

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Departamento de Engenharia Química

G

E

Q



Trabalho de Conclusão de Curso

**ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO
UTILIZANDO-SE BIOCARVÃO E CARVÃO ATIVADO
PARA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO DE BENZENO,
TOLUENO E P-XILENO**

Thaísa Magalhães Elvas

***Orientador: Prof. Jorge Vinícius Fernandes Lima
Cavalcanti***

**Recife/PE
2022**

DEQ –Departamento de
Engenharia Química
Cidade Universitária- Recife –
PECEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21268717

THAÍSA MAGALHÃES ELVAS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO-SE BIOCARVÃO E
CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO DE BENZENO,
TOLUENO E P-XILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso de
graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Jorge Vinicius
Fernandes Lima Cavalcanti.

Recife

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Elvas, Thaísa Magalhães.

Estudo do processo adsorptivo utilizando-se biocarvão e carvão ativado para remoção por adsorção de benzeno, tolueno e p-xileno / Thaísa Magalhães Elvas. - Recife, 2022.

48 : il., tab.

Orientador(a): Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

1. Adsorção. 2. Carvão ativado. 3. BTX. 4. Modelo de Langmuir. I. Cavalcanti, Jorge Vinícius Fernandes Lima. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

THAÍSA MAGALHÃES ELVAS

**ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO-SE BIOCARVÃO E
CARVÃO ATIVADO PARA REMOÇÃO POR ADSORÇÃO DE BENZENO,
TOLUENO E P-XILENO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Coordenação do Curso de
graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do
título de Bacharel em Engenharia
Química.

Aprovado em: 08/11/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Otidene Rossiter Sá da Rocha (1ª Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Erica Janaina de Moraes Dantas (2ª Examinadora)
Universidade Federal de Pernambuco

DEDICATÓRIA

Aos meus avós maternos,
Sipriano da Silva Neto e Maria do Carmo Nunes da Silva,
que sempre acreditaram em mim e
me incentivaram a levar a sério os estudos desde criança.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, cujas bênçãos se estendem sobre mim e minha família, me dando saúde e sabedoria para realizar os meus sonhos.

Aos meus pais, Alexandre e Maria Elizabete, que desde sempre me apoiaram e me incentivaram nos estudos, por vezes se sacrificando para que eu pudesse fazer cursinhos, isoladas e atividades extracurriculares importantes na minha formação acadêmica. Bem como agradeço ao meu irmão Diego e demais familiares que sempre se preocuparam comigo e com o meu bem estar.

Aos meus amigos queridos, que também me apoiaram em momentos mais desafiadores, bem como compartilharam a alegria de conquistas pessoais e profissionais, especialmente meu namorado Felipe Nunes Walmsley, o qual muito me deu suporte em toda a etapa final da graduação e, mais ainda, durante a escrita desse trabalho; João Victor M. Amorim, Fabian Cavalcanti M. Filho, Cecília Costa Holanda, Tatiana Alves e outros tantos amigos que fazem parte da minha vida.

Também aos meus colegas de curso, com os quais muitos momentos de estudo e suporte foram compartilhados. Com certeza a graduação não seria a mesma sem eles.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química (DEQ), minha gratidão por todos os conhecimentos e, por vezes, conselhos compartilhados, especialmente o professor Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti, que me orientou no presente trabalho.

RESUMO

Há uma crescente preocupação relativa à contaminação de efluentes derivados das indústrias de petróleo e gás, uma vez que os tratamentos de água convencionais não removem os resíduos petroquímicos desses efluentes. Dessa forma, tem sido feita uma busca por tratamentos alternativos, como processos adsorptivos utilizando-se carvão ativado, de modo a reduzir a carga desses poluentes no meio ambiente até chegar a níveis aceitáveis para o correto descarte.

Assim, no presente trabalho, foram abordadas a eficiência de adsorção de dois tipos de carvão, sendo eles biocarvão e carvão comercial *synth*, como adsorventes em sistemas monocomponente e multicomponente contendo benzeno, tolueno e p-xileno (BTX), bem como a eficiência de remoção de tolueno em ambos os sistemas. O biocarvão utilizado nos experimentos foi produzido a partir da queima de madeira em atmosfera deficiente de oxigênio e não sofreu processo de ativação.

Foi utilizado o modelo de Langmuir como método de análise para auxiliar na escolha do carvão mais adequado para o processo de purificação com base na adsorção do tolueno em líquido em sistemas mono e multicomponente.

Ademais, foram feitas análises de equilíbrio, que mostraram um bom ajuste de R^2 do modelo de Langmuir para ambos os carvões em sistemas mono e multicomponentes. Além disso, o carvão *synth* apresentou curvas mais favoráveis à adsorção de tolueno em relação ao biocarvão.

Finalmente, foi possível calcular os parâmetros de equilíbrio para cada um dos tipos de carvão, sob o modelo de Langmuir e considerando tolueno em sistema monocomponente, sendo $K_L = 0,059$ e $q^{sat} = 211,16 \text{ mg.g}^{-1}$; $K_L = 0,031$ e $q^{sat} = 133,53 \text{ mg.g}^{-1}$ os parâmetros de equilíbrio dos carvões *synth* e biocarvão conforme o modelo da isoterma de Langmuir, respectivamente. Os parâmetros de equilíbrio em sistema multicomponente foram, respectivamente, para o carvão *synth* e biocarvão: $K_L = 0,226$ e $q^{sat} = 131,70 \text{ mg.g}^{-1}$; $K_L = 0,051$ e $q^{sat} = 130,77 \text{ mg.g}^{-1}$.

Assim, ambos os carvões apresentaram resultados satisfatórios de adsorção, sendo o carvão *synth* o que mais se destacou. No entanto, isso pode ser justificado pelo fato de o biocarvão não ter sofrido processo de ativação.

Palavras-chave: Adsorção, BTX, biocarvão, Langmuir.

ABSTRACT

There is an increasing concern related to effluents derived from oil and gas industries, since conventional water treatments do not remove petrochemical residues from these effluents. Therefore, research for alternative treatments like adsorptive processes using activated carbon has been done in order to reduce the amount of polluting substances in local environment until it reaches acceptable levels of wastewater discharge.

So, in this current work, the adsorption efficiency of two types of carbon was carried out, being them biochar and synth activated carbon as adsorbents in monocomponent and multicomponent systems containing benzene, toluene and p-xylene (BTX) as well as toluene removal efficiency in both systems. The biochar used in the experiments was produced by burning wood in an oxygen deficient atmosphere and has not suffered the activation process.

The Langmuir model was applied as the analysis method in order to help choose the most appropriate carbon type for the purification process based on toluene adsorption in liquid in mono and multicomponent systems.

Furthermore, equilibrium analyses were carried out and showed a good R^2 fit for both carbon types and mono and multicomponent systems. Also, synth activated carbon was found to be more favorable to toluene adsorption than biochar.

Finally, it was possible to calculate the equilibrium parameters for each carbon type previously mentioned, considering toluene in monocomponent systems, being $K_L = 0,059$ and $q^{sat} = 211,16 \text{ mg.g}^{-1}$; $K_L = 0,031$ and $q^{sat} = 133,53 \text{ mg.g}^{-1}$ the equilibrium parameters for synth activated carbon and biochar, respectively, according to Langmuir isotherm model. Considering toluene in multicomponent systems, the calculated equilibrium parameters for each carbon type were $K_L = 0,226$ and $q^{sat} = 131,70 \text{ mg.g}^{-1}$; $K_L = 0,051$ and $q^{sat} = 130,77 \text{ mg.g}^{-1}$ for synth activated carbon and biochar respectively.

Thus, both carbon types achieved satisfactory adsorption results, with the synth coal having better results. However, this can be justified by the fact that the biochar had not been subjected to any chemical activation process.

Keywords: Adsorption, BTX, biochar, Langmuir.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do benzeno	19
Figura 2. Estrutura química do tolueno	20
Figura 3. Estrutura química do p-xileno	21
Figura 4. Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões	22
Figura 5. Diferentes tipos de isotermas e suas respectivas interpretações	26
Figura 6. Sistema de equipamentos formado pelo CLAE e detectores UV e de condutividade	30
Figura 7. Representação das microestruturas do biocarvão e do carvão comercial ativado em Microscopia Eletrônica de Varredura nas ampliações 1000x, 2000x, 3000x, 5000x e 10000x	33
Figura 8. Estrutura cristalina do carvão comercial (CC) e do biocarvão (BC)	34
Figura 9. Representação das curvas de equilíbrio de adsorção de C1 em t = 120 min	37
Figura 10. Representação das curvas de equilíbrio de adsorção de C2 em t = 120 min	37
Figura 11. Representação das curvas de equilíbrio de adsorção em t = 120 min	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise das áreas superficiais do carvão synth e biocarvão (Isoterma BET)	32
Tabela 2. Resultados obtidos no estudo do equilíbrio para o benzeno em sistema multicomponente	35
Tabela 3. Resultados obtidos no estudo do equilíbrio para o tolueno em sistema multicomponente	36
Tabela 4. Resultados obtidos no estudo do equilíbrio para o p-xileno em sistema multicomponente	36
Tabela 5. Parâmetros de equilíbrio do processo adsortivo de tolueno em carvões C1 e C2.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

θ	Theta (grau em ângulo)
Å	Angstrom
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e p-Xileno
BTX	Mistura de solução aquosa de Benzeno, Tolueno e p-Xileno
C_0	Concentração inicial (mg.L^{-1})
C_{eq}	Concentração no equilíbrio (mg.L^{-1})
CA	Carvão ativado
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Análise de difração de raio-X
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
H_3PO_4	Ácido fosfórico
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

