

## II-231 - ESTUDO DOS MECANISMOS ENVOLVIDOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO GRANULAR ADICIONADO AO SISTEMA DE LODOS ATIVADOS

**Juacyara Carbonelli Campos<sup>(1)</sup>**

D.Sc. em Engenharia Química - Tecnologia Ambiental – PEQ/COPPE/UFRJ. Engenheira Química – Escola de Química/UFRJ. Professora Adjunta do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química/UFRJ.

**Carla Rênes de Alencar Machado**

Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ

**Yuri Gomes Leite e Silva**

Bolsista de Iniciação Científica

**Jarina Maria de Souza Couto**

Doutoranda em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química/UFRJ

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Athos da Silveira Ramos, 149. Bloco E – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Rio de Janeiro - Rio de Janeiro. CEP: 21941-909 – Brasil – Tel: +55 (21) 39387640 - e-mail: [juacyara@eq.ufrj](mailto:juacyara@eq.ufrj)

### RESUMO

Este trabalho consiste em estudar os mecanismos envolvidos quando processos combinados de adsorção e degradação biológica são utilizados para tratar efluentes industriais. A partir de estudos anteriores, foi observado que a eficiência do sistema de lodos ativados foi menor quando comparado a sistemas PACT® constituindo-se de carvões de diferentes matrizes (vegetal e betuminosa), utilizados para tratar efluentes de refinaria, que possuem grande variabilidade e complexidade em sua composição. Estes resultados preliminares mostraram que a sinergia entre adsorção e biodegradação poderia ser compreendida pela regeneração biológica do carvão utilizado. Para investigar este mecanismo, foram realizados ensaios de adsorção entre solução sintética de fenol (100mg/L) e dois tipos de carvões ativados granulares, com matrizes vegetal e betuminosa, CAG Carbomafra C119 e Norit, respectivamente. Os adsorventes foram caracterizados através das análises de Área Superficial BET, Espectro de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nos ensaios de adsorção foram utilizados os adsorventes nas concentrações de 0,5 a 4,0g/L. Os valores obtidos nos ensaios de isotermas de adsorção foram ajustados ao modelo de Freundlich com sucesso. A partir dos resultados observados, foi possível verificar que o carvão de origem betuminosa apresentou maior capacidade adsorptiva e dessorptiva, resultando em maior tendência a regeneração biológica.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biorregeneração, carvão ativado granular, fenol, efluente.

### INTRODUÇÃO

A poluição das águas, solo e ar podem ocorrer de diferentes formas, por fenômenos naturais que liberam compostos que não se auto oxidam ou ainda, por ação antropogênica, como por exemplo, a exploração dos recursos provenientes do petróleo.

As atividades domésticas e industriais estão entre as atividades que produzem grande quantidade de efluentes. Estas águas residuárias industriais possuem características relacionadas de acordo com a matéria-prima empregada, o modo de produção, processos físico-químicos desenvolvidos, o tamanho da indústria e o modo de gestão aplicado.

Devido à variabilidade e complexidade na composição dos efluentes encontram-se vários compostos químicos tóxicos (cresóis, bisfenol, clorofenol), alguns biodegradáveis (fenóis, naftaleno), outros mais recalcitrantes ou persistentes (haloalcanos).

Muitos destes poluentes citados anteriormente estão incluídos na lista de poluentes prioritários da USEPA (*Environmental Protection Agency U.S.*), os quais possuem limites bem estabelecidos para descarte (ECKENFELDER, 1999).

As tecnologias de tratamento de águas residuárias possuem como meta principal gerar efluentes tratados com qualidade relativa ao objetivo final. De acordo com Sant'Anna Jr.(2010), o conhecimento científico e as tecnologias disponíveis presentes em cada época ditavam o padrão de efluente possível de ser alcançado. Assim, além da remoção dos macropoluentes, há atualmente a preocupação com a remoção dos micropoluentes que estão presentes em baixíssimas concentrações nas águas residuárias, denominados também de poluentes emergentes.

Os poluentes que se encontram baixas concentrações são removidos apenas parcialmente nas técnicas de tratamento convencionais (tratamento biológico), não adequando o efluente aos padrões de descarte vigentes na legislação. Então, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de processos combinados que possibilitem a degradação e remoção dos micropoluentes resultando em maior qualidade das águas e preservação dos corpos hídricos receptores (SANT'ANNA JR., 2010).

