

## II-222 - INTERFERÊNCIA DA TAXA DE APLICAÇÃO SUPERFICIAL NA REMOÇÃO DE FENOL POR ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS BOVINOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

**Isabel Pereira da Silva** <sup>(1)</sup>

Engenheira de Bioprocessos (2014) e Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei. Bolsista CAPES.

**Vanessa Carolina Matosinhos Gonçalves** <sup>(2)</sup>

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei. Bolsista FAPEMIG.

**Patrícia da Luz Mesquita** <sup>(3)</sup>

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2001). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Ouro Preto (2009). Doutora em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais (2016). Professora de graduação e pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Rua Elias Isaac, 81 - São Caetano - São João del-Rei/MG - CEP: 36309-090 - Brasil - Tel: (31) 99476-9002 - E-mail: [belpereirasilva@gmail.com](mailto:belpereirasilva@gmail.com)

### RESUMO

A crise hídrica, como um problema mundial, aponta para a necessidade de desenvolvimento de soluções capazes de possibilitar a recuperação de águas para reuso. Devido sua alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, o fenol, presente em diversos efluentes industriais, necessita ser removido para permitir o reuso. Nesse contexto, a adsorção destaca-se como alternativa econômica e operacionalmente vantajosa de tratamento desses efluentes. O carvão de ossos bovinos, por sua vez, é uma opção de adsorvente de baixo custo cuja matéria-prima são os ossos residuais do abate de animais. Fatores relacionados ao modo de operação dos sistemas de adsorção interferem diretamente no resultado de remoção e são particularmente relevantes quando se vislumbram futuras aplicações industriais e o escalonamento do processo. Com esse foco, a influência da taxa de aplicação superficial ( $Q_s$ ) na remoção de fenol em colunas de adsorção com carvão de ossos bovinos foi avaliada. Foram realizados 3 ensaios de remoção de fenol ( $50\text{mg.L}^{-1}$ ) por partículas de carvão de ossos bovinos entre 0,5 e 1,4mm (12,0 e 32,0mesh) em escala de bancada, mantendo-se fixos o diâmetro e a altura de leito de 7mm e 7,2cm, respectivamente, e variando a taxa de aplicação superficial ( $Q_s$ ) nos valores 0,47, 2,11 e  $3,75\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ . Para cada ensaio foram construídas curvas de ruptura, calculados parâmetros operacionais e dinâmicos e determinadas capacidades adsorptivas ( $q_0$ ) e eficiências do processo ( $\eta$ ). Taxas de aplicação superficiais menores ( $Q_s=0,47\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ ) apresentaram efeito positivo sobre a remoção de fenol em coluna de leito fixo de carvão de ossos bovinos. Os valores máximos de capacidade adsorptiva ( $q_0=4,03\text{mg.g}^{-1}$ ), tempo de serviço ( $t_B=255\text{min}$ ) e eficiência do processo ( $\eta=74,3\%$ ) obtidos nessa condição apontam para uma maior quantidade de adsorvato retida por unidade de adsorvente e um maior tempo de operação atendendo às necessidades de remoção de adsorvato. Observou-se uma relação direta entre taxas de aplicação superficial mais baixas e melhores resultados de remoção de fenol por adsorção em coluna de carvão de ossos bovinos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, carvão de ossos bovinos, fenol, reuso de água.

### INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda por água doce, o consequente aumento da poluição das águas e a redução da sua disponibilidade devido às mudanças climáticas, a crise hídrica afirma-se como um problema mundial. Aponta-se para a necessidade de desenvolvimento de soluções capazes de possibilitar a recuperação de águas para reuso ou ao menos a mitigação dos efeitos negativos da poluição ao meio ambiente (MEKONNEN e HOEKSTRA, 2016).

Dentre os poluentes considerados prioritários, ou seja, com alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, estão o fenol e seus derivados, presentes em diversos efluentes industriais (RINCÓN-SILVA; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2015). A produção de fármacos, de herbicidas, pesticidas e inseticidas, de tintas e

corantes e de plásticos e papel são fontes de efluentes poluídos com fenol em concentrações que variam entre 0,1 e 1600mg.L<sup>-1</sup>. Nos efluentes das refinarias de petróleo, a concentração desses compostos deve variar entre 6 e 500mg.L<sup>-1</sup>, enquanto nas operações de coqueificação esse valor fica entre 28 e 3900mg.L<sup>-1</sup> (BUSCA *et al.*, 2008; MOHAMMADI *et al.*, 2014). Trata-se de poluentes críticos cuja remoção ou destruição é necessária para possibilidade de reuso da água ou adequação do efluente para descarte no meio ambiente, levando em consideração seu alto grau de poluição e as exigências legais (BUSCA *et al.*, 2008; DAMJANOVIĆ *et al.*, 2010; MOHAMMADI *et al.*, 2014; VILLEGAS *et al.*, 2016).

Diversos métodos para remoção de fenóis de efluentes industriais vêm sendo estudados e dentre eles a adsorção destaca-se como uma opção interessante, principalmente do ponto de vista econômico e de simplicidade operacional (BUSCA *et al.*, 2008; KULKARNI e KAWARE, 2013; MOHAMMADI *et al.*, 2014; VILLEGAS *et al.*, 2016). A adsorção é um fenômeno de superfície descrito como uma operação unitária de transferência de massa, na qual um ou mais constituintes dissolvidos em uma fase fluida se concentram na superfície de uma fase sólida, chamada de adsorvente, devido a ação de forças superficiais. A economia associada à adsorção quando comparada a outros métodos se dá por sua reduzida ou nula demanda de energia, pela opção de utilização de adsorventes de baixo custo e pela possibilidade de regeneração do adsorvente em alguns casos (ALVES, 2017; CAVALCANTI, 2009; NIGRI *et al.*, 2017).

Diversas opções de adsorventes têm sido estudadas visando principalmente a redução de custos e uma alternativa de disposição final a resíduos/subprodutos de outras atividades. O uso de subprodutos como adsorventes representa ganhos ao meio ambiente, propiciando a redução tanto de resíduos sólidos quanto de contaminantes nos efluentes líquidos (DE GISI *et al.*, 2016; GUPTA *et al.*, 2009; PATEL *et al.*, 2015). Dentre essas opções está o carvão de ossos bovinos, um exemplo de carvão ativado alternativo produzido por meio de ossos residuais do abate de animais. A produção do carvão de ossos consiste na simultaneidade da carbonização com a ativação física. Os ossos são submetidos a altas temperaturas na ausência ou na presença limitada de oxigênio (NIGRI *et al.*, 2017; PATEL *et al.*, 2015). O carvão de ossos bovinos é produzido a partir das partes mais rígidas dos ossos, o que influencia na sua resistência mecânica e porosidade, com meso e macroporos. Diferentemente da composição de outros tipos de carvão, a fração mássica carbonácea é minoria no carvão de ossos. Cerca de 75% da composição do carvão de ossos são compostos inorgânicos, em especial, o fosfato de cálcio na forma de hidroxiapatita (HAP), o componente majoritário do osso bovino (BONECHAR, 2018; IRIARTE-VELASCO *et al.*, 2014; PATEL *et al.*, 2015).

Fatores relacionados à natureza do contaminante, do efluente a ser tratado, do adsorvente utilizado e ao modo de operação dos sistemas interferem diretamente no resultado do processo de adsorção (METCALF e EDDY, 2014; WORCH, 2012; XAVIER *et al.*, 2018). Este último é particularmente relevante quando se vislumbram futuras aplicações industriais e o escalonamento do processo, e foi o foco deste trabalho.

## OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo avaliar a interferência da condição operacional taxa de aplicação superficial no processo de adsorção para a remoção de fenol em carvão de ossos bovinos, com testes de operação contínua em colunas em escala de bancada.

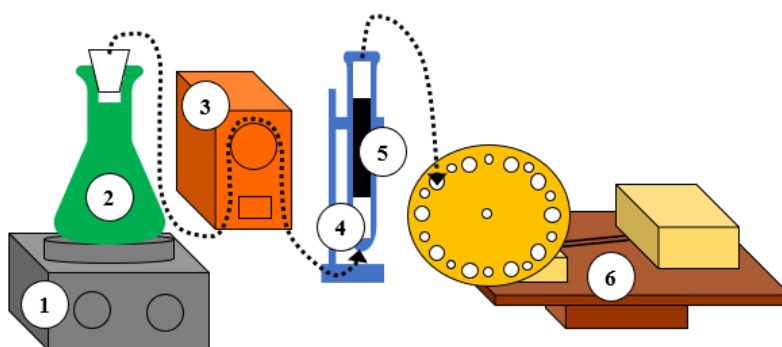
## MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar a interferência da taxa de aplicação superficial ( $Q_s$ ) no resultado de capacidade adsorptiva ( $q_0$ ) e eficiência do processo ( $\eta$ ) na remoção de fenol por adsorção em carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo, em escala de laboratório, foram realizados 3 ensaios mantendo-se fixos em 7mm e 7,2cm o diâmetro e a altura do leito, respectivamente. Foram realizados ensaios com taxas de aplicação superficial ( $Q_s$ ) iguais a 0,47, 2,11 e 3,75m<sup>3</sup>.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>.

O carvão de ossos bovinos, utilizado como adsorvente no presente trabalho, foi fornecido pela Bonechar Carvão Ativado Ltda., de Maringá-PR. O material foi produzido à temperatura de 700 a 750°C, durante 8 horas de calcinação (NIGRI *et al.*, 2017). Uma amostra representativa do adsorvente para ser utilizada nos ensaios foi retirada de um volume maior de carvão utilizando a técnica de quarteamento conforme norma

técnica para redução da amostra de campo para ensaios de laboratório (ABNT, 2001). Posteriormente, a amostra de adsorvente foi classificada de acordo com sua granulometria por peneiramento vibratório a seco durante 15 minutos a 5 rpm. Foram utilizadas peneiras vibratórias (Bertel Indústria Metalúrgica - Ltda) da série ABNT de 6, 12, 32, 48, 60 e 100mesh equivalentes a 6,300, 1,400, 0,500, 0,300, 0,250 e 0,152mm, respectivamente (MESQUITA *et al.*, 2017). Foi selecionada para utilização nos ensaios a fração do carvão de ossos bovinos com partículas entre 0,5 e 1,4mm (12-32mesh). Para remoção dos finos aderidos à superfície das partículas, a amostra selecionada foi lavada 4 vezes com água destilada, na proporção 250:1 de gramas de carvão e litros de água destilada. Por fim, o adsorvente foi seco em estufa (Sterilifer SX1.1 DTME) a 120°C por 2 horas (MESQUITA *et al.*, 2017; RIBEIRO, 2011).

A concentração da solução sintética de fenol ( $C_6H_5OH$ ) utilizada nos ensaios foi mensurada indiretamente por Demanda Química de Oxigênio (DQO). Para o preparo das soluções sintéticas de fenol com concentração em termos de DQO igual a  $60mgO_2.L^{-1}$  foram consideradas as relações estequiométricas da reação de oxidação do fenol, massa molar (MM) do fenol igual a  $94g.mol^{-1}$  e sua densidade ( $\rho$ ) de  $1,07g.cm^{-3}$ . De acordo com o método colorimétrico do refluxo fechado para baixa concentração (APHA, 2017), a DQO das soluções de fenol foi feita pela digestão em bloco digestor (Policontrol), pela leitura da absorbância em espectrofotômetro (AJX-1600) no comprimento de onda de 420nm. Os sistemas para realização dos ensaios de remoção de fenol por carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo em escala de laboratório foram montados conforme esquema apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Representação esquemática da montagem do sistema para os ensaios de remoção de fenol por carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo em escala de laboratório (1: agitador magnético; 2: solução sintética de fenol sob agitação; 3: bomba peristáltica; 4: coluna de vidro; 5: leito fixo de carvão de ossos bovinos; 6: sistema de amostragem automatizada).**

A solução de fenol foi mantida sob agitação por um agitador magnético (Thelga). A solução de fenol foi bombeada em fluxo ascendente (bomba peristáltica Instruments S.A. – Spetec Penmex 12/2) através do leito de carvão de ossos bovinos de acordo a condição de taxa de aplicação superficial de cada ensaio. Com o intuito de evitar perdas do adsorvente e garantir uma boa fixação do leito, o adsorvente foi empacotado na coluna entre duas camadas de esferas de vidro. O monitoramento da concentração de fenol na solução na saída da coluna, foi feito por meio da coleta automatizada de amostras em intervalos de tempos e da quantificação da DQO nessas amostras, como realizado para a solução sintética.

As condições operacionais utilizadas em cada ensaio de remoção de fenol por carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo são apresentadas na Tabela 1. O pH e a temperatura da solução sintética de fenol foram monitorados em cada ensaio, com valores médios de  $7,4 \pm 0,1$  e  $22,5 \pm 0,5^\circ C$ , respectivamente.

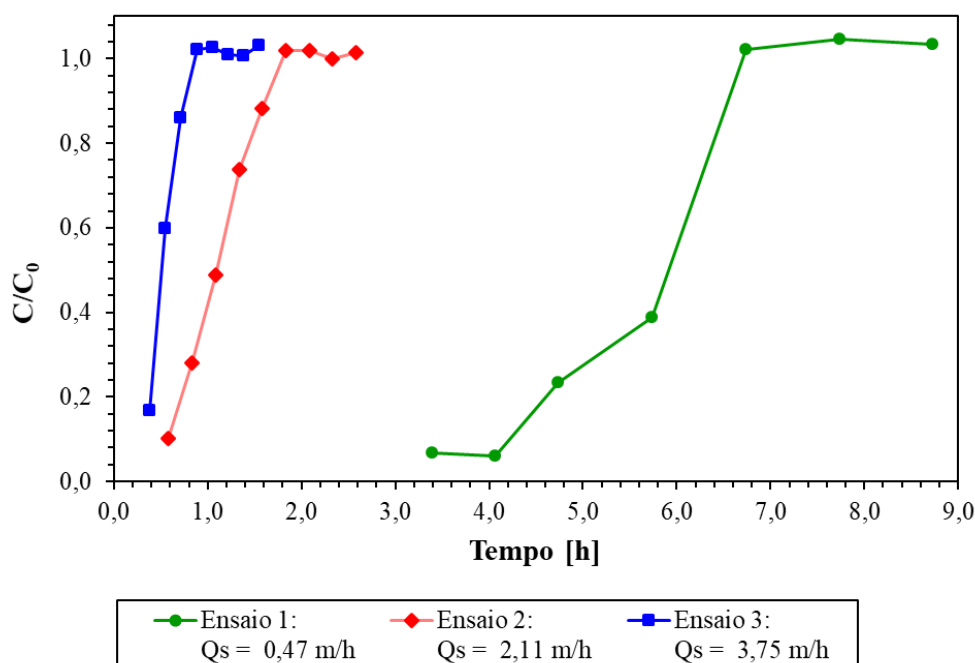
**Tabela 1: Condições operacionais utilizadas nos ensaios de remoção de fenol por carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo em escala laboratorial ( $C_0$ : concentração de fenol em termos de DQO na solução sintética ( $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ );  $Q$ : vazão volumétrica da solução sintética de fenol ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $m$ : massa de carvão de ossos bovinos no leito (g)).**

Ensaio	$C_0$ Meta [ $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$C_0$ Real [ $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ]	$Q$ Meta [ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$Q$ Real [ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$m$ [g]
1	60,0	$68\pm 2$	0,30	$0,30\pm 0,02$	1,7314
2		$60\pm 3$	1,35	$1,37\pm 0,03$	1,7769
3		$61\pm 2$	2,41	$2,38\pm 0,02$	1,8991

Com as condições operacionais apresentadas na Tabela 1 e o monitoramento da DQO no efluente da coluna, foram construídas as curvas de ruptura e determinados a capacidade adsorptiva ( $q_0$ ) e os demais parâmetros que descrevem o desempenho dos sistemas de adsorção, em cada ensaio (METCALF e EDDY, 2014; WORCH, 2012; XAVIER *et al.*, 2018).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de ruptura obtidas nos ensaios para avaliação da interferência da taxa de aplicação superficial ( $Q_s$ ) sobre a capacidade adsorptiva ( $q_0$ ) para remoção de fenol por carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo são apresentadas na Figura 2.



**Figura 2: Curvas de ruptura da adsorção de fenol por carvão de ossos bovinos em leito fixo ( $C/C_0$ : concentração relativa;  $Q_s$ : taxa de aplicação superficial da fase líquida ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ )).**

Como discutido por Metcalf e Eddy (2014), Nascimento *et al.* (2014) e Worch (2012), as curvas de ruptura das colunas de leito fixo têm forma sigmoidal e variam de 0 a 1 no eixo de concentração relativa ( $C/C_0$ ). Além disso, as curvas de ruptura mostram os pontos de ruptura e exaustão. As curvas de ruptura dos três ensaios apresentaram um padrão do formato e limites mínimo e máximo próximos ao relatado na literatura (formato sigmoidal e  $0 \leq C/C_0 \leq 1$ ) (WORCH, 2012) e os pontos de ruptura e exaustão podem ser visualizados no intervalo de tempo do gráfico da Figura 2.

Na curva de ruptura do ensaio 1, onde a vazão volumétrica utilizada foi a menor ( $Q=0,30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), referente a taxa de aplicação superficial ( $Q_s$ ) de  $0,47\text{m}^3\cdot\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ , foi observado um distanciamento do tempo de ruptura ( $t_B$ ) em relação as demais curvas. Isso sugere que houve uma melhor operação da coluna em taxas de aplicação superficial mais baixas, pois essa condição permitiu um contato adsorvente-adsorvato mais efetivo e, portanto, a obtenção de tempos de ruptura ( $t_B$ ) maiores, indicando um melhor cenário, visto que somente até o tempo de ruptura ( $t_B$ ) a coluna atende às necessidades de remoção do adsorvato da fase líquida (WORCH, 2012).

As partículas de adsorvente utilizadas nos ensaios possuem diâmetro médio ( $\phi_A$ ) igual a 0,95mm pela granulometria da fração de carvão de ossos bovinos selecionada e foram consideradas como partículas esféricas para os cálculos. Assim, as partículas de adsorvente utilizadas possuem raio médio ( $r_A$ ) igual a 0,475mm, área superficial ( $A_A$ ) de  $2,84\text{mm}^2$  e massa unitária ( $m_A$ ) de 0,31mg. Já a densidade aparente do adsorvente ( $\rho_A$ ), medida a partir da fração selecionada para a realização dos ensaios foi de  $0,68\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , dentro, portanto, do intervalo reportado pelo fornecedor (0,6 a  $0,7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) (BONECHAR, 2018). Com diâmetro igual a 7mm e altura de 7,2cm, os leitos de adsorvente utilizados nos ensaios possuem volume total ( $V_R$ ) de 2,77mL. Os demais parâmetros operacionais, que descrevem o comportamento das curvas de rupturas e da dinâmica da adsorção do fenol por carvão de ossos bovinos em leito fixo obtidos em cada ensaio, são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Parâmetros operacionais da adsorção de fenol por carvão de ossos bovinos em leito fixo ( $V_A$ : volume do leito ocupado pelo adsorvente (mL);  $V_L$ : volume vazio do leito ou ocupado pela fase líquida (mL);  $\rho_R$ : densidade do leito ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $\epsilon_R$ : porosidade do leito;  $Q_s$ : taxa de aplicação superficial da fase líquida ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ );  $Q_E$ : taxa de aplicação efetiva da fase líquida ( $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ); EBCT: tempo de residência da fase líquida (min);  $t_R$ : tempo de residência efetivo da fase líquida (min); (\*): não foi possível calcular o valor do parâmetro a partir dos dados experimentais).**

Ensaio	$V_A$ [mL]	$V_L$ [mL]	$\rho_R$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	$\epsilon_R$ [%]	$Q_s$ [ $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	$Q_E$ [ $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	EBCT [min]	$t_R$ [min]
1	2,55	0,23	0,62	8%	0,78	9,51	9,20	0,76
2	2,61	0,16	0,64	6%	3,52	60,37	2,05	0,12
3	2,79	0,00	0,68	0%	6,25	*	1,15	*

Dentre os parâmetros operacionais (Tabela 2), não foi possível calcular a taxa de aplicação efetiva ( $Q_E$ ) e tempo de residência efetivo ( $t_R$ ) da fase líquida referentes ao ensaio 3, no qual a porosidade do leito ( $\epsilon_R$ ) calculada foi zero. Essa porosidade do leito ( $\epsilon_R$ ) nula, calculada a partir do volume vazio do leito ( $V_L$ ) também igual a zero, está relacionada a uma possível compactação do leito nesse ensaio durante a montagem do sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2014; WORCH, 2012).

Devido aos baixos valores de porosidade de leito ( $\epsilon_R$ ), com valor máximo de 8% no ensaio 1, a área da secção transversal das colunas ( $A_s$ ) disponível para a passagem da fase líquida em todos os ensaios foi significativamente reduzida pela presença do adsorvente (MESQUITA *et al.*, 2017; WORCH, 2012). Portanto, a taxa de aplicação efetiva da fase líquida ( $Q_E$ ) calculada chega a ser 17 vezes maior que a taxa de aplicação superficial da fase líquida ( $Q_s$ ) no ensaio 2. Ainda devido ao efeito da porosidade do leito ( $\epsilon_R$ ), o tempo de residência da fase líquida (EBCT) é reduzido ao tempo de residência efetivo ( $t_R$ ). Também no ensaio 2, o tempo de residência da fase líquida (EBCT) sofreu a maior redução (94%) atingindo um tempo de residência efetiva ( $t_R$ ) próximo a 7 segundos.

O maior tempo de residência da fase líquida (EBCT), igual a 9,20min, foi obtido para o ensaio 1. Desde a análise das curvas de ruptura (Figura 2), foi observado um distanciamento do tempo de ruptura ( $t_B$ ) na curva do ensaio 1 em relação às demais curvas de ruptura. Esse tempo de residência da fase líquida (EBCT) elevado reforça a relação direta entre taxas de aplicação superficial mais baixas e melhores condições operacionais da coluna. Dentre os fatores associados ao modo de operação do sistema que interferem na eficiência do processo de adsorção está o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente. É preciso que o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, ou seja, o tempo de residência da fase líquida (EBCT) seja suficiente para que uma interação efetiva entre eles ocorra e, consequentemente, a adsorção (ALVES, 2017; CAVALCANTI, 2009; MARCZEWSKI *et al.*, 2016; NIGRI *et al.*, 2017; WORCH, 2012).



Na Tabela 3 são expostos os parâmetros dinâmicos, que descrevem o comportamento das curvas de rupturas e da dinâmica da adsorção do fenol por carvão de ossos bovinos em leito fixo obtidos em cada ensaio.

**Tabela 3: Parâmetros dinâmicos da adsorção de fenol por carvão de ossos bovinos em leito fixo ( $t_B$ : tempo de ruptura ou tempo de serviço da coluna (min);  $h_E$ : uso efetivo do leito (cm); LUB: altura do leito não utilizado (cm);  $t_M$ : tempo de movimento da ZTM (min);  $h_Z$ : altura da ZTM (cm);  $U_Z$ : velocidade de deslocamento da ZTM (cm.h<sup>-1</sup>); ZTM: zona de transferência de massa).**

Ensaio	$t_B$ [min]	$h_E$ [cm]	LUB [cm]	$t_M$ [min]	$h_Z$ [cm]	$U_Z$ [cm.h <sup>-1</sup> ]
1	255,0	5,4	1,8	155,4	3,4	1,30
2	28,0	3,1	4,1	75,2	8,3	6,59
3	15,4	3,5	3,7	31,3	7,3	13,94

Avaliando-se os parâmetros dinâmicos, pôde-se verificar como a resistência à transferência de massa afetou a altura do leito utilizada até o ponto de ruptura, expressa na forma do uso efetivo do leito ( $h_E$ ). Nas colunas 2 e 3, operadas em maiores taxas de aplicação superficial ( $Q_S$ ), e consequentemente com resistência a transferência de massa mais baixas, o adsorvente e a ruptura do leito ocorre mais rapidamente ( $t_B=28$ min e  $t_B=15,4$ min, respectivamente), em comparação à coluna 1 operada com taxa de aplicação superficial menor ( $t_B=255$ min). Desta forma, a fração do leito efetivamente utilizada é menor nos ensaios 2 e 3 comparativamente ao ensaio 1 ( $h_E=3,1$ cm,  $h_E=3,5$ cm e  $h_E=5,4$ cm, respectivamente), uma vez que, a partir do ponto de ruptura, a coluna passa a não atender mais às necessidades de remoção de adsorvato. A altura do leito não utilizado (LUB) é complementar à altura correspondente ao uso efetivo do leito ( $h_E$ ).

A altura ( $h_Z$ ) e o tempo de movimento ( $t_M$ ) da zona de transferência de massa (ZTM) também estão associados à resistência a transferência de massa, que por sua vez, está relacionada à taxa de aplicação superficial ( $Q_S$ ). Nos ensaios 2 e 3, cuja taxa de aplicação superficial ( $Q_S$ ) são maiores, e então a resistência a transferência de massa é menor, o grau de inclinação da curva de ruptura é maior (Figura 2). Dessa maneira, a zona de transferência de massa (ZTM) refletidas nas curvas de ruptura possuem alturas maiores ( $h_Z=8,3$ cm e  $h_Z=7,3$ cm, respectivamente) e tempos de movimento menores ( $t_M=75,2$ min e  $t_M=31,3$ min, respectivamente), quando comparados aos valores do ensaio 1 ( $h_Z=3,4$ cm e  $t_M=155,4$ min), operado com menor taxa de aplicação superficial ( $Q_S$ ). Quanto maior for a altura ( $h_Z$ ) e menor for o tempo de movimento ( $t_M$ ) da zona de transferência de massa (ZTM), maior será sua velocidade de deslocamento ( $U_Z$ ), percorrendo assim o leito mais rapidamente e alcançando o ponto de exaustão em menor tempo ( $t_E$ ) (EL-NAAS; ALHAIJA; AL-ZUHAIR, 2017; MOHAMMED *et al.*, 2015; QIAN *et al.*, 2018; VEIT *et al.*, 2009; WANG; LI; ZENG, 2015; XU *et al.*, 2019). Enfim, por meio dos parâmetros dinâmicos da Tabela 3 é possível visualizar mais uma vez como taxas de aplicação superficial ( $Q_S$ ) mais baixas influenciam positivamente no processo de adsorção.

Os resultados da capacidade adsortiva ( $q_0$ ) e eficiência do processo ( $\eta$ ) obtidos nos ensaios para avaliação da interferência da taxa de aplicação superficial ( $Q_S$ ) na remoção de fenol por adsorção em carvão de ossos bovinos em coluna de leito fixo são apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4: Capacidade adsortiva e eficiência do processo de remoção de fenol por adsorção em carvão de ossos bovinos em leito fixo ( $Q_S$ : taxa de aplicação superficial da fase líquida (m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>);  $q_0$ : capacidade adsortiva (mg.g<sup>-1</sup>);  $\eta$ : eficiência do processo (%);  $R^2$ : coeficiente de determinação).**

Ensaio	$Q_S$ [m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> ]	$q_0$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	$\eta$ [%]	$R^2$
1	0,47	4,03	74,3%	0,9774
2	2,11	2,84	44,6%	0,9961
3	3,75	2,40	48,7%	0,9915

O maior valor de capacidade adsortiva ( $q_0$ ), de 4,03mg.g<sup>-1</sup>, foi obtido para o ensaio 1, conforme esperado a partir das análises da curva de ruptura e dos parâmetros operacionais e dinâmicos realizadas anteriormente. Este resultado aponta também para um efeito positivo de baixas taxas de aplicação superficial sobre o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato, e consequentemente, sobre uma melhor condição de operação do

sistema (EL-NAAS; ALHAIJA; AL-ZUHAIR, 2017; MOHAMMED *et al.*, 2015; QIAN *et al.*, 2018; VEIT *et al.*, 2009; WANG; LI; ZENG, 2015; XU *et al.*, 2019).

A eficiência máxima do processo ( $\eta$ ) de remoção de fenol por adsorção em carvão de ossos bovinos em leito fixo foi alcançada no ensaio 1, com valor de 74,3%. Trata-se de um valor 27 pontos percentuais acima da média de eficiência dos demais ensaios ( $\eta_{\text{MÉDIA}}=46,7\pm0,1\%$ ). O efeito positivo de baixas taxas de aplicação superficial ( $Q_s$ ) sobre uma melhor condição de operação do sistema foi reforçado mais uma vez com esse resultado. Em outras palavras, além de ter retido uma maior quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente, o sistema, quando operado sob menores taxas de aplicação superficial ( $Q_s$ ), apresentou uma capacidade adsortiva até o tempo de ruptura ( $q_B$ ) mais próxima da capacidade adsortiva total ( $q_0$ ), ou seja, operou por um maior período de tempo atendendo às necessidades de remoção do adsorvato da fase líquida, antes de atingir o ponto de ruptura (WORCH, 2012).

## CONCLUSÕES

Taxas de aplicação superficial mais baixas favoreceram a operação do sistema de remoção de fenol em coluna de leito fixo de carvão de ossos bovinos. Os valores máximos de capacidade adsortiva ( $q_0=4,03\text{mg.g}^{-1}$ ), tempo de serviço ( $t_B=255\text{min}$ ) e eficiência do processo ( $\eta=74,3\%$ ) obtidos nessas condições apontaram para uma maior quantidade de adsorvato retida por unidade de adsorvente ( $4,03\text{mg.g}^{-1}$ ) e um maior tempo de operação atendendo às necessidades de remoção do adsorvato da fase líquida (255min).

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à CAPES e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR NM 27/2001 - Agregados: Redução da amostra de campo para ensaios de laboratório. 2001, Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2001. p. 7.
2. ALVES, A. DE P. Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: análise técnica e termodinâmica. 2017. 98 f. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.
3. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 23ª ed. Washington: APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2017.
4. BONECHAR. Carvão Ativado. Disponível em: <<http://www.bonechar.com.br/carvaoativado>>. Acesso em: 18 maio de 2018.
5. BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 265–288, 2008.
6. CAVALCANTI, J. E. W. DE A. Manual de Tratamento de Efluentes Industriais. 1ª ed. São Paulo, SP: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.
7. DAMJANOVIĆ, L. et al. The investigation of phenol removal from aqueous solutions by zeolites as solid adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 184, p. 477–484, 2010.
8. DE GISI, S. et al. An overview of low-cost adsorbents for wastewater treatment. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 9, p. 10–40, 2016.
9. EL-NAAS, Muftah H; ALHAIJA, Manal A; AL-ZUHAIR, Sulaiman. Evaluation of an activated carbon packed bed for the adsorption of phenols from petroleum refinery wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017.
10. GUPTA, V. K. et al. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment - a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 783–842, 2009.
11. IRIARTE-VELASCO, U.; AYASTUY, J. L.; ZUDAIRE, L.; SIERRA, I. An insight into the reactions occurring during the chemical activation of bone char. *Chemical Engineering Journal*, v. 251, p. 217–227, 2014.
12. KULKARNI, S. J.; KAWARE, J. P. Review on research for removal of phenol from wastewater. *International Journal of Scientific and Research Publications*, v. 3, p. 1–5, 2013.
13. MARCZEWSKI, A. W. et al. Adsorption equilibrium and kinetics of selected phenoxyacid pesticides on activated carbon: effect of temperature. *Adsorption*, v. 22, p. 777–790, 2016.

14. MEKONNEN, M.; HOEKSTRA, A. Four billion people experience water scarcity. *Science Advances*, p. 1–7, 2016.
15. MESQUITA, P. da L.; CRUZ, M. A. P.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; NUCCI, E. R.; ROCHA, S. D. F. Removal of refractory organics from saline concentrate produced by electrodialysis in petroleum industry using bone char. *Adsorption*, v. 23, p. 983–997, 2017.
16. METCALF & EDDY. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 5a ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2014.
17. MOHAMMADI, S. et al. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*, v. 53, p. 2215–2234, 2014.
18. MOHAMMED, Nishil et al. Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns. *Carbohydrate Polymers*, 2015.
19. NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. 1a ed. Fortaleza / CE: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.
20. NIGRI, E. M.; CECHINEL, M. A. P.; MAYER, D. A.; MAZUR, L. P.; LOUREIRO, J. M.; ROCHA, S. D. F.; VILAR, V. J. P. Cow bones char as a green sorbent for fluorides removal from aqueous solutions: batch and fixed-bed studies. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 2364–2380, 2017.
21. PATEL, S. et al. Synthesis and characterisation of mesoporous bone char obtained by pyrolysis of animal bones, for environmental application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 2368–2377, 2015.
22. QIAN, Wenbin et al. Computational simulations of the mass transfer zone in GS adsorption column packed with Fe-type ion exchanger. *Chemosphere*, 2018.
23. RIBEIRO, M. V. *Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2011.
24. RINCÓN-SILVA, N. G.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. Equilibrium, kinetics and thermodynamics study of phenols adsorption onto activated carbon obtained from lignocellulosic material (*Eucalyptus Globulus* labill seed). *Adsorption*, v. 22, p. 33–48, 2015.
25. VEIT, Márcia Teresinha et al. Efeito da vazão volumétrica nas curvas de ruptura para o sistema de biossorção de Cr (III) e Ni (II). v. 5, p. 186–194, 2009.
26. VILLEGAS, L. G. C. et al. A short review of techniques for phenol removal from wastewater. *Current Pollution Reports*, v. 2, p. 157–167, 2016.
27. WANG, Wenqing; LI, Mingyu; ZENG, Qingxuan. Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: Experiments and models fitting and evaluating. *SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY* v. 149, p. 16–23, 2015.
28. WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment - Fundamentals, process, and modeling*. 1a ed. Dresden: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012.
29. XAVIER, A. L. P.; ADARME, O. F. H.; FURTADO, L. M.; FERREIRA, G. M. D.; DA SILVA, L. H. M.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Modeling adsorption of copper (II), cobalt (II) and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 516, p. 431–445, 2018.
30. XU, Lei et al. Removal of Toluene by Adsorption / Desorption Using Ultra - stable Y Zeolite. *Transactions of Tianjin University*, 2019.