K_L	Constante de adsorção de Langmuir
K^{sat}	Constante de saturação
Mesh	Número de abertura por polegada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
ONU	Organização das Nações Unidas
q_{eq}	Constante de capacidade adsortiva no equilíbrio
q_t	Constante de capacidade adsortiva no tempo t
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV	Ultravioleta
$ZnCl_2$	Cloreto de zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 ÁGUAS DE PETRÓLEO	18
2.2 BTX	18
2.3 BENZENO	19
2.4 TOLUENO	20
2.5 PARA-XILENO	20
2.6 ADSORÇÃO	21
2.7 CARVÃO ATIVADO	22
2.8 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	23
2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	25
2.9.1 Isoterma de Langmuir	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 MATERIAIS	28
3.1.1 Reagentes	28
3.1.2 Equipamentos, materiais e vidrarias	28
3.2 METODOLOGIA	31
3.2.1 Preparo da amostra	31
3.2.2 Estudo do equilíbrio de adsorção	31

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	32
4.1 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	34
5. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso mineral renovável imprescindível ao desenvolvimento da vida terrestre, uma vez que não apenas é nutriente necessário para o bom funcionamento do organismo de seres vivos, tem inúmeras aplicações, tais como geração de energia, matéria prima em produção industrial, diluição de efluentes domésticos e industriais, além da manutenção do equilíbrio das condições ecológicas ambientais (GARCIA *et al.*, 2015).

A depender de cada tipo de uso, a análise da qualidade de água deve ser realizada a partir de parâmetros físico-químicos de modo que ela apresente características que garantam a segurança dos usuários e que seja confiável (GOBIRA; DUARTE, 2018).

Apesar da importância desse composto, a degradação da qualidade do meio ambiente e, em geral, da água, tende a piorar no Brasil devido, principalmente, ao lançamento de esgotos não tratados nos rios que atravessam as cidades. Como principais receptores destes efluentes, os rios recebem esgoto tratado de 1.848 municípios e o esgoto não tratado de 1.360 municípios (IBGE, 2020).

Segundo a Resolução nº 430/2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que regulamenta os padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, nem todos os efluentes industriais são separados dos domésticos. Isso porque o CONAMA considera como esgotos sanitários os despejos líquidos residenciais e comerciais, bem como águas de infiltração na rede coletora de esgotos, as quais podem conter efluentes industriais e não domésticos. O que ocorre, então, no processo de geração de efluentes, é um cenário em que apenas 46% do que é coletado recebe tratamento antes de voltar ao meio ambiente (ROCHA; KLIGERMAN; OLIVEIRA, 2019).

Nesse contexto, tem se tornado crescente a preocupação com a qualidade do efluente que é liberado no meio ambiente a partir das refinarias de petróleo, uma vez que a indústria de petróleo e gás é uma das oito indústrias que mais utilizam água em suas operações (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

Como essa indústria é caracterizada pelo grande volume de consumo de água e também pela geração de efluentes associados a atividades de extração (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). De acordo com o World Bank Group (1998), a quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional à quantidade de óleo

refinado. No Brasil, as refinarias da PETROBRAS geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado.

As águas de produção que saem das refinarias são efluentes complexos, de salinidades elevadas, cuja composição pode variar amplamente, dependendo do tipo de campo e da sua idade, origem e qualidade do óleo, bem como do procedimento usado para sua extração (STEPHENSON, 1991).

Também são encontrados, nesses efluentes, grandes quantidades de contaminantes, como traços de óleo e graxa, compostos sulfurados e orgânicos, como o BTX (benzeno, tolueno e p-xileno). Para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria descarta, aproximadamente, de 0,75 g a 6 g de BTX no efluente (WORLD BANK GROUP, 1998).

Os compostos BTX são grupos de hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo, considerados como os mais perigosos e danosos ao meio ambiente e à saúde. Eles são compostos orgânicos que apresentam um elevado potencial de contaminação, sendo o benzeno considerado o mais tóxico entre eles, devido ao seu potencial carcinogênico e mutagênico (LUZ, 2009; CETESB, 2022).

O tolueno, por sua vez, é um importante solvente orgânico usado em diversas reações de interesse industrial, como na fabricação de polímeros e participação da composição de produtos químicos orgânicos, como benzeno, uretano e poliuretano (SHI et al., 2021; CETESB, 2022). Já o p-xileno é um produto intermediário essencial na indústria, especialmente para o ácido tereftálico purificado, cujas aplicações industriais são diversas, podendo ser utilizado na produção de fibras de poliéster, resinas e películas (IHS MARKIT, 2022). Apesar de sua importância para a indústria, rejeitos contendo tolueno e p-xileno podem ser considerados perigosos contaminantes, dada a natureza irritante das moléculas (CETESB, 2022).

A questão mais alarmante, no tocante aos danos causados aos efluentes, é que os processos convencionais de tratamento de água, como floculação, coagulação e desinfecção, são insuficientes no que tange à remoção de poluentes como o benzeno, tolueno e p-xileno, não garantindo, assim, a qualidade almejada da água (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011. p. 18). Assim sendo, se faz necessária a aplicação de etapas complementares, como a utilização de filtro de adsorção com carvão ativado devido à sua alta viabilidade, baixo custo e eficiência, como um método alternativo para a remoção de frações de poluentes da água (FARHADIAN et al., 2008).

Dessa forma, tem-se investigado materiais adsorventes com o intuito de remover uma grande variedade de contaminantes, como carvões ativados (KATSIGIANNIS *et al.*, 2015; REN *et al.*, 2021) e biocarvões (LI *et al.*, 2019), de modo a determinar a eficiência do carvão comercial e do biocarvão quanto à remoção de poluentes do meio ambiente.

O objetivo geral deste trabalho consiste em estudar o processo adsorativo de remoção de BTX em meio aquoso, utilizando dois tipos de materiais adsorventes, biocarvão e carvão ativado, visando atingir os seguintes objetivos específicos:

- Realizar estudos do equilíbrio adsorativo;
- Utilizar ferramentas matemáticas computacionais para ajuste dos dados experimentais aos modelos adsorativos clássicos, sendo de particular interesse o modelo de Langmuir;
- Realizar uma comparação qualitativa com experimentos prévios sobre a adsorção de tolueno por carvão ativado em sistemas monocomponente.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÁGUAS DE PETRÓLEO

Dentre os diversos rejeitos gerados por atividades extrativistas e industriais, esse trabalho tem particular interesse naqueles gerados pela indústria do petróleo. Em (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011 pp. 2-3) os autores discutem a geração de águas efluentes pelo processo de extração de óleo e gás, em que as águas bombeadas para o reservatório geológico misturam-se com a água e os compostos de petróleo naturalmente presentes. Além disso, os autores notam que a água efluente, que constitui a maior parte dos rejeitos das operações em plataformas de petróleo marítimas, é produzida constantemente nessas operações, e pode conter até 578 ppm de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno) (NEFF; LEE; DEBLOIS, op. cit. p. 5).

Além das observações supracitadas, (FERREIRA *et al*, 2018) reforçam que água é o resíduo gerado em maior quantidade nas atividades extrativas de petróleo em todo o mundo e (SANTOS, 2013) afirma que as refinarias são um dos maiores poluidores da indústria de petróleo, pois tem a capacidade de poluir a água, o solo e o ar.

Frente à necessidade do tratamento de águas de petróleo, faz-se necessário realizar o tratamento adequado a esses efluentes de acordo com o tipo e quantidade de contaminante encontrado no efluente (TIBURTIUS *et al*, 2005).

Tradicionalmente, adota-se métodos focados em separar a água das fases sólida, gasosa e líquida não-aquosa. Para esse fim, geralmente são adotados processos de separação mecânica, como flotação e filtração, ou mesmo centrifugação, no caso de gotículas de óleo suspensas na água (NEFF; LEE; DEBLOIS, op. cit. pp. 17-18). Entretanto, processos químicos e mecânicos podem ser ineficientes na remoção de orgânicos dissolvidos, e a separação das fases pode não ser completa (NEFF; LEE; DEBLOIS, op. cit. p. 18).

2.2 BTX

Dentre os contaminantes presentes em águas efluentes de petróleo, o BTX, composto de benzeno, tolueno e isômeros de xileno (para os fins deste documento,

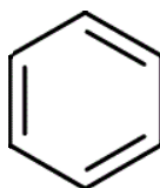
p-xileno), é de particular interesse. Esses compostos são de grande utilidade como matéria-prima na produção de petroquímicos (SHI *et al.*, 2021) e, portanto, além de estarem presentes naturalmente em depósitos de petróleo, têm suas concentrações artificialmente elevadas a fim de atender as necessidades dos processos industriais.

A principal preocupação com a contaminação gerada por BTX está relacionada à nocividade de seus componentes. Estudos que investigam o papel do BTX em doenças ocupacionais indicam que a exposição prolongada ao BTX pode resultar em aberrações cromossômicas (SANTIAGO *et al.*, 2014) ou risco elevado de câncer, com o benzeno sendo considerado particularmente nocivo nesse último caso (BLANC-LAPIERRE; SAUVÉ; PARENT, 2018 ; EDOKPOLO; YU; CONNELL, 2014).

2.3 BENZENO

É um hidrocarboneto aromático, contaminante universal de exposição ubíqua no meio ambiente e nos processos de trabalho. Esta substância está presente na composição da gasolina e em outros compostos orgânicos produzidos pela indústria química e petroquímica (WEISEL, 2010). Também é utilizado na síntese de compostos orgânicos, como etilbenzeno, fenol, ciclohexano, entre outros. Tem como características, boa volatilidade e inflamabilidade.

Figura 1: Estrutura química do benzeno.



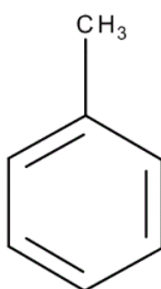
Fonte: MERCK, 2021.

O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX (MANAHAN, 1992). A exposição prolongada a este composto é associada ao desenvolvimento de leucemia mielóide. Além disso, segundo (CETESB, 2022), a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o benzeno como cancerígeno humano (Grupo 1).

2.4 TOLUENO

É um composto orgânico volátil com odor aromático. O principal uso do composto é como a mistura BTX na gasolina. Também é empregado como solvente em tintas, revestimentos, óleos e resinas, matéria-prima na produção de benzeno, fenol e outros solventes orgânicos, bem como na fabricação de polímeros, tintas, vernizes e borracha (CETESB, 2022).

Figura 2: Estrutura química do tolueno.



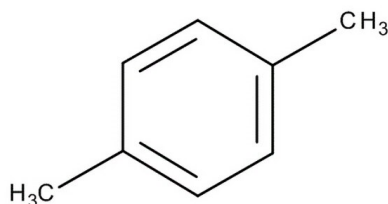
Fonte: MERCK, 2021.

Uma das características principais deste produto é a sua rápida evaporação, combinada com um alto poder de solvência. Quanto à exposição prolongada, o tolueno pode causar cefaléia, irritação das vias respiratórias e, em casos mais graves, levar à surdez.

2.5 PARA-XILENO

É um hidrocarboneto aromático constituído por uma mistura dos isômeros o-xileno, m-xileno e p-xileno. Geralmente, o xileno comercial contém 20% do isômero orto, 40% do meta e 20% do para-xileno, além de 15% de etilbenzeno e pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos aromáticos. Os 3 xilenos são usados individualmente como matéria-prima em vários processos industriais, como na indústria química, de plásticos, de couro, de tecidos e de papéis, além de serem empregados como componentes de detergentes, solventes para tintas e lacas, revestimentos e adesivos, em mistura da gasolina, entre outros (CETESB, 2022).

Figura 3: Estrutura química do p-xileno.



Fonte: MERCK, 2021.

Dentre as principais tecnologias para remoção de compostos orgânicos voláteis, como o p-xileno, de soluções aquosas, existem a oxidação e biofiltração, que atuam na destruição da molécula, bem como separação por membranas ou adsorção, que atuam na remoção da partícula no fluido (SILVA e ROCHA, 2011).

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um método de transferência de massa, no qual explora-se a capacidade de um material sólido adsorver uma determinada substância contida em uma solução que pode ser tanto gasosa ou líquida, permitindo a separação dos componentes. É um fenômeno de superfície, no qual adsorvatos são transferidos da solução e se acumulam na interface da fase sólida, conhecida como adsorvente (MANEERUNG et al., 2015).

Existem dois tipos de adsorção. A adsorção física se assemelha à condensação, e depende de forças de fraca intensidade, denominadas forças de Van Der Waals, entre o adsorvente e o adsorvato. Já a adsorção química (ou quimissorção), as moléculas se unem à superfície do adsorvente por ligações químicas covalentes, que se acomodam em sítios de maneira a obterem o maior número de coordenação possível com o substrato. Assim, a distância entre o adsorvente e o adsorvato é menor na adsorção química (ATKINS e PAULA, 2002).

A adsorção, como método de separação, é bastante utilizada por apresentar simplicidade de execução, ser favorecido a baixas temperaturas, apresentar boa relação custo benefício, eficiência em soluções diluídas e seletividade molecular elevada, permitindo a separação de vários componentes com baixo consumo energético (SILVA et al., 2007; BONILLA-PETRICIOLET et al., 2017).

No entanto, características técnicas e econômicas dos processos de

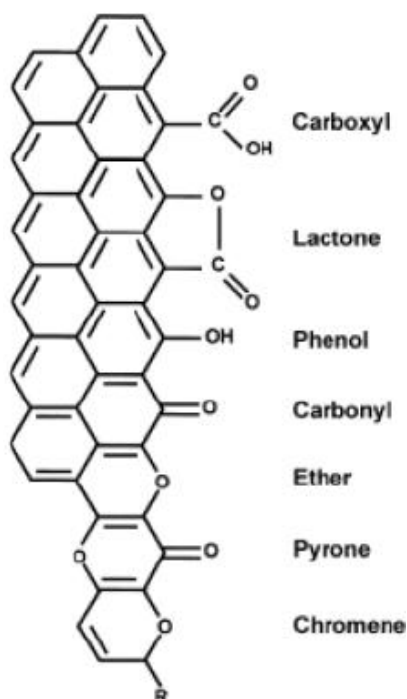
adsorção dependem de alguns fatores, como o tipo de adsorvente, o adsorvato desejado, as condições de operação, a regeneração do adsorvente (BARQUILHA; BRAGA, 2021), a área superficial do adsorvente, o tamanho dos poros, a temperatura e as características físico-químicas do adsorvente e adsorvato (RUTHVEN, 1984).

São adotados pares de adsorvente-adsorvato nos processos adsorptivos, sendo os mais utilizados são: sílica gel e água; zeólita e água, e carvão ativado e álcool (VODIANITSKAIA, 2016).

2.7 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado (CA) é um material poroso feito de carbono que apresenta uma forma microcristalina não gráfica. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície.

Figura 4: Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.



Fonte: CASTILLA, 2004.

A estrutura do CA é basicamente constituída por vértices e bordas que podem acomodar uma série de elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam em grupos funcionais. O oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, presente principalmente nos grupos funcionais carbonila, carboxila,

hidroxila e enóis. Estes grupos superficiais influenciam a reatividade e as propriedades de adsorção do material (CHEN et al, 2003).

O processo de ativação consiste em reagir o material com uma solução de agente químico ativante (que pode ser ZnCl_2 , H_2SO_4 , NaOH , CaCl_2 , H_3PO_4 , entre outros), carbonizar a mistura em ausência de oxigênio, resfriá-la e lavá-la, visando ao aumento da área superficial.

Em geral, o produto da carbonização de matéria orgânica pode conter diversos compostos cuja carbonização ou combustão foi incompleta, em particular aqueles que se apresentam como resina. Esses materiais tendem a acumular-se nos poros do carvão produzido, e o processo de ativação busca completar a combustão ou promover a volatilização destes compostos, de forma que os poros do carvão tornem-se livres, aumentando, assim, a área superficial (MOHAMMAD-KHAH e ANSARI, 2019). Ao se tornar ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna equiparável a uma rede interna de túneis que se bifurcam sucessivamente em canais menores (CLAUDINO, 2000).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado. As aplicações dos carvões ativados são diversas, podendo-se citar como exemplos de interesse:

- A purificação de águas residuais e industriais (FERREIRA FILHO, 1996);
- A recuperação de solventes;
- A redução direta de gases poluentes como o monóxido de carbono;
- A suportação de catalisadores para reações gás-sólido (JÜNTGEN, 1986).

2.8 CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo do equilíbrio de adsorção é imprescindível para obtenção de informações a respeito desse processo de separação, uma vez que descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. Ele é efetuado ao fixar-se uma quantidade de adsorvente e colocá-la em contato com volumes líquidos contendo o adsorbato em diferentes concentrações. Em todos poderá ser verificado que o processo adsorptivo ocorrerá até que se atinja uma concentração de equilíbrio,

e a capacidade de adsorção do adsorvente também poderá ser verificada, conforme Equação 1 (COONEY, 1999).

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (1)$$

Em que q é a capacidade de adsorção (quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, dada em mg.g^{-1}), C_0 e C_{eq} são as concentrações do adsorvato, inicial e no equilíbrio (mg.L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução em litros, e m é a massa de adsorvente em gramas.

Partindo da Equação 1, Silva e Mello (2021) propõem um modelo do desenvolvimento cinético do processo adsorptivo, considerando que a taxa global de adsorção é equivalente à diferença entre as taxas de adsorção e dessorção, e considerando também o aumento da capacidade adsorptiva como uma função do tempo até atingir o equilíbrio, quando $dq/dt = 0$. Por meio dessas considerações, os autores obtêm a Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n \times (q_{eq} - q_t)^n \quad (2)$$

Em que q_t e q_{eq} representam, respectivamente, a capacidade adsorptiva no tempo t e em equilíbrio, n indica a ordem do modelo cinético e K_n é a constante cinética, a qual varia de acordo com a ordem.

Assim, pode-se obter as equações a seguir para o modelo de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_{eq} - q_t) \quad (3)$$

Em que K_1 é a constante cinética das taxas de adsorção em suas devidas ordens, cujas unidades são representadas como min^{-1} e $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, respectivamente. Integrando a Equação 3 em função do tempo, obtém-se:

$$q_t = q_{eq} \times (1 - e^{-K_1 t}) \quad (4)$$

Parametrizando a Equação 4, obtém-se a equação:

$$y = a \times (1 - e^{-bx}) \quad (5)$$

De modo que $a = q_{eq}$, $b = K_1$ e $t = x$ para a pseudo primeira-ordem, que será utilizado no modelo de Langmuir. Finalmente, ao se construir um gráfico relacionando q e C_{eq} , para uma temperatura constante, obtém-se o gráfico de uma isoterma de adsorção.

2.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

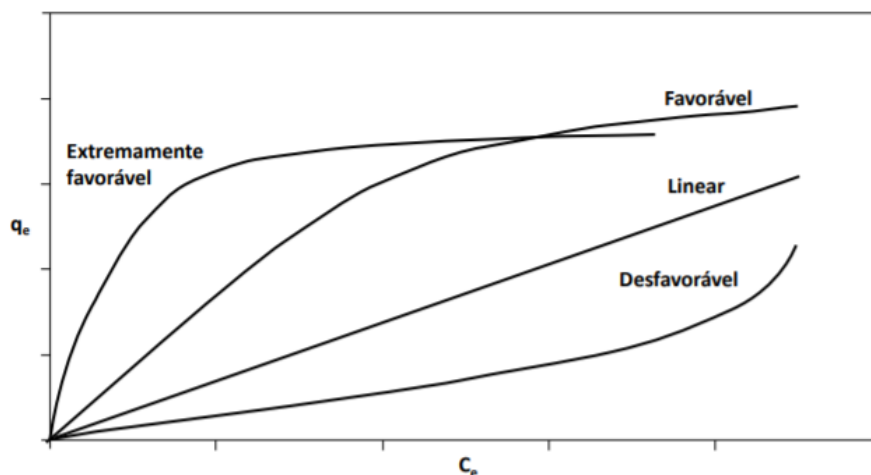
Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, quantitativamente, a adsorção de solutos por sólidos à temperatura constante. Essa isoterma mostra a quantidade de soluto adsorvida por uma superfície adsorvente em função da concentração de equilíbrio do soluto depois de um tempo suficientemente longo (BOHN et al., 1979).

Existem várias isotermas, mas as equações mais comumente utilizadas são as de Langmuir e Freundlich, já que tornam possível prever a capacidade máxima de adsorção do material, assim como descrevem bem o comportamento dos dados experimentais (VIDAL et al., 2012).

As isotermas são curvas que indicam o modo como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, bem como se a purificação desejada pode ser obtida, além de determinar se o adsorvente pode ser economicamente viável para a remoção do contaminante (RUTHVEN, 1984).

Pode-se obter uma isoterma ao traçar a relação entre a quantidade adsorvida q_e (mg/g) e a concentração da fase fluida C_e (mg/L) a uma dada temperatura, conforme a Figura 5.

Figura 5: Diferentes tipos de isotermas e suas respectivas interpretações.



Fonte: Nascimento *et al*, 2020.

As isotermas se configuram em 3 tipos:

- Isoterma linear: indica que a quantidade de soluto adsorvido é proporcional à concentração do fluido. Neste caso, não é possível obter a capacidade adsorptiva máxima.
- Isoterma convexa: dita desfavorável, ela indica que pouco material é adsorvido em baixas concentrações do fluido. Além disso, ela leva a uma longa zona de transferência de massa no leito.
- Isoterma côncava: podem ser favoráveis ou extremamente favoráveis. Essa isoterma indica a remoção de quantidade relativamente altas do material em concentrações mais baixas. Quanto mais côncava a curva, mais favorável e, por isso, maior a capacidade adsorptiva do material (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

2.9.1 Isoterma de Langmuir

É um modelo simples, o qual assume que o adsorvato se comporta como um gás ideal em situações isotérmicas. Essa isoterma é válida para as seguintes hipóteses:

- Existe um número definido de sítios;
- Esses sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem entre si;

- A adsorção ocorre monocamada;
- Cada sítio só comporta uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al., 2020).

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (6)$$

Em que q_{eq} é a capacidade de adsorção (mg.g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade adsorptiva máxima (mg.g^{-1}), K_L representa a constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mg^{-1}) e C_{eq} é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

Dividindo-se a Equação 6 por K , no numerador e no denominador, e representando $q_{m\acute{a}x}$ como q^{sat} , obtém-se a Equação 7:

$$q_{eq} = \frac{q^{sat} \times C_{eq}}{\frac{1}{K} + C_{eq}} \quad (7)$$

Ao linearizar a Equação 7, pode ser obtida a seguinte equação:

$$y = \frac{P_1 \times x}{P_2 + x} \quad (8)$$

De modo que os parâmetros de adsorção de Langmuir são encontrados, a partir da Equação 8: $P_1 = q^{sat}$, $q_{eq} = y$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais e equipamentos foram cedidos ao longo dos experimentos pelo Laboratório de Cromatografia Industrial do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.1.1 Reagentes

- Água destilada;
- Biocarvão;
- Carvão comercial da marca Synth;
- Metanol P.A;
- Tolueno P.A.

3.1.1.1 Carvões

Foram analisados em laboratório dois tipos de carvão, sendo utilizado o carvão comercial ativado da marca Synth. Já o segundo tipo foi o biocarvão, proveniente da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Ele foi obtido a partir da queima de madeira em atmosfera deficiente de oxigênio, num processo conhecido como pirólise em ambiente controlado. Assim, o biocarvão foi produzido a partir de um resíduo, com o intuito de ter utilidade no processo de remoção de impurezas.

O biocarvão inicialmente não possuía a mesma granulometria do carvão Synth, que passou pela peneira de 100 Mesh, e, assim, foi preparado de modo que não apresentasse uma diferença apreciável nos experimentos com relação à granulometria. É interessante afirmar, também, que o biocarvão utilizado nos experimentos não sofreu processo de ativação química.

3.1.2 Equipamentos, materiais e vidrarias

- Almofariz;
- Balança analítica de precisão *Shimadzu* LIBROR EB-330H;
- Balão volumétrico de 100 mL;
- Batoque de plástico;
- Béquer 50 mL;

- Cronômetro;
- Cuba ultrassônica Yaxun YX3080;
- Detector de condutividade *Shimadzu* CDD-6A;
- Detector UV CG 435-B;
- Espátula;
- Frascos de vidro âmbar com vedação de plástico;
- HPLC modelo *Shimadzu* LC-6A;
- Mesa agitadora Quimis ®;
- Mesa secadora;
- Microseringa de vidro Hamilton 50 µL;
- Papel de filtro qualitativo Celab (12,5 cm de diâmetro, classe A);
- Peneira granulométrica em inox ASTM 100 Mesh;
- Pêra;
- Pistilo;
- Proveta graduada de 50 mL;
- Proveta 500 mL;
- Suporte universal com garra

3.1.2.1 HPLC (ou CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência é uma técnica utilizada na separação de componentes de uma amostra que se distribuem nas fases móvel e estacionária. Essa técnica é aplicada em análises de compostos não voláteis ou termicamente instáveis e possibilita maior eficiência de separação de moléculas que sejam solúveis na fase móvel, como espécies iônicas e macromoléculas (COLLINS, 2006).

Nos experimentos descritos neste documento, a fase móvel utilizada foi uma solução 70:30 (v/v) metanol/água destilada. Esta solução foi levada anteriormente à cuba ultrassônica a 30W durante 10 min, a fim de que as bolhas geradas na mistura fossem rompidas, evitando que as bolhas, ao passarem pela coluna de cromatografia preenchida com octadecil-silício, pudessem gerar inconsistência de resultados.

Em seguida, a mistura foi adicionada ao reservatório da fase móvel, que saiu do cromatógrafo a uma vazão de aproximadamente 1 mL/min em direção ao detector de UV, passando em seguida pelo detector de condutividade. Conectado a

este, está um computador que recebe o sinal do detector, processa e registra os cromatogramas do experimento.

O sistema de detecção mais utilizado na HPLC é o fotométrico, que se baseia na absorbância do UV-Visível, razão pela qual o comprimento de onda do detector de UV se manteve a $\lambda = 254 \text{ nm}$, uma vez que este é o comprimento de onda em que se observa uma maior absorção de energia em compostos aromáticos devido às duplas ligações, presentes no tolueno.

A cromatografia se baseia nos diferentes tempos de detecção para cada composto, gerando, assim, uma área diretamente proporcional à concentração de analito na solução. A aquisição de tais dados foi realizada através do software *Peaksimple II* da *SRI Instruments*, instalado no computador.

Figura 6: Sistema de equipamentos formado pelo CLAE e detectores UV e de condutividade.



Fonte: O autor (2022).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Preparo da amostra

Inicialmente, percebeu-se que o biocarvão não apresentava a mesma granulometria do carvão comercial. Por isso, usando almofariz e pistilo, o mesmo foi macerado e, em seguida, passou pela peneira de 100 Mesh.

A partir da solução matriz de 300 mg/L de BTX, foram preparadas diluições, variando-se de 3 a 300 mg.L⁻¹ para o estudo do equilíbrio.

Foi levado o carvão ativado à mesa secadora para evitar umidade. Após retirar o carvão comercial e o biocarvão da mesa secadora e deixá-los esfriar sobre a bancada por cerca de 5 minutos, foram separados frascos de vidro âmbar e, usando uma pequena espátula, foram feitas medições em balança analítica de 0,05 g de carvão ativado adicionado a esses frascos, dividindo-se igualmente os frascos contendo carvão synth (C1) e biocarvão (C2).

3.2.2 Estudo do equilíbrio de adsorção

A partir da solução de 300 mg.L⁻¹ de BTX, foram preparadas soluções nas seguintes concentrações: 3, 6, 12, 30, 60, 120, 180 e 300 mg.L⁻¹ em balão volumétrico de 100 mL. Analogamente ao feito no estudo cinético, 50 mL de cada solução foi adicionada a frascos âmbar contendo 0,05 g de carvão. Esse experimento foi realizado em triplicata, para análise dos carvões C1 e C2. Após as respectivas misturas, as amostras foram levadas à mesa agitadora, onde permaneceram por 120 min.

Em seguida, as amostras foram filtradas e injetadas no HPLC com a utilização de uma microseringa, a fim de obter os cromatogramas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES

O biocarvão e o carvão comercial ativado *synth* foram caracterizados morfologicamente e estruturalmente por técnicas como difratometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise de área superficial específica pela isoterma BET.

A teoria Brunauer, Emmett e Teller (BET) estende os postulados de Langmuir de modo a permitir uma adsorção mais abrangente, para a formação multicamada sobre a superfície do adsorvente (SILVA *et al.*, 2022).

Os resultados da análise de áreas superficiais dos dois tipos de carvão foram apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Análise das áreas superficiais do carvão synth e biocarvão (Isoterma BET).

Amostra	Área superficial (m².g⁻¹)	Volume dos poros (cm³.g⁻¹)	Diâmetro dos poros (Å)
Biocarvão (BC)	426,2	0,072	35,9
Carvão comercial (CC)	549,1	0,105	39,5

Fonte: O autor (2022).

A partir da Tabela 1, pôde-se notar que a área superficial, bem como o volume dos poros do biocarvão eram menores que os do carvão comercial. Isso implica dizer que o carvão comercial possui um maior número de poros disponíveis para a adsorção. O diâmetro dos poros do biocarvão também se apresentaram menores que o do carvão comercial, no entanto, a diferença não foi tão significativa.

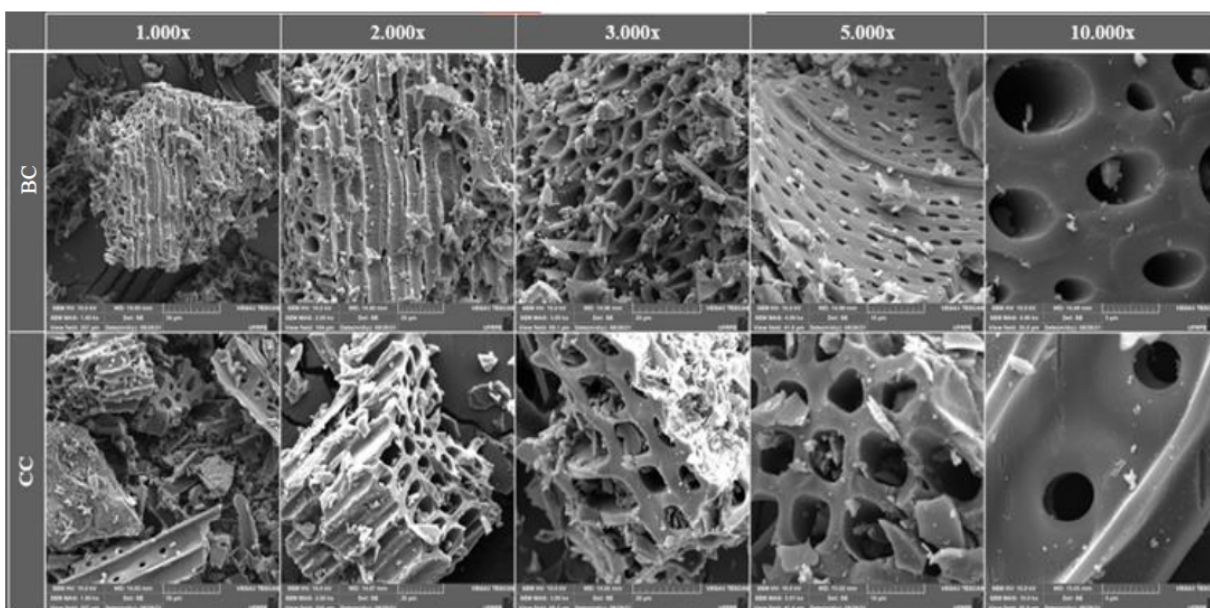
De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), sólidos porosos que contém diâmetros maiores que 50 nm são chamados de macroporosos; diâmetros entre 2 e 50 nm são mesoporosos e os que têm poros menores que 2 nm são os microporosos (NAIK; GHOSH, 2009). Dessa maneira, os dois tipos de carvão se configuram como sólidos mesoporosos.

Com o intuito de estudar a microestrutura dos carvões em questão, ambos foram analisados no microscópio eletrônico de varredura VEGA3 TESCAN, com

diferentes ampliações, conforme Figura 7, de modo que os aspectos morfológicos da superfície de ambos os carvões foram determinados.

O MEV é um dos aparelhos mais versáteis disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos, que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos presentes em uma amostra sólida (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas. Instrumentos comerciais apresentam, geralmente, valores da ordem de 2 a 5 nanômetros, conforme a Figura 7, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI *et al.*, 1987).

Figura 7: Representação das microestruturas do biocarvão e do carvão comercial ativado em Microscopia Eletrônica de Varredura nas ampliações 1000x, 2000x, 3000x, 5000x e 10000x.

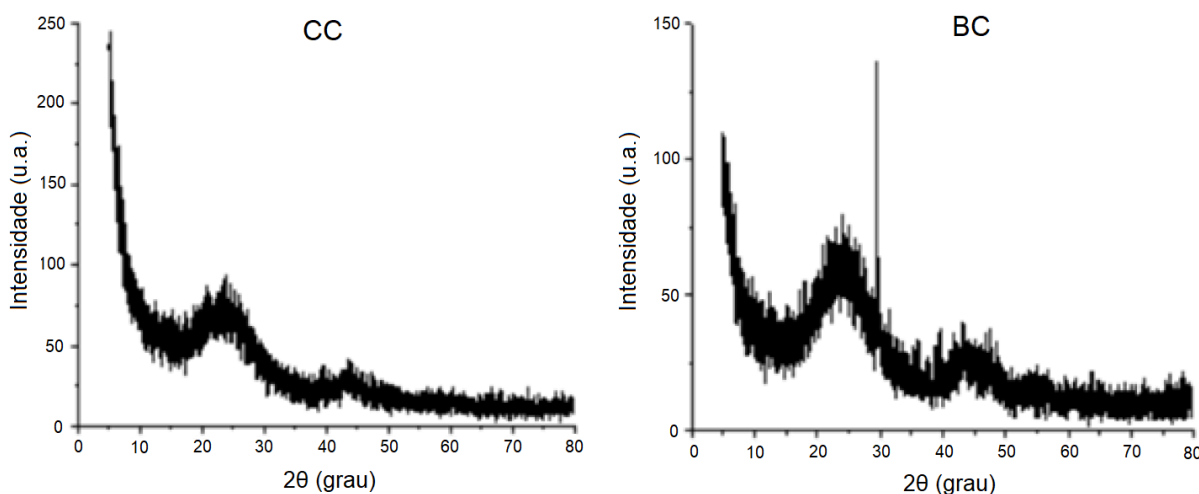


Fonte: O autor (2022).

A partir da Figura 7 pôde-se perceber que as microestruturas dos carvões apresentaram sítios muito próximos da homogeneidade, de modo que esses poros se encaixam na sua distribuição de frequência dentro de uma situação mesoporosa.

Já a difratometria de raios-X, realizada através do aparelho *DRX D8 ADVANCE Bruker*, resultou em dois gráficos, apresentados na Figura 8.

Figura 8: Estrutura cristalina do carvão comercial (CC) e do biocarvão (BC).



Fonte: O autor (2022).

De acordo com a Figura 8, ambos os carvões apresentaram curvas similares de intensidade. Assim, aliando-se as informações contidas nas Figuras 7 e 8, pode-se afirmar que o carvão comercial é composto por folhas de grafite em estrutura lamelar. O biocarvão, no entanto, apresenta um pico destoante, que representa uma falha, proveniente de algum grupo funcional que permaneceu como impureza no material, identificada pelo DRX.

A suspeita de impureza, identificada no biocarvão, faz sentido, uma vez que este foi produzido através da pirólise de um resíduo de madeira em atmosfera deficiente de oxigênio.

4.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A partir do experimento de equilíbrio, em que diferentes concentrações do BTX foram analisadas, foi possível extrair os dados de adsorção dos componentes individuais do BTX, submetidos a C1 e a C2. Tais ensaios de equilíbrio foram apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4, sendo feitos no tempo de 120 minutos, alterando-se apenas as concentrações das soluções de BTX.

Tabela 2: Resultados obtidos no estudo do equilíbrio para o benzeno em sistema multicomponente.

CARVÃO SYNTH (C1)			BIOCARVÃO (C2)		
C_0	C_{eq}	q_{eq}	C_0	C_{eq}	q_{eq}
35,21	1,24	33,97	35,21	8,21	27,00
70,42	4,68	65,74	70,42	21,06	49,36
140,83	24,59	116,25	140,83	50,39	90,44
211,25	64,07	147,18	211,25	62,35	148,89
281,66	68,38	213,29	281,66	130,06	151,60
352,08	137,89	214,19	352,08	127,87	160,21

Fonte: O autor (2022).

A partir dos dados obtidos da Tabela 2, pôde-se perceber que, para cada concentração inicial (C_0) de benzeno, os valores de C_{eq} do carvão synth eram geralmente inferiores aos valores de C_{eq} do biocarvão na mesma concentração.

Essa tendência é observável para o benzeno, tolueno e p-xileno, exceto para 2 valores do benzeno ($C_0 = 211,25$ e $352,08$ mg/L), cujos pontos de C_{eq} relativos a C1 se apresentaram pouco superiormente aos relativos a C2. Quanto a estes pontos de dados, de acordo com a magnitude da diferença observada, ensaios adicionais seriam necessários para determinar se esta foi causada pelo erro aleatório da medição.

Apesar desses dois pontos discrepantes, obteve-se resultados mais favoráveis para C1, o que implica dizer que o carvão synth foi mais eficiente em remover cada um dos componentes individuais do que o biocarvão, principalmente em baixas concentrações. Em altas concentrações, observa-se uma diferença menor entre os valores de C_{eq} para C1 e C2.

Outro ponto que deve ser considerado é que, com o aumento da concentração inicial dos componentes individuais do BTX (C_0), houve aumento de C_{eq} e de q_{eq} , de forma que a diferença relativa entre C1 e C2 em termos de C_{eq} torna-se muito menor do que a observada em baixas concentrações.

Tabela 3: Resultados obtidos no estudo do equilíbrio para o tolueno em sistema multicomponente.

CARVÃO SYNTH (C1)			BIOCARVÃO (C2)		
C_0	C_{eq}	q_{eq}	C_0	C_{eq}	q_{eq}
17,28	0,19	17,08	17,28	4,83	12,44
34,55	1,28	33,27	34,55	10,69	23,86
69,10	4,24	64,87	69,10	23,09	46,01
103,65	17,48	86,17	103,65	30,44	73,22
138,21	20,43	117,77	138,21	37,82	100,39
172,76	45,93	126,83	172,76	52,23	120,53

Fonte: O autor (2022).

Tabela 4: Resultados obtidos no estudo do equilíbrio para o p-xileno em sistema multicomponente.

CARVÃO SYNTH (C1)			BIOCARVÃO (C2)		
C_0	C_{eq}	q_{eq}	C_0	C_{eq}	q_{eq}
12,22	0,13	12,10	12,22	3,03	9,19
24,45	1,44	23,01	24,45	7,34	17,11
48,90	1,66	47,24	48,90	20,58	28,32
73,35	7,75	65,59	73,35	24,68	48,67
97,80	9,95	87,84	97,80	38,41	59,39
122,25	21,63	100,62	122,25	48,08	74,37

Fonte: O autor (2022).

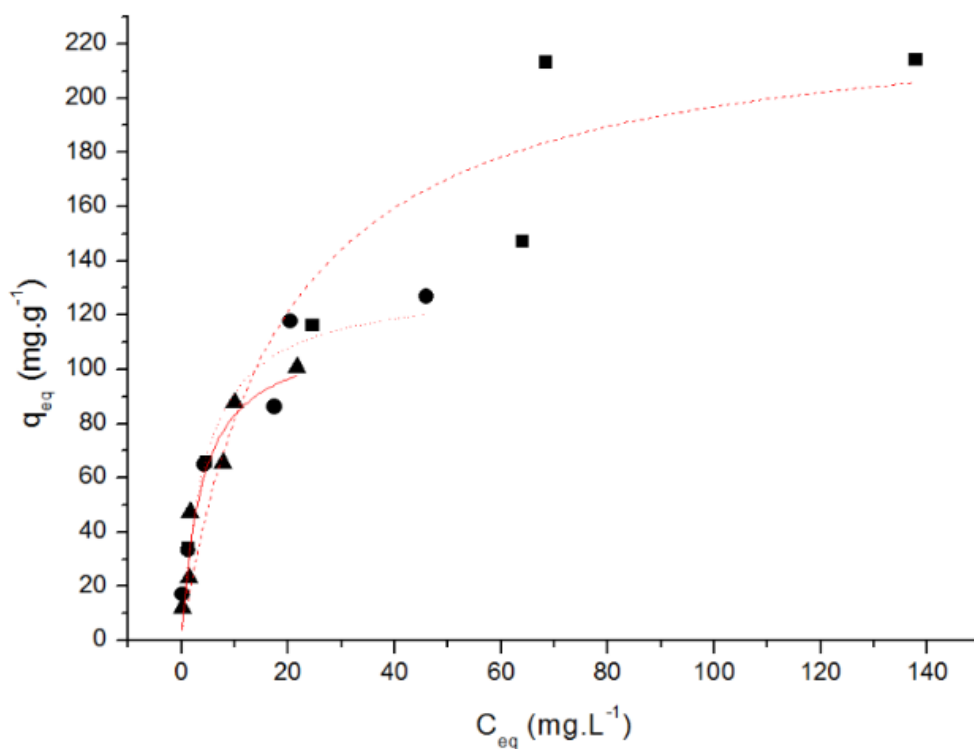
Analogamente ao observado na Tabela 2, pôde-se observar também nas Tabelas 3 e 4 que, para cada concentração inicial (C_0) de tolueno e p-xileno, os valores de q_{eq} do carvão synth eram geralmente superiores aos valores de q_{eq} do biocarvão na mesma concentração.

Tal resultado se deve a alguns fatores diferenciais entre os dois tipos de carvão, tendo em vista que o carvão comercial sofreu o processo de ativação, enquanto o biocarvão não. Além disso, dados da Tabela 1 mostram que, devido, provavelmente, à ativação do carvão C1, a área superficial e o volume de poros de C1 é maior. Assim, era esperado que o carvão synth obtivesse melhores resultados de adsorção para os 3 compostos.

Os gráficos das Tabelas 2, 3 e 4 foram representados pelas Figuras 9 e 10.

Figura 9: Representação das curvas de equilíbrio de adsorção de C1 em $t = 120$ min.

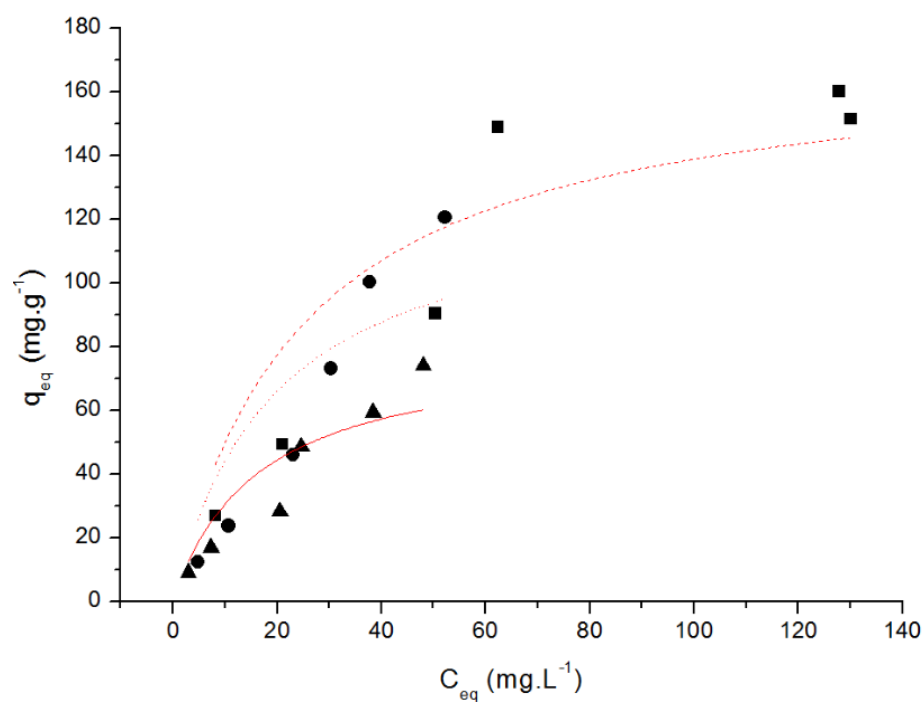
(■) benzeno (●) tolueno (▲) p-xileno



Fonte: O autor (2022).

Figura 10: Representação das curvas de equilíbrio de adsorção de C2 em $t = 120$ min.

(■) benzeno (●) tolueno (▲) p-xileno



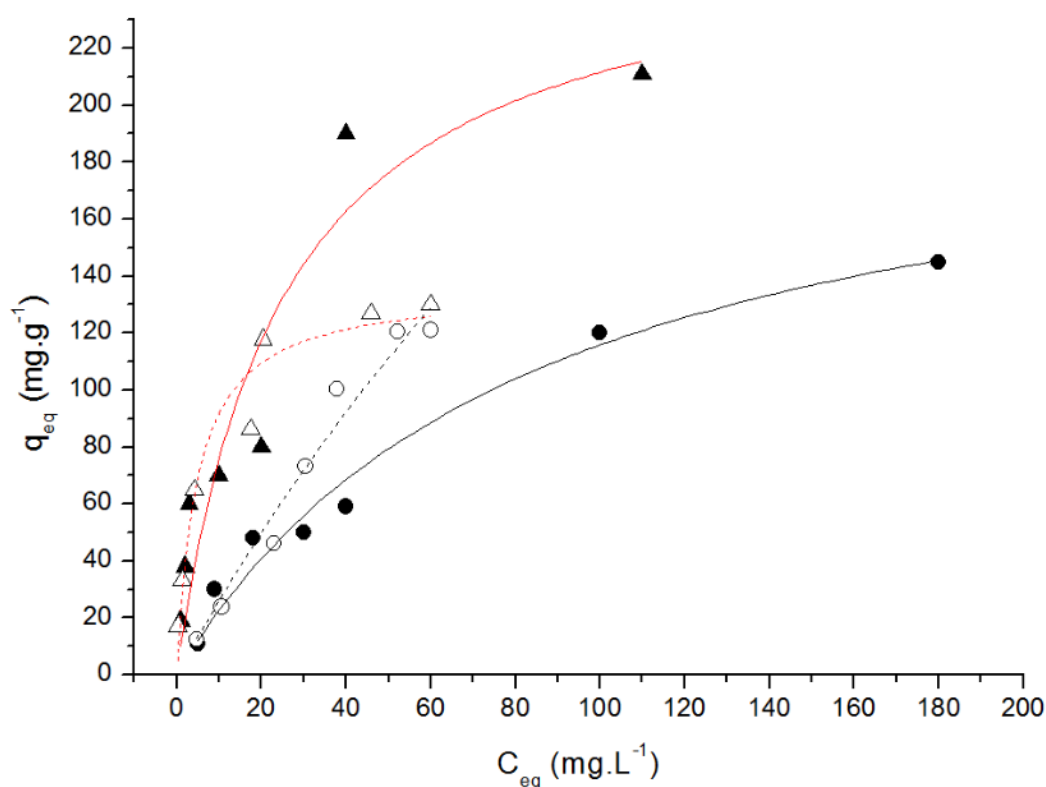
Fonte: O autor (2022).

As Figuras 9 e 10 mostram as curvas comparativas de cada componente na mistura BTX para os carvões C1 e C2. Pode-se perceber que as curvas de equilíbrio são consistentes entre os dois tipos de carvão, sendo a ordenação da eficácia de remoção de cada componente a mesma para os dois tipos de carvão.

Uma outra análise pode ser feita comparando-se os resultados obtidos em um estudo prévio também realizado pela autora, conforme Figura 11:

Figura 11: Representação das curvas de equilíbrio de adsorção em $t = 120$ min.

(▲) C1 em Tolueno monocomponente (△) C1 em Tolueno multicomponente BTX
(●) C2 em Tolueno monocomponente (○) C2 em Tolueno multicomponente BTX



Fonte: O autor (2022).

A Figura 11 representa a comparação de um estudo prévio em que foi feito o experimento, sob as mesmas condições do BTX, mas com o tolueno em sistema monocomponente, submetido à ação dos carvões C1 e C2, com o presente estudo do tolueno em sistema multicomponente BTX.

Essa figura indica que o carvão C1 em tolueno monocomponente tem maior capacidade de adsorção que o carvão C2 em tolueno monocomponente, bem como C1 em tolueno multicomponente BTX tem maior capacidade de adsorção que C2 em

tolueno multicomponente BTX. Logo, o carvão C1 tem uma maior eficiência de remoção do tolueno que C2, tanto em sistemas monocomponente como em multicomponente.

É importante ressaltar também que, ao comparar apenas o carvão synth, a capacidade de adsorção de C1 em baixas concentrações de equilíbrio tende a ser ligeiramente maior para o tolueno como componente individual do BTX. No entanto, a partir de uma concentração próxima de 20 mg.L^{-1} , a capacidade adsorptiva do C1 em tolueno monocomponente passa a ser bem maior. Resultado similar foi obtido pelos autores (Rajabi et. al, 2021) ao fazerem a comparação de tipos diferentes de biocarvão utilizando compostos orgânicos voláteis em sistemas multicomponente.

Isso pode ser explicado pelo fato de que, em um sistema multicomponente, há uma competição entre os componentes individuais de uma mistura pela ocupação dos mesmos sítios de sorção do carvão ativado, o que resulta em uma adsorção absoluta menor para cada espécie (RAJABI et al., 2021). Assim sendo, o tolueno em sistema monocomponente é melhor removido da solução do que em sistema multicomponente, como no BTX. No entanto, a ordem da capacidade de adsorção para cada espécie permanece semelhante quando se compara os sistemas mono e multicomponente.

Com relação ao biocarvão, pode-se observar que, a baixas concentrações, há um comportamento relativamente análogo ao que ocorreu com o carvão synth. No entanto, entre as concentrações de 20 a 40 mg.L^{-1} , há um aumento significativo da capacidade de adsorção de C2 em tolueno como componente individual do BTX em relação ao C2 em tolueno em sistema monocomponente. Isso se deve, provavelmente, a um erro aleatório na medição. Há, no entanto, a partir de 40 mg.L^{-1} , uma tendência de aumento da capacidade adsorptiva de tolueno em sistema monocomponente, o que se aproxima mais do resultado teórico esperado.

Em ambos os tipos de carvão, as capacidades máximas de adsorção de C1 e de C2 foram encontradas para o tolueno em sistemas monocomponente, o que corrobora para o fato de que a competição de componentes em uma mistura reduz a capacidade máxima adsorptiva do carvão em solução.

A partir da simulação dos modelos de equilíbrio no software *Origin*, os dados dos parâmetros de equilíbrio da equação de pseudo primeira-ordem, referentes à Figura 9, foram apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros de equilíbrio do processo adsorptivo de tolueno em carvões C1 e C2.

CARVÃO SYNTH (C1)		BIOCARVÃO (C2)	
Isoterma de Langmuir (tolueno em sistema monocomponente)			
K _L	0,059 ± 0,014	K _L	0,031 ± 0,004
q ^{sat} (mg.g ⁻¹)	211,16 ± 16,47	q ^{sat} (mg.g ⁻¹)	143,53 ± 5,34
R ²	0,888	R ²	0,961
Isoterma de Langmuir (tolueno em sistema multicomponente BTX)			
K _L	0,226 ± 0,138	K _L	0,051 ± 0,002
q ^{sat} (mg.g ⁻¹)	131,70 ± 13,70	q ^{sat} (mg.g ⁻¹)	130,77 ± 15,61
R ²	0,918	R ²	0,744

Fonte: O autor (2022).

A partir dos parâmetros apresentados na Tabela 5, foi possível observar que, no cenário de equilíbrio, o modelo de Langmuir se adequou relativamente bem tanto em sistema multicomponente quanto em monocomponente. Para o carvão synth, houve um ajuste ligeiramente mais adequado no tolueno em sistema multicomponente, enquanto que, para o biocarvão, houve um ajuste significativamente melhor do C2 em sistema monocomponente.

Analisando-se apenas o tolueno em sistema multicomponente BTX, pode-se concluir que o modelo de Langmuir se ajustou bem melhor ao carvão C1 que ao carvão C2, cujo R^2 calculado foi 0,744.

Ademais, pode-se levar em consideração os tipos de curvas das isotermas de Langmuir, conforme Figura 5. Dentre todas as isotermas, as de maior concavidade são as curvas mais favoráveis, uma vez que apresentam quantidades mais elevadas de adsorção, mesmo em baixo nível de concentração de adsorvato no fluido.

Portanto, analisando as isotermas da Figura 11, pode-se afirmar que as curvas relativas ao carvão synth, estejam elas em sistemas mono ou multicomponentes, se apresentam como extremamente favoráveis. Além disso, pode-se afirmar que, em baixas concentrações de equilíbrio, a isoterma de C1 em tolueno em sistema multicomponente é ligeiramente mais favorável que em sistema monocomponente. No entanto, tal resultado se inverte significativamente a partir da concentração de 20 mg.L⁻¹.

Analisando-se as isotermas do biocarvão, é possível observar que o tolueno em sistema monocomponente se apresenta como uma isoterma favorável. Já o tolueno em sistema multicomponente, apesar de seguir uma tendência aparentemente linear, se apresenta como mais favorável em baixas concentrações do que o tolueno em sistema monocomponente. No entanto, este se apresenta como mais favorável em maiores concentrações.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, buscou-se analisar e comparar a capacidade adsortiva do tolueno em duas variedades de carvão, o carvão *synth* e o biocarvão, através de estudos de equilíbrio, bem como foi equiparada a capacidade adsortiva de cada carvão em tolueno nos sistemas mono e multicomponente (BTX).

No tocante aos estudos de equilíbrio adsortivo do sistema multicomponente do BTX em C1 e C2, foi possível observar que o carvão *synth* obteve o melhor resultado em todos os componentes, uma vez que seus valores de capacidade de adsorção eram superiores aos do biocarvão. Tal resultado foi obtido devido ao processo de ativação que foi sofrido pelo carvão comercial ativado, que produziu uma maior área superficial de adsorção e, portanto, obteve melhores resultados de remoção dos poluentes se comparado com o biocarvão, o qual não sofreu processo de ativação química. Observou-se também que, com o aumento da concentração inicial de adsorvato, havia aumento da capacidade de adsorção do carvão, uma vez que há mais moléculas de adsorvato para serem adsorvidas nos sítios do carvão ativado.

Comparando-se as curvas de equilíbrio multicomponentes do BTX, foi possível analisar que tais curvas foram consistentes entre os dois tipos de carvão, de modo que a ordenação da eficácia de remoção de cada componente foi exatamente a mesma para os dois tipos de carvão.

Em seguida, aplicando o modelo de Langmuir, foi feita uma análise comparativa entre as curvas do tolueno nos sistemas mono e multicomponente. Pôde-se analisar que os sistemas monocomponentes de tolueno apresentaram melhores resultados tanto para C1 quanto para C2 quanto em comparação com os sistemas multicomponentes. Isso ocorreu devido à maior competição de espécies na mistura do BTX pelos mesmos sítios ativos do carvão. Assim, o carvão comercial *synth* apresentou o melhor resultado, com capacidade máxima de adsorção de 211,16 mg.g⁻¹ para o sistema monocomponente e 131,70 mg.g⁻¹ para o tolueno em BTX; enquanto o biocarvão apresentou, respectivamente, capacidade máxima de adsorção de 143,53 mg.g⁻¹ e de 130,77 mg.g⁻¹.

Além disso, pode-se afirmar que o modelo de Langmuir foi adequado para o estudo de equilíbrio adsortivo para ambos os tipos de carvão e de sistemas mono e multicomponentes. No entanto, as isotermas de Langmuir que mais se adequaram

foram as relacionadas ao carvão *synth*, uma vez que, além de apresentar um ajuste mais adequado do R^2 , ainda foi possível analisar os tipos de isothermas. Assim, evidenciou-se que as curvas de C1 eram mais favoráveis à adsorção do tolueno. Já a isoterma de menor ajuste foi a relacionada ao biocarvão em tolueno em solução de BTX, com $R^2 = 0,744$.

Ao observar a taxa de adsorção do tolueno bem como as informações relativas às caracterizações dos dois tipos de carvão, pode ser dito que o carvão *synth* apresentou melhor desempenho se comparado ao biocarvão. No entanto, é importante salientar que o biocarvão não sofreu o processo de ativação ao longo dos experimentos e ainda apresentou resquícios de impureza proveniente da pirólise realizada para sua obtenção. Assim sendo, não estava em seu máximo potencial de adsorção. Contudo, ainda evidenciou resultados de adsorção satisfatórios.

Logo, em situações em que o carvão *synth* não esteja disponível, é possível considerar o biocarvão como um substituto adequado no processo de purificação de fluidos contaminados com benzeno, tolueno e p-xileno, em sistemas mono ou multicomponentes, de modo que o material proveniente da pirólise em baixa concentração de oxigênio obteve resultado promissor como adsorvente.

Como perspectiva de trabalho futuro, sugere-se fazer um estudo comparativo também com benzeno e p-xileno, a fim de que seja possível realizar uma modelagem da adsorção multicomponente em BTX, a partir dos dados de cada sistema monocomponente.

REFERÊNCIAS

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Físico-química**. 7a ed. v. 3. LTC Editora, 2002.

BARQUILHA, C. E. R; BRAGA, M. C. B. Adsorption of organic and inorganic pollutants onto biochars: Challenges, operating conditions, and mechanisms. **Bioresource Technology Reports**, n. 15, 2021.

BLANC-LAPIERRE, A.; SAUVÉ, J.-F.; PARENT, M.-É. Occupational exposure to benzene, toluene, xylene and styrene and risk of prostate cancer in a population-based study. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 75, p. 562–572, 2018.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil Chemistry**. 3rd ed. New York: John Wiley, 2001.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. **Springer International Publishing**, Cham, 2017.

CASTILLA, M. C. Eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. In: Rodríguez-Reinoso, F. (ed). **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Madrid, España, 2004, 53-77p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Tolueno.pdf>>. Acesso em agosto de 2022.

CHEN, J. P.; SHUNNIAN, W.; CHONG, K. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of Copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

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

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de**

maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho CONAMA.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Florida: CRC Press, 1999.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

EDOKPOLO, B.; YU, Q. J.; CONNELL, D. W. Health risk assessment of ambient air concentrations of benzene, toluene and xylene (BTX) in service station environments. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, p. 6354 –6374, 2014.

FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Btx removal from polluted water through bioleaching processes. **Applied biochemistry and biotechnology**, Springer, v. 151, n. 2, p. 295–306, 2008.

FERREIRA, N. L. et al. Comparison Between Stripping and Membrane Treatments for Petroleum Refinery Sour Water. **The Journal of Engineering and Exact Science**, v. 4, n. 1, 2018.

FERREIRA FILHO, S. S. Otimização da aplicação do carvão ativado em pó no tratamento de água visando a redução de compostos orgânicos causadores de odor e sabor em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, n. 4, p. 131-143, 1996.

GARCIA, E. N. A.; MORENO, D. A. A. C.; FERNANDES, A. L. V. A Importância da Preservação e Conservação das Águas Superficiais e Subterrâneas: Um Panorama Sobre a Escassez da Água no Brasil. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**. São Paulo, v. 11, n. 6, 2015.

GOBIRA, C. A.; DUARTE, S. F. P. Qualidade da água do Rio Ribeirão das Pedras e a água tratada para consumo no Município de Mata Verde - MG: Uma Análise Comparativa dos Fatores Físicos-Químicos e Microbiológicos. **ID on Line Revista Multidisciplinar e de Psicologia**. v. 12, n. 40. 2018.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2017: Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário.** Rio de Janeiro: IBGE, 2020.

IHS MARKIT. **Chemical economics handbook: para-xylene**, jan. 2022. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/paraxylene-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 08 de nov. de 2022.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, Elsevier, n. 192, p. 186–208, 2018.

JÜNTGEN, H. Activated Carbon as Catalyst Support: A review of New Research Results. **Fuel**, v. 65, p. 1436, 1986.

KATSIGIANNIS, A. et al. Removal of emerging pollutants through granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**. n. 280, p. 49–57, 2015.

LI, L. et al. Biochar as a sorbent for emerging contaminants enables improvements in waste management and sustainable resource use. **Journal of Cleaner Production**. n. 210, p. 1324–1342, 2019.

LUZ, Adriana Dervanoski da. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos**. 2009. 87 f. Orientador: Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MANAHAN, Stanley. Toxic organic compounds and hydrocarbons. *In*: _____. **Toxicological Chemistry and Biochemistry**, 3a ed. Michigan: Lewis Publishers Inc., 1992, p. 309-327.

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG C. H. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350-359, 2015.

McCABE, W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5a ed. McGraw-Hill, 1993.

MOHAMMAD-KHAH, A.; ANSARI, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859-864. 2009.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**, v. 11, p. 901-909, 1987.

NAIK, B.; GHOSH, N. P. Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**, n. 3, p. 213-224, 2009.

NASCIMENTO, R. F. D. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2a ed. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. **Produced water: Overview of composition, fates, and effects**. In _____: **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. New York, NY: Springer New York, 2011. ISBN 978-1-4614-0046-2.

RAJABI, H. et al. Competitive adsorption of multicomponent volatile organic compounds on biochar. **Chemosphere**, Elsevier, n. 283, 2021.

REBOUÇAS, A. C. Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. **Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 13, n. especial, p. 341-345, 2003.

REN, Z. et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen by iron-loaded activated carbon from low temperature wastewater. **Chemosphere**, n. 262, 2021.

ROCHA, A. C. L; KLIGERMAN, D. C; OLIVEIRA, J. L. M. Panorama da Pesquisa Sobre Tratamento e Reúso de Efluentes da Indústria de Antibióticos. **Saúde em Debate**, Rio de Janeiro, vol. 43, n. especial, 2019.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. Nova Iorque: **John Wiley & Sons**, 432 p., 1984.

SANTIAGO, F.; ALVES, G.; OTERO, U. B.; TABALIPA, M. M.; SCHERRER, L. R.; KOSYAKOVA, N.; ORNELLAS, M. H. F.; LIEHR, T. Monitoring of gas station attendants exposure to benzene, toluene, xylene (BTX) using three-color chromosome painting. **Molecular Cytogenetics**, v. 7, p. 15 – 15, 2014.

SANTOS, N. F. **Estudo dos impactos ambientais causados pela exploração, exploração e refino do petróleo**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2013.

SHI, Q.; GONÇALVES, J. C.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. A review of advances in production and separation of xylene isomers. **Chemical Engineering and Processing**, v. 169, p. 108603, 2021

SILVA, A. G. et al. **Adsorção da parafina C12 em coluna de leito fixo de zeólita 5A**. 4º PDPETRO. Campinas, 2007.

SILVA, J. S. et al. Efeito das condições de pirólise no preparo do carvão vegetal de

coco babaçu utilizando-se radiação de micro-ondas. **Open Science Research**. 1a ed. Editora Científica Digital, v. 3, p. 2615-2638, 2022.

SILVA, R. L.; MELLO, R. G. Pesquisas Multidisciplinares em Ciências Exatas. **Publicar Editora**, v. 1, p. 484, 2021.

SILVA, V. P. da; ROCHA, F. W. da. Comparação entre as técnicas dos compostos orgânicos voláteis. In: **VII Encontro Internacional de Produção Científica**. Maringá. 2011.

STEPHENSON, M. T. Components of Produced Water: A Compilation of Results from Several Industry Studies. **Society of Petroleum Engineers Journal**, n. 23313, p. 25-38, 1991.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, jun. 2004.

VIDAL, C. B.; FRANÇA, A. M. M.; LIMA, A. C. A.; RAULINO, G. C.; MELO, D. Q.; NASCIMENTO, R. F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of Environmental Management**, v. 112, n. 15, p. 178-185, 2012.

VODIANITSKAIA, P. J. **Estudo teórico e experimental de um chiller a adsorção para sistemas de ar condicionado solar**. 2016. 117p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

WEISEL, C. P. Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings. **Chemico-Biological Interactions**, v. 184, p. 58-66, mar. 2010.

WORLD BANK GROUP. 1998. **Pollution Prevention and Abatement Handbook: Petroleum Refining**. Environment Department, Washington, D.C. Disponível em: <<http://web.worldbank.org/archive/website00530/WEB/PDF/HANDB-48.PDF>>. Acesso em: 25 de out. de 2022.