Dentre estes processos combinados, os processos BAC (*Biological Activated Carbon*) e PACT® (*Powdered Activated Carbon Treatment*) vêm sendo estudados como alternativa para remoção eficaz de substâncias não degradadas nos processos tradicionais. Estas tecnologias consistem na combinação de carvão ativado granular ou pulverizado e biomassa, promovendo a adsorção física e a degradação biológica simultaneamente.

Diante disso, este trabalho apresenta como proposta estudar a sinergia existente entre a biomassa e carvão ativado, quando é utilizado o processo biológico combinado com adsorção.

A importância desse trabalho consiste em estudar os mecanismos muito discutidos e pouco elucidados relacionados à sinergia entre carvão ativado e microrganismos degradadores de matéria orgânica, aplicado ao tratamento de efluentes. O conhecimento dos mecanismos ocorrentes nos processos combinados de adsorção e metabolização biológica auxiliará à melhor aplicação de processos tais como Lodos Ativados e Carvão Ativado em Pó (PACT® - "Powdered Activated Carbon Treatment"), Biofiltro Aeróbio (BAC - "Biological Activated Carbon") e a Biorregeneração de carvão ativado. Para isso, o estudo tem como metas:

- Avaliar a adsorção de fenol em carvões ativados de diferentes matrizes ;
- Avaliar o tempo e a capacidade adsorptiva e dessorptiva durante processo de saturação dos sítios ativos dos carvões ativados selecionados;
- Avaliar a influência da origem do carvão na reversibilidade da adsorção;
- Avaliar a biorregenerabilidade de Fenol.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para estudo dos mecanismos do processo de biorregeneração do carvão ativado, estão sendo estudados dois tipos de carvão ativado, um de origem betuminosa (Norit 1240W- importado) e outro de origem vegetal (Carbomafra 119 -nacional),utilizando inicialmente apenas fenol como substância adsorvente.

### Efluentes Sintéticos

Em todos os experimentos realizados, utilizou-se como efluente sintético uma solução constituída de água deionizada e fenol com concentrações na faixa de 100 a 600mg/L. O reagente é fabricado por Sigma Aldrich com 99,5% de pureza (padrão para cromatografia gasosa).

Após cada experimento, a concentração de fenol foi medida utilizando-se o método fotométrico 4-aminoantipirina, de acordo com o Standard Methods (5530D) (APHA, 2005).

### Caracterização do Carvão Ativado

Foram realizadas análises de caracterização textural para os carvões utilizados, a fim de verificar a morfologia dos materiais e à posteriori, relacionar suas propriedades com os resultados obtidos nos ensaios de adsorção e biorregeneração. As análises realizadas foram Área Superficial BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS.

### **Ensaio Cinético e Isotermas de Adsorção**

O tempo de contato para alcançar o equilíbrio será analisado através de testes de adsorção onde serão avaliados diferentes tempos de contato. Estes testes serão realizados para os dois carvões selecionados em contato com os diferentes compostos orgânicos anteriormente citados.

O ensaio cinético foi realizado com carvão ativado granular na concentração de 2,0g/L de e um volume de 50 mL de efluente com concentração de 100mg/L de solução com o composto orgânico. Os ensaios foram realizados em tubo tipo falcon fechados em uma mesa agitadora/incubadora com rotação de 200 rpm e temperatura de 25 °C.

Posteriormente, para o tempo de equilíbrio obtido nestes ensaios, realizou-se os experimentos para levantamento de isotermas de adsorção com concentrações de carvão ativado variando de 0,5 a 4,0 g/L em contato com a solução contendo o composto orgânico. Para o fenol, a solução sintética continha concentração em torno de 100 mg/L.

### **Ensaio de Saturação**

Para a solução contendo fenol, o ensaio foi realizado com uma solução concentrada de fenol, em torno de 600mg/L, utilizando um volume de solução de 800mL e massa de carvão de 1,651gramas, a fim de obter em torno de 2g/L de carvão. Este teste foi realizado no equipamento Jar-test com rotação de 200rpm, em capela de fluxo laminar.

O teste foi dividido em ciclos de 2 horas para que não houvesse gradiente de concentração de fenol entre o seio da solução e o que estava adsorvido no carvão, ocorrendo uma possível dessorção antes da saturação. Portanto, a cada três horas o efluente foi trocado, restaurando sua concentração inicial. A concentração de fenol residual foi medida em diferentes intervalos de tempos.

### **Ensaio de Dessorção**

Este ensaio constituiu-se do carvão ativado saturado com a substância colocado em contato com água deionizada. Devido ao gradiente de concentração, espera-se que parte do fenol adsorvido seja dessorvido para a solução aquosa. Para este estudo, a concentração de fenol em solução foi medida em intervalos de 2 horas. Neste teste foi utilizada a concentração de carvão de 2,0g/L e volume de água deionizada de 100ml, que foi substituída integralmente em intervalos de 2 horas. Este ensaio também será realizado com a presença de biomassa.

### **Ensaio de Biorregeneração**

Sendo a reversibilidade da adsorção um dos mecanismos possíveis para o fenômeno da biorregeneração do carvão, a dessorção será estudada na presença de microrganismos aclimatados com diferentes fontes de carbono. Após o teste de saturação, o carvão contendo adsorvato será colocado em contato com água deionizada e a biomassa adaptada para promover a dessorção e biodegradação.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

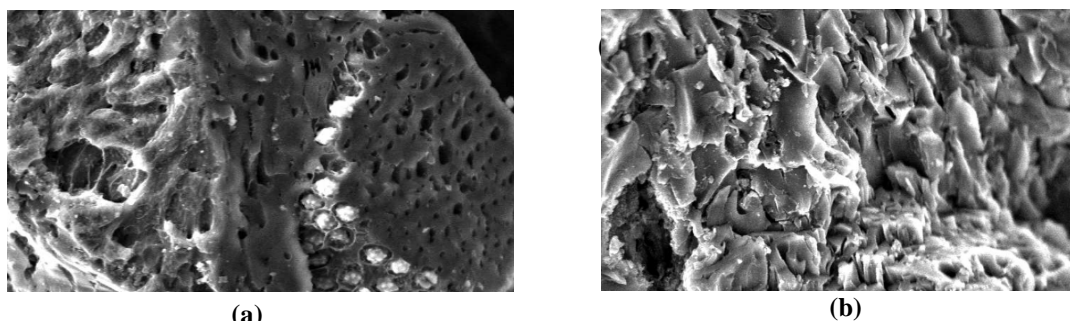
As análises de Área Superficial BET mostraram que os o carvão Norit possui maior área disponível para adsorção em relação ao carvão Carbomafra. Os valores encontrados de área BET foram 971,76 m<sup>2</sup>/g e 634,51 m<sup>2</sup>/g, para os carvões Norit e Carbomafra, respectivamente. Adicionalmente, foi verificado através dos tamanhos dos poros que o carvão Carbomafra caracteriza-se como microporoso, enquanto que o carvão Norit possui características mesoporosas, como ilustrado na tabela 1.

**Tabela 1. Resultados de área superficial dos carvões utilizados**

PARÂMETROS DE CARACTERIZAÇÃO		CARVÃO NORIT	CARVÃO CARBOMAFRA	UNIDADES
Área Superficial	Área BET	971,7653	634.5068	m <sup>2</sup> /g
	Área microporo	423,8779	546.4168	m <sup>2</sup> /g
	Área externa	547,8873	88.0900	m <sup>2</sup> /g
Tamanho de Poro	Tamanho médio do microporo	22,0937	19.8155	Å

A análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o carvão Norit possui ranhuras, aspecto rochoso e homogeneidade em toda a sua estrutura e o carvão Carbomafra apresenta estrutura porosa e bastante semelhança com estruturas de vegetais, ilustrados na figura 1.

Análises de Detecção de Energia dispersiva de Raios-x (EDS) foram realizadas a fim de caracterizar a composição mineral dos adsorventes. Assim, para o Carvão Norit foram encontrados picos característicos correspondentes aos elementos carbono, alumínio, silício e ferro, enquanto que para o carvão Carbomafra foram encontrados apenas carbono e silício.



**Figura 1. Microscopia eletrônica de Varredura com aumento de 500 vezes. (a) CAG Carbomafra 119 e (b) CAG Norit 1240 W.**

Os testes cinéticos realizados apenas com fenol mostraram que o tempo de equilíbrio para o carvão Norit 1240W foi em torno de 8 horas, e para o carvão Carbomafra foi em torno de 12 horas.

A partir destes resultados, foram realizadas as isotermas de adsorção. Nestes ensaios, os resultados foram ajustados com sucesso para modelo de Freundlich, onde os parâmetros experimentais encontrados estão apresentados na tabela 2.

**Tabela 2. Parâmetros experimentais obtidos nas isotermas ajustadas ao Modelo de Freundlich**

CARVÃO	PARÂMETROS EXPERIMENTAIS		
	K <sub>f</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
Norit 1240W	20,96	0,34	0,9999
Carbomafra C119	19,03	0,28	0,9993

Os valores obtidos para o K<sub>f</sub> e 1/n encontrados para os carvões Norit e Carbomafra respectivamente, representam uma adsorção favorável destes compostos. Adicionalmente, cabe ressaltar que os valores encontrados no ensaio das isotermas estão de acordo com os valores observados na literatura, onde encontrou-se para a adsorção de fenol valores de K<sub>f</sub> em torno de 21 (METCALF, 2003). Através dos valores de 1/n, que

representa a força de interação entre adsorvato e adsorvente, é possível observar que a interação do fenol é maior na adsorção com o carvão Norit.

A partir dos testes de saturação dos sítios livres dos carvões foi possível verificar que ao utilizar solução fenólica com concentração em torno de 700-900 mg/L por 2,5 horas foi suficiente para saturar os poros. No entanto, o carvão Norit possui adsorção máxima de 36% (125mg de fenol/g de Carvão) e o carvão Carbomafra, em torno de 31% (99,5mg de fenol/g de Carvão) da concentração inicial.

O estudo da reversibilidade da adsorção (dessorção) foi realizado a fim de compreender este fenômeno como mecanismo fundamental para a regeneração biológica do adsorvente. Assim, nos testes preliminares de adsorção abiótica (sem biomassa), utilizando apenas água deionizada, foram verificados valores de dessorção de 86,8% e 71,5% para os carvões Norit e Carbomafra, respectivamente. A partir destes valores, é possível inferir que considerando a reversibilidade da adsorção como mecanismo fundamental para a regeneração biológica, o carvão Norit possui maior probabilidade de sofrer uma bioregeneração mais eficaz.

Os mesmos testes realizados na presença de biomassa (dessorção biótica), revelaram que a concentração de fenol residual após a adsorção com o carvão Norit apresentou-se 57% menor do que na ausência de biomassa. Para o carvão Carbomafra, a concentração de fenol residual encontrada foi em torno de 42% menor do que no teste sem biomassa. Estes valores corroboram para a avaliar que na presença de biomassa, assim como ocorre no processo combinado (PACT®), a biomassa degrada o que é dessorvido, causando um gradiente de concentração de fenol entre o adsorvente e a solução, resultando na regeneração do carvão.

Convém ressaltar que em testes preliminares, foi observado que o fenol é um poluente de fácil biodegradabilidade, desde que a biomassa esteja plenamente adaptada. Em situações de choques de carga, como ocorre comumente nas refinarias, o fenol, assim como outros poluentes orgânicos, torna-se tóxico à biomassa, causando queda da eficiência do sistema. Assim, o uso dos processos combinados possui grande importância, pois o mecanismo de adsorção dos poluentes é a etapa inicial, reduzindo a toxicidade do meio biológico; ocorrendo as reações de biodegradação para os substratos de crescimento. Em seguida, de acordo com os resultados expostos, é possível inferir que ocorre a regeneração biológica do carvão, deixando livre alguns sítios ativos e aumentando seu ciclo de uso no processo de tratamento.

Ainda estão em estudos as técnicas para encontrar com precisão as quantidades de fenol não dessorvíveis após os testes de dessorção. Algumas destas técnicas consistem na extração com solventes orgânicos e análise termogravimétrica.

## CONCLUSÕES

As análises de caracterização mostraram que o carvão Norit, de origem betuminosa, possui maior área disponível para adsorção que o carvão Carbomafra, de origem vegetal. Resultados estes verificados nos testes de saturação, onde o Carvão Norit apresentou maior capacidade adsortiva (125mg de fenol/g de carvão) quando comparado ao outro carvão (99,5mg de fenol/g de carvão).

Os espectros obtidos nas análises de energia dispersiva (EDS) mostraram que não há diferenças significativas entre os carvões quanto à análise elementar. Os picos correspondentes aos elementos alumínio e ferro, obtidos para o carvão Norit, apresentaram-se com baixa intensidade.

Os testes de ensaio cinético mostraram que o tempo de equilíbrio entre o carvão ativado Norit 1240W e a solução sintética de fenol ficou em torno de 8 horas, e para o carvão Carbomafra, foi em torno de 12 horas. Assim, este tempo foi utilizado para as isotermas de adsorção.

A partir dos resultados obtidos nos testes de adsorção, foi observado que o modelo da isoterma de Freundlich representou melhor o sistema estudado na faixa de concentração avaliada, mostrando que a adsorção do fenol é favorável tanto no carvão de origem vegetal quanto no carvão de origem betuminosa.



Durante os testes de saturação, foi observado que o tempo necessário para saturar os sítios livres do carvão ativado foi de aproximadamente 2,5 horas, considerando a troca do sobrenadante após 1 hora de agitação, para ambos carvões.

No teste de dessorção foi encontrado 86,8% da concentração de fenol dessorvido para a solução de acordo com o total de fenol adsorvido no carvão Norit, enquanto que para o carvão Carbomafra, a dessorção da concentração de fenol correspondeu a 71,5%. Nos testes de dessorção utilizando biomassa, foi verificado uma concentração residual de fenol 57% menor para o sistema contendo carvão Norit, quando comparado com a dessorção abiótica; e 42% menor no sistema com carvão Carbomafra e biomassa em comparação ao mesmo sistema sem biomassa.

Então, considerando a dessorção como via central para a biorregeneração do carvão ativado, pode-se supor que a regeneração biológica será limitada pela extensão deste fenômeno.

De acordo com os ensaios realizados com o fenol, foi possível verificar que considerando a dessorção como principal via de biorregeneração, o carvão Carbomafra por apresentar menor taxa de reversibilidade de adsorção pode ter sua regeneração menos eficaz que o carvão Norit. Para quantificar a extensão desta biorregeneração, estão sendo realizados estudos de extração com solventes e técnicas de análise térmica a fim de extrair a substância que não foi dessorvida para o meio.

Portanto, o carvão Norit 1240W, betuminoso, possui características estruturais e morfológicas que podem ser responsáveis pela especificidade da adsorção estudada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKTAS O., ÇEÇEN F., 2006. Effect of type of carbon activation on adsorption and its reversibility. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v.81, pp. 94–101.
2. AKTAS O., ÇEÇEN F., 2007. Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenol with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. V. 141, pp. 769–777.
3. AKTAS O., ÇEÇEN F., 2007. Bioregeneration of activated carbon: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, pp. 257–272.
4. APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21<sup>th</sup> Ed., 2005.
5. ECKENFELDER, J.W.W., 1999. *Industrial Water Pollution Control*, 3 ed. Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering. New York, USA.
6. GREGG, S.J.; SING, K. S. W.; 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press 2, p. 40–48.
7. JONGE, R.J. de, BREURE, A. M., ANDEL, J.G., 1996. Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds. *Water Research* v.30, pp. 875–882.
8. KALINSKE, A.A., 1972. Enhancement of biological oxidation of organic wastes using activated carbon in microbial suspensions. *Water Sewage Works* v.119, pp. 62–65.
9. LIM, P., OH, W. SENG C., SUJARI, A.N.A., 2012. Kinetic modeling of bioregeneration of chlorophenol-loaded granular activated carbon in simultaneous adsorption and biodegradation processes. *Bioresource Technology*, v. 114, pp. 179–187.
10. MACHADO, C. R. A. 2010. Avaliação do processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo. Dissertação de Mestrado. Escola de Química - UFRJ 2010.
11. METCAF e EDDY, 2003. *Wastewater Engineering: treatment and Reuse*, 4<sup>a</sup>. Ed, Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, D. Metcalf e Eddy, Inc., Mcgraw Hill.
12. SANT'ANNA JÚNIOR, G.L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações. 1<sup>a</sup> ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2010.
13. SUBLETTE K.L., SNIDER E. H., SYLVESTER N.D, 1982. A review of the mechanism of powdered activated carbon enhancement of activated sludge treatment. *Water Research*, v. 16, pp. 1075–1082.