



## SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO VISANDO TRATAMENTO DE EFLUENTE ORIUNDO DE REFINARIA PELO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Ricardo Francisco Alves<sup>1</sup>; José Luiz Francisco Alves<sup>2</sup>; Jean Constantino Gomes da Silva<sup>3</sup>; Kaline do Nascimento Ferreira<sup>4</sup>; Rênio Felix de Sena<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia de Materiais - [ricardo\\_alves\\_francisco@hotmail.com](mailto:ricardo_alves_francisco@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - [zeluiz\\_alves@hotmail.com](mailto:zeluiz_alves@hotmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química - [jean@ledgehost.com.br](mailto:jean@ledgehost.com.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química - [kaline\\_kaline2@hotmail.com](mailto:kaline_kaline2@hotmail.com)

<sup>5</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química - [rennio@ct.ufpb.br](mailto:rennio@ct.ufpb.br)

### RESUMO

A água é um recurso natural indispensável à vida, logo o aumento da eficiência de tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias para fins de reuso promove a sustentabilidade do setor e a redução dos impactos ao meio ambiente. Dentre os principais efluentes industriais destaca-se o oriundo de refinaria de petróleo que possuem compostos orgânicos residuais que consistem de substâncias não biodegradáveis ou de difícil degradação. O processo de adsorção pode ser utilizado sozinho ou combinado com outras formas de tratamentos afim de tratar o efluente de refinaria. Os carvões ativados são largamente utilizados no processo de adsorção e pode ser obtidos a partir da carbonização e ativação de materiais carbonáceos. A preocupação ambiental preconiza a utilização de materiais de baixo custo e que sejam resíduos na produção de carvões ativados. Logo o objetivo do presente estudo foi sintetizar carvões ativados quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e fisicamente com vapor de água sintetizado a partir da poda da arborização urbana com a possibilidade de serem utilizados no tratamento de efluentes de refinaria por processos adsorptivos. Além disso foram investigados a estrutura porosa, comportamento térmico e  $pH_{PCZ}$  dos carvões sintetizados. Os resultados obtidos demonstraram que a utilização da poda da arborização urbana como precursor na produção de carvão ativado se mostrou uma excelente alternativa para aproveitar o excedente sólido produzido pela arborização das cidades e possui potencial para ser empregado como material adsorvente na remoção de contaminantes efluentes de refinaria, contribuindo para diminuição da poluição hídrica.

**Palavras-chave:** carvão ativado, efluente de refinaria, poda da arborização urbana.

### 1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural indispensável à vida, logo o aumento da eficiência de tratamento dos efluentes gerados pelas indústrias para fins de reuso promove a sustentabilidade do

setor e a redução dos impactos ao meio ambiente.

Nesse contexto, a produção de produtos oriundos do processamento do petróleo exige uma grande demanda de água e energia e a geração de grandes volumes de efluentes poluidores [FERRAZ, 2011].



Florido [2011] destaca a existência de compostos orgânicos residuais que consistem de substâncias não biodegradáveis ou de difícil degradação, como hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos, provenientes do processo de refino de petróleo, todos presentes no efluente de refinaria de petróleo.

Couto [2014] apresenta carvão ativado como um material adsorvente largamente utilizado tanto no tratamento de águas de abastecimentos domésticos e industrial, como em etapas de polimento final no tratamento de efluentes.

Registros da literatura mostram a aplicabilidade da utilização do carvão ativado no tratamento de efluente de refinaria pelo processo de adsorção. Florido [2011] obteve alta eficiência de remoção de compostos orgânicos (97% de remoção de carbono orgânico total dissolvido (COD) e 80% de redução de absorvância em 254 nm) utilizando carvão ativado em pó (CAP) em efluente de refinaria de petróleo.

Machado [2010] obteve uma eficiência de 98% de remoção de DQO total e solúvel, 99% de remoção de compostos fenólicos, atingindo padrão requerido para o descarte, utilizando a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados (PACT®) no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico.

Ferraz [2011] realizou estudos com a adsorção de fenóis utilizando carvão ativado granular que apresentaram boas eficiências.

Carvões ativados são principalmente e quase exclusivamente preparados por pirólise de matéria prima carbonosa a temperaturas abaixo de 1000 °C. O processo de produção envolve basicamente carbonização e ativação [BANSAL e GOYAL, 2005]. Uma das formas de diminuir o custo de produção é a utilização de precursores de fontes renováveis e de baixo custo, já que o

custo e a disponibilidade do material são fatores importantes a serem levados em consideração.

Todas as cidades, sejam elas grandes ou pequenas, possuem áreas verdes, como parques, praças ou até mesmo reservas florestais. Logo nessas áreas são requeridos, constantemente, tratamentos silviculturais como a poda e a remoção para manter a sanidade e o bom desenvolvimento das árvores, além de adequar a vegetação aos diferentes usos do espaço urbano. Essa prática gera uma grande quantidade de resíduos vegetais como galhos e troncos, folhas, flores e frutos.

Em consequência da problemática de tratamento de efluentes de refinaria e da produção de carvões ativados com baixo custo. O objetivo do presente estudo é sintetizar carvões ativados quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e fisicamente com vapor de água sintetizado a partir da poda da arborização urbