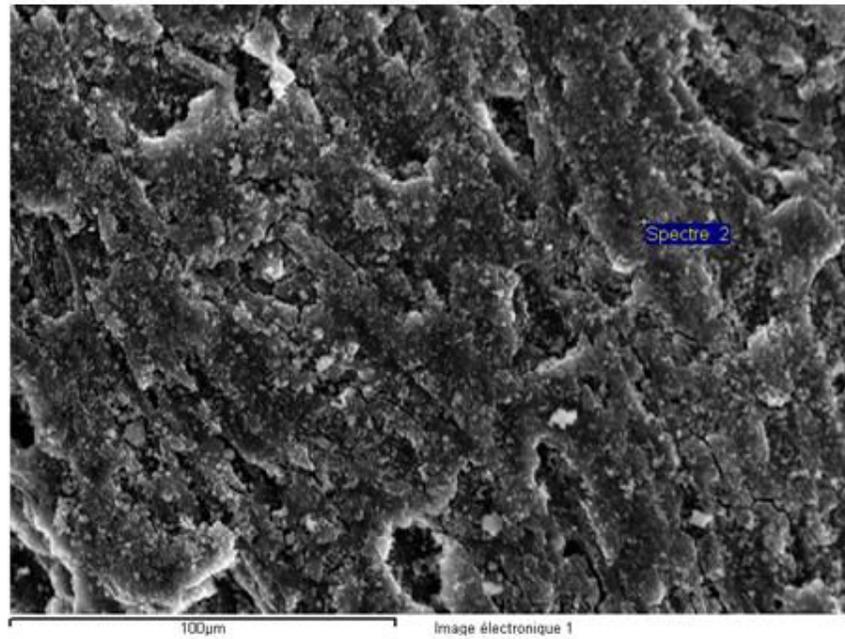


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 5

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	55,30	68,62
O SiO <sub>2</sub>	O K	28,77	26,80
P GaP	P K	0,48	0,23
S FeS <sub>2</sub>	S K	1,15	0,53
Fe Fe	Fe K	14,30	3,82
	Total	100,00	

Figura A.1 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 1 – espectro 1)

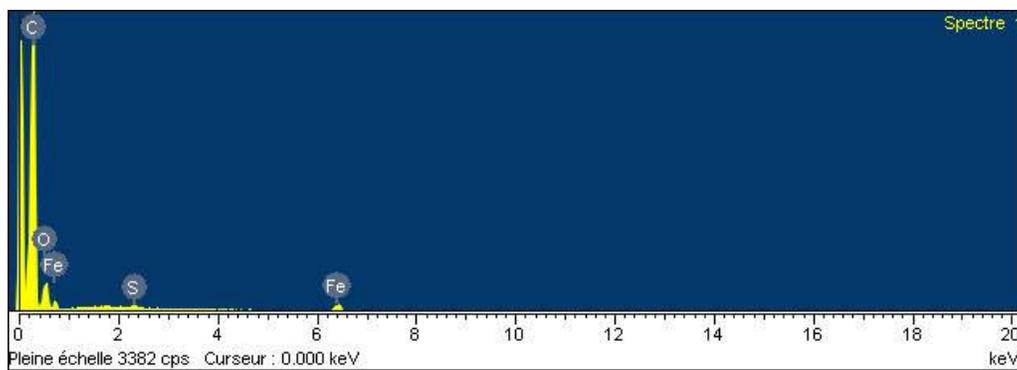
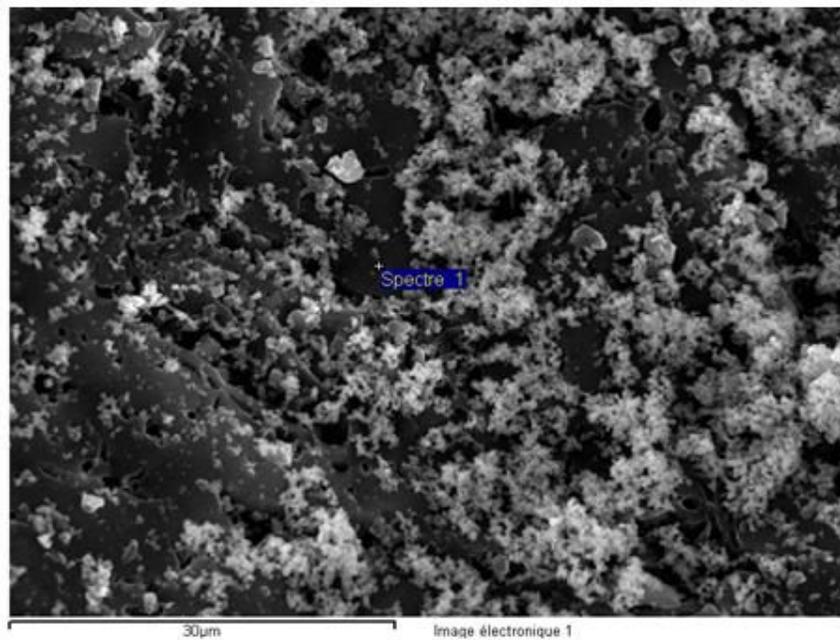


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 5

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	54,39	67,08
O SiO <sub>2</sub>	O K	31,07	28,76
P GaP	P K	0,53	0,25
S FeS <sub>2</sub>	S K	0,94	0,44
Fe Fe	Fe K	13,07	3,47
	Total	100,00	

Figura A.2 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 1 – espectro 2)

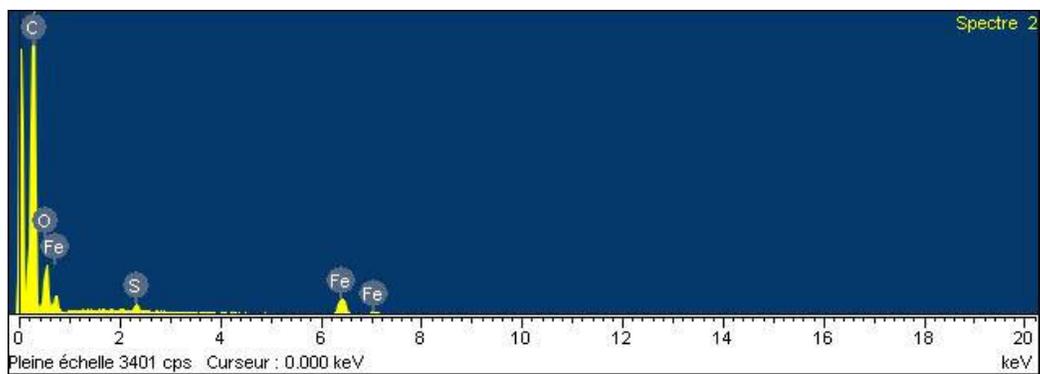
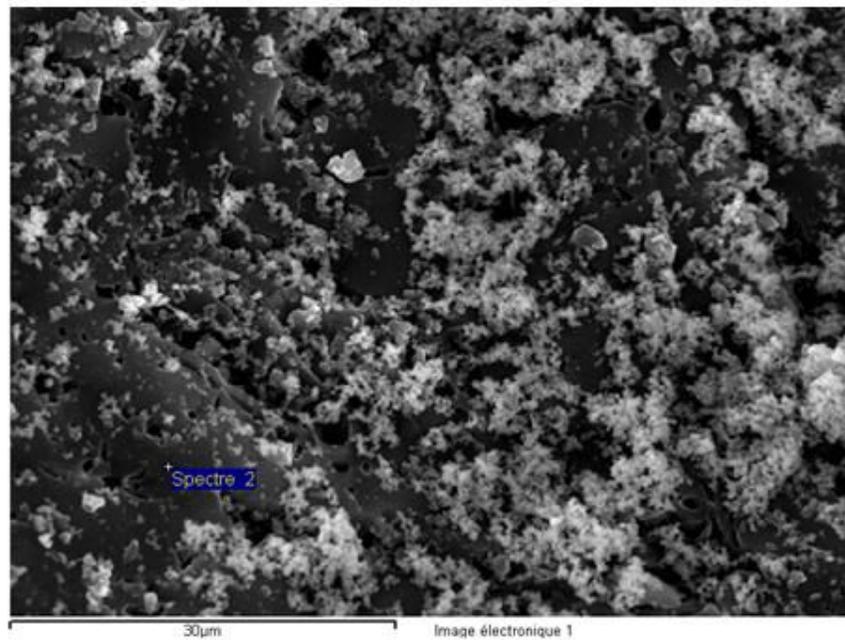


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 4

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	74,15	80,76
O SiO <sub>2</sub>	O K	22,52	18,41
S FeS <sub>2</sub>	S K	0,30	0,12
Fe Fe	Fe K	3,03	0,71
	Total	100,00	

Figura A.3 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 2 – espectro 1)

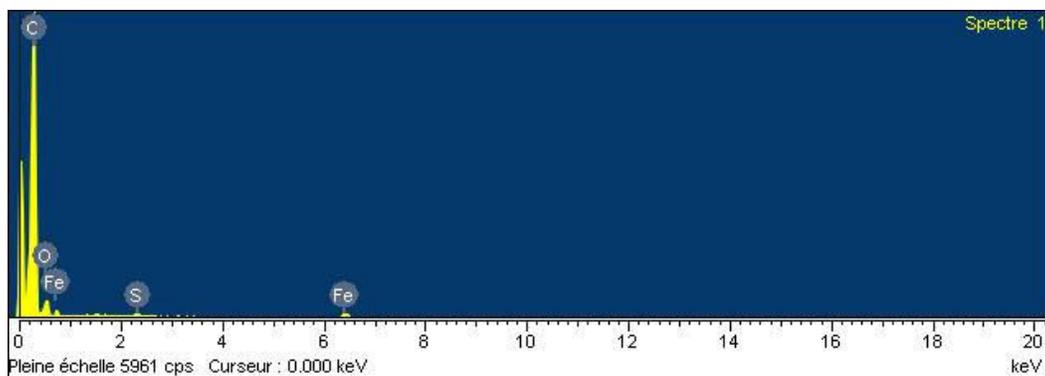
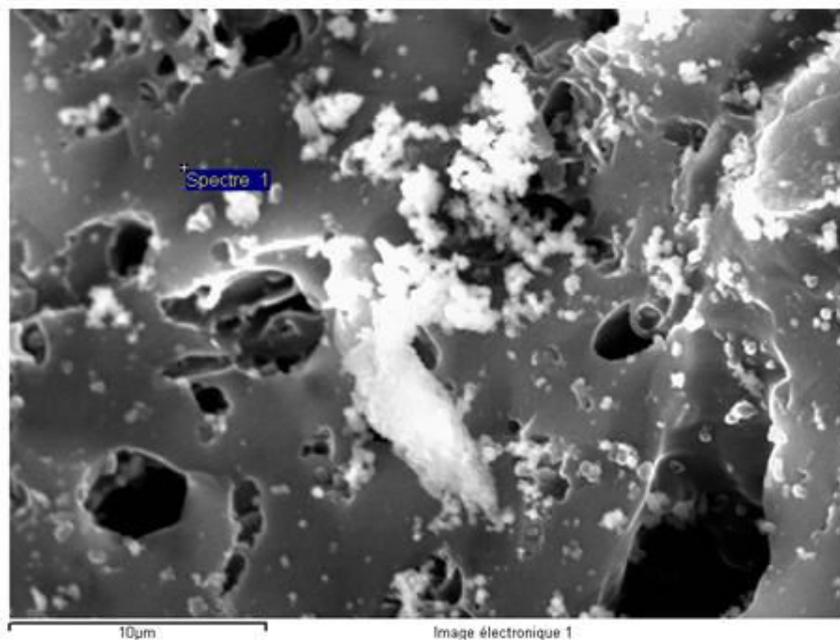


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 4

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	66,78	75,68
O SiO <sub>2</sub>	O K	26,55	22,59
S FeS <sub>2</sub>	S K	0,62	0,27
Fe Fe	Fe K	6,04	1,47
	Total	100,00	

Figura A.4 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 2 – espectro 2)

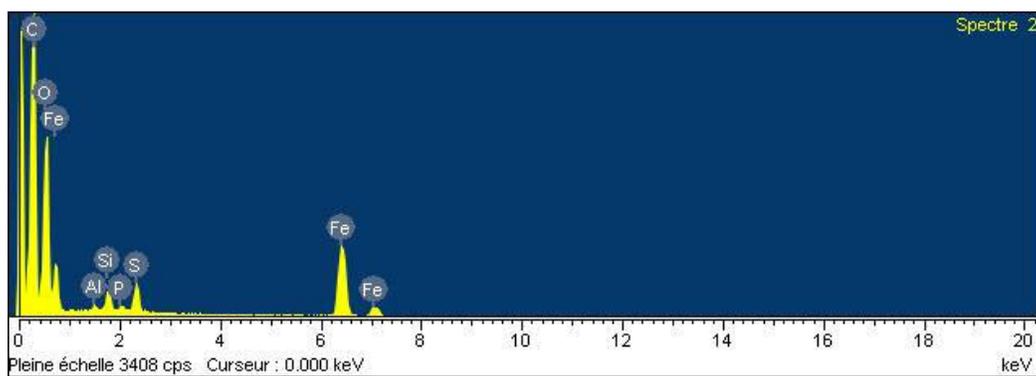
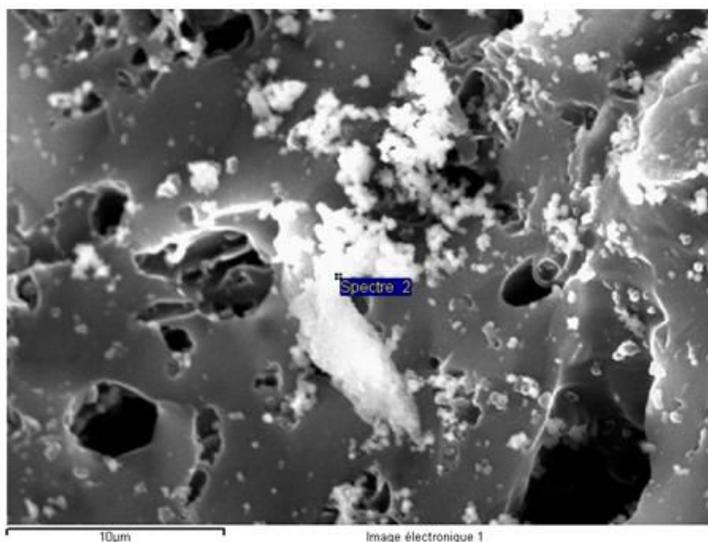


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 4

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	80,52	85,79
O SiO <sub>2</sub>	O K	16,97	13,57
S FeS <sub>2</sub>	S K	0,34	0,14
Fe Fe	Fe K	2,16	0,50
	Total	100,00	

Figura A.5 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 3 – espectro 1)



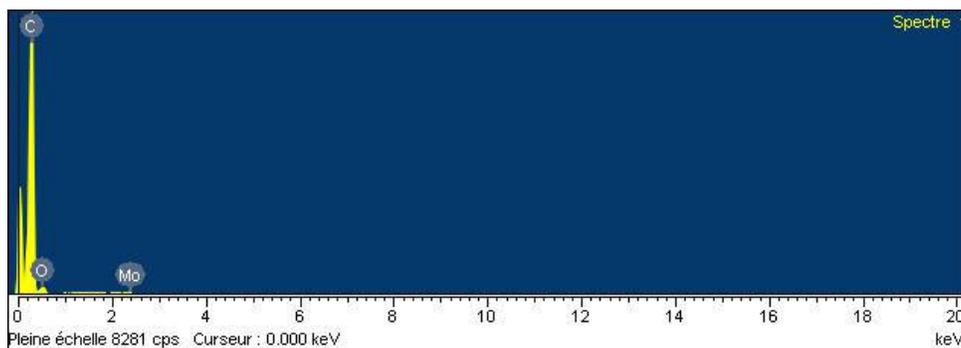
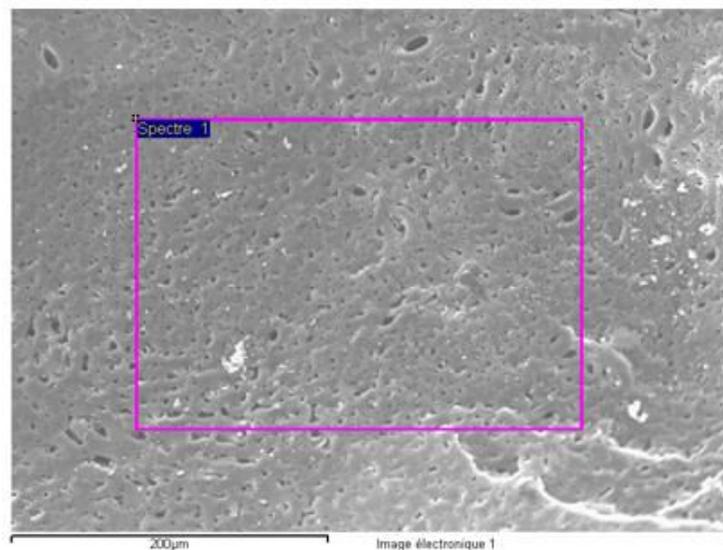
Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 6

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	48,09	60,64
O SiO <sub>2</sub>	O K	36,59	34,65
Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al K	0,18	0,10
Si SiO <sub>2</sub>	Si K	0,71	0,38
P GaP	P K	0,23	0,11
S FeS <sub>2</sub>	S K	1,33	0,63
Fe Fe	Fe K	12,88	3,49
	Total	100,00	

Figura A.6 - Análise MEV/EDX da superfície do grão (sítio 3 – espectro 2)

As seguintes análises MEV/EDX foram realizadas para a superfície do grão de carvão cortado ao meio, a fim de verificar a existência de ferro no interior do mesmo.

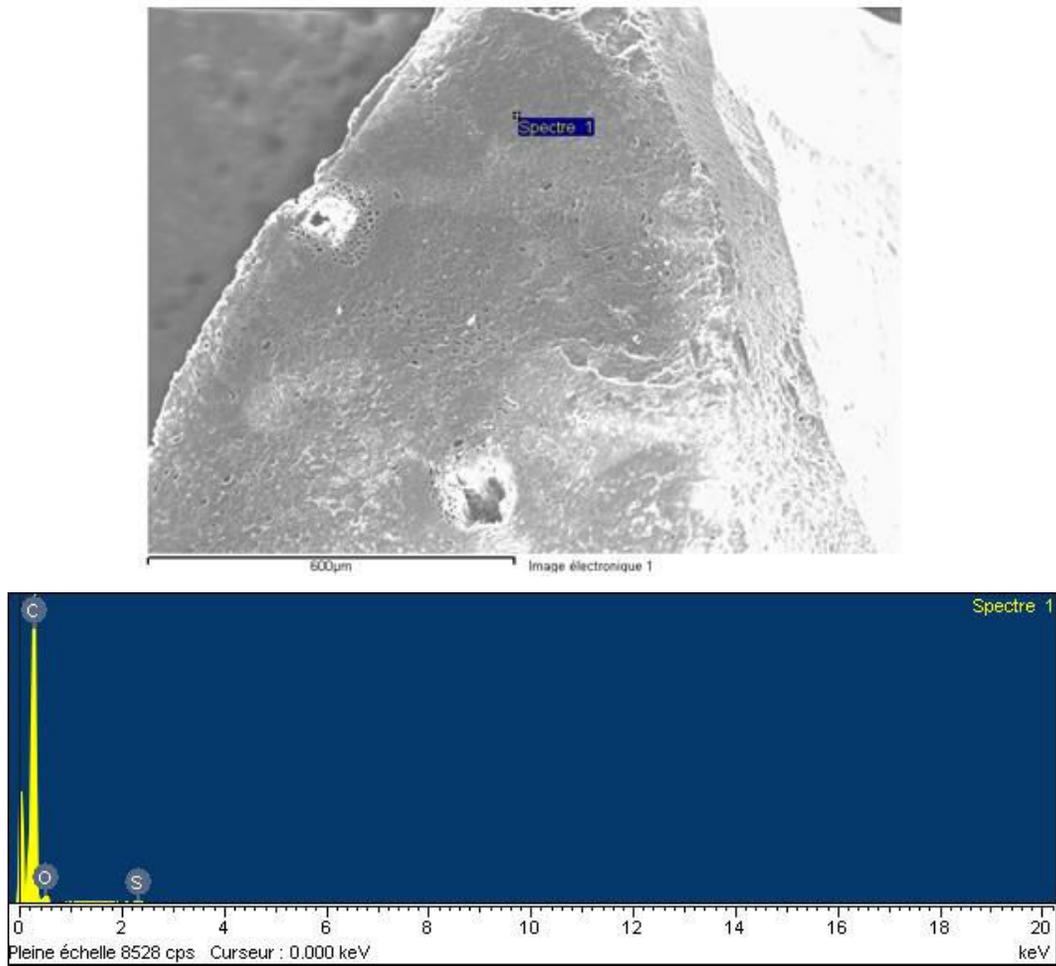


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 4

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C CaCO <sub>3</sub>	C K	91,33	93,82
O SiO <sub>2</sub>	O K	7,88	6,08
Mo Mo	Mo K	0,79	0,10
	Total	100,00	

Figura A.7 - Análise MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio – sítio 1

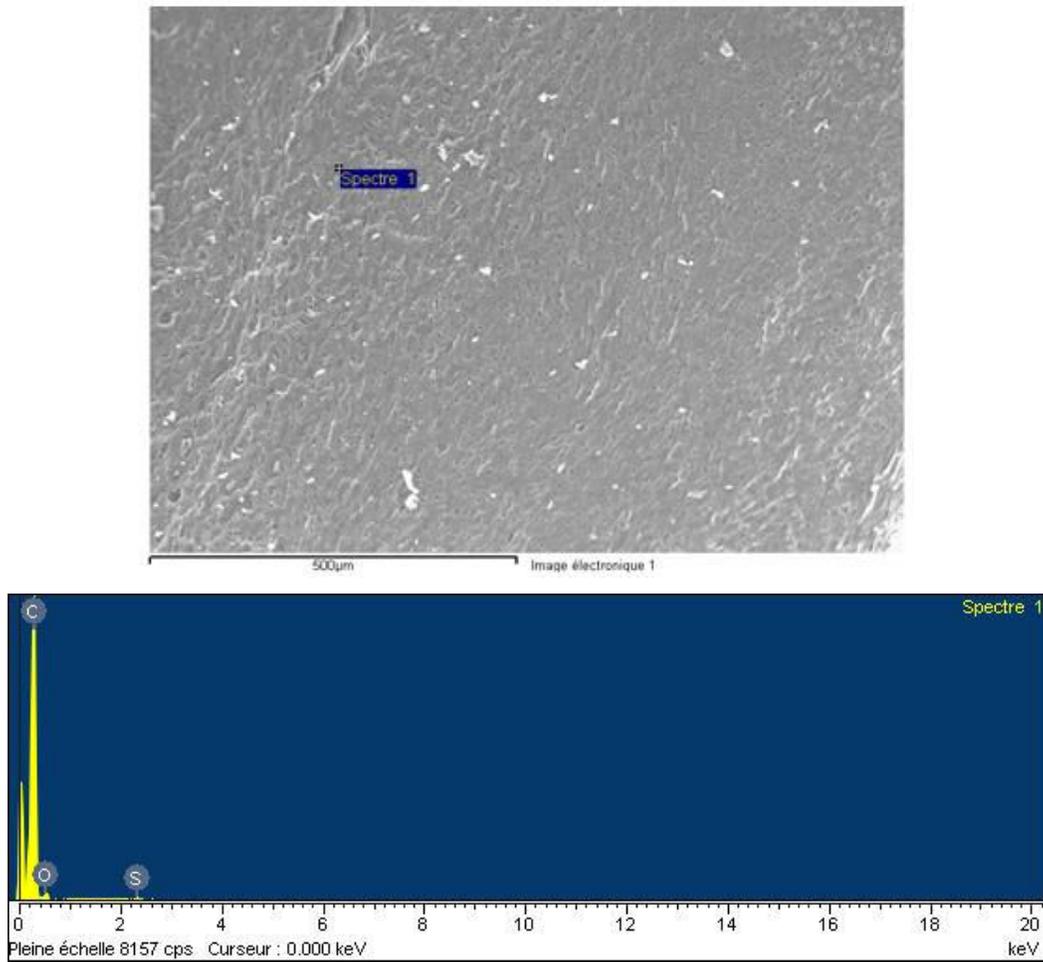


Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 4

Standard :	Elemento	%Massa	%Atômica
C $\text{CaCO}_3$	C K	91,88	93,91
O $\text{SiO}_2$	O K	7,75	5,95
S $\text{FeS}_2$	S K	0,37	0,14
	Total	100,00	

Figura A.8 - Análise MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio – sítio 2



Todos os elementos analisados (Normalizados)

Número de iterações = 4

Standard :		Elemento	%Massa	%Atômica
C	CaCO <sub>3</sub>	C K	91,08	93,26
O	SiO <sub>2</sub>	O K	8,61	6,62
S	FeS <sub>2</sub>	S K	0,30	0,12
		Total	100,00	

Figura A.9 - Análise MEV/EDX do grão de CA cortado ao meio – sítio 3

## ANEXO A - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FENOL EM CARVÕES ATIVADOS L27 E S23 PELO MODELO DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir é representado pela equação:

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{A.1})$$

onde  $q_e$ : quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mol.g}^{-1}$  de CA);

$q_{\text{máx}}$ : quantidade máxima de adsorção ( $\text{mol.g}^{-1}$  de CA);

$K_L$ : constante de equilíbrio de adsorção, conhecida como constante de Langmuir ( $\text{L.mol}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração no equilíbrio ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

A isoterma de adsorção de fenol apresenta uma estrutura da isoterma Tipo I (Figura A.10), previamente obtida por Andriantsiferana (2007) em trabalho interno do INPT.

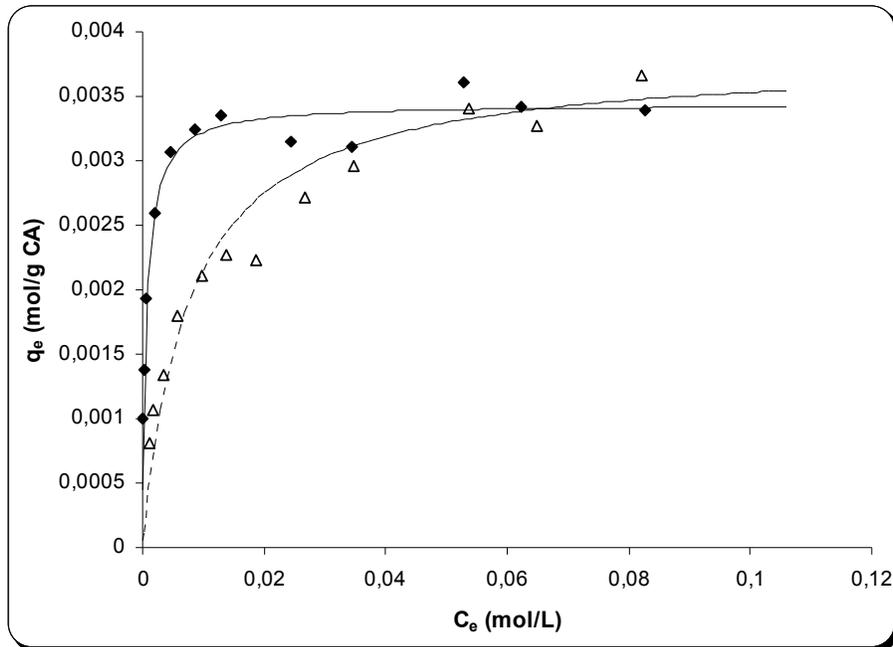


Figura A.10 - Isothermas de adsorção de fenol para os CAs S23 e L27 à temperatura ambiente ( $4 < \text{pH} < 5$ ): Dados experimentais para o CA S23 (◆); Curva de Langmuir para o CA S23 (—); Dados experimentais para o CA L27 (△); Curva de Langmuir para o CA L27 (---).

Os parâmetros de equilíbrio do modelo Langmuir podem ser obtidos de duas maneiras de linearização:

1ª linearização – é representada pela equação

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} \cdot C_e + \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L}$$

A Figura A.11 consiste em  $\frac{C_e}{q_e}$  em função de  $C_e$ . A

inclinação da reta é dada por  $\frac{1}{q_{\text{máx}}}$  e a ordenada é  $\frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L}$ .

2ª linearização – a equação corresponde a  $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\text{máx}}}$ .

A Figura A.12 é representada por  $\frac{1}{C_e}$  em função de  $\frac{1}{q_e}$ , sendo  $\frac{1}{q_{\text{máx}} \cdot K_L}$  a

inclinação da reta e  $\frac{1}{q_{\text{máx}}}$ , a ordenada.

A Tabela A.1 mostra os parâmetros do modelo de Langmuir pelas duas maneiras de linearização.

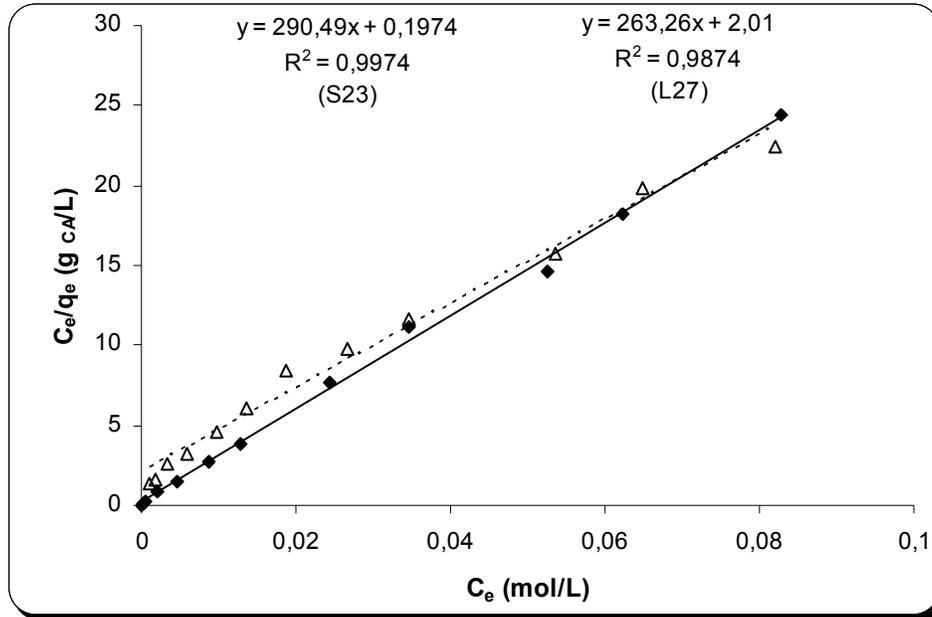


Figura A.11 - Linearização (versão 1) da equação de Langmuir para a adsorção de fenol nos CAs: S23 (◆) com a linearização (—) e L27 (△) com a linearização (---).

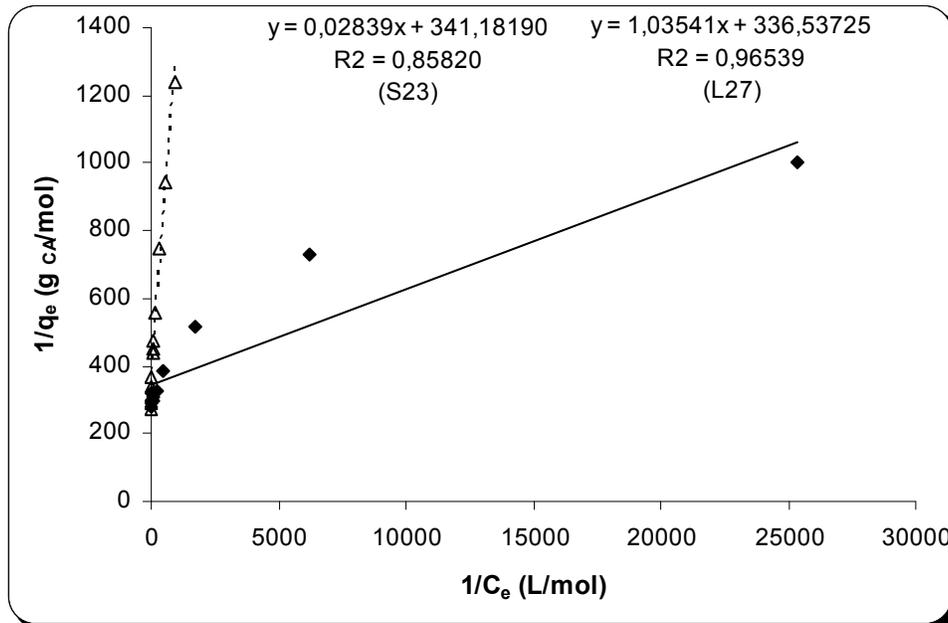


Figura A.12 - Linearização (versão 2) da equação de Langmuir para a adsorção de fenol nos CAs: S23 (◆) com a linearização (—) e L27 (△) com a linearização (---).

Tabela A.1 - Parâmetros do modelo de Langmuir, pelas duas versões de linearização, para a adsorção de fenol nos CAs S23 e L27 à temperatura ambiente

CA	Modelo de Langmuir 1			Modelo de Langmuir 2		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mol/g)	$K_L$ (L/mol)	$R^2$	$q_{m\acute{a}x}$ (mol/g)	$K_L$ (L/mol)	$R^2$
S23	0,00344	1471,66	0,9974	0,00293	12017,68	0,8582
L27	0,00380	130,97	0,9874	0,00297	325,03	0,9654

O modelo de Langmuir na versão 1 fornece uma boa representação da isoterma de fenol ( $R^2 = 0,9974$  para o CA S23 e  $0,9874$  para o CA L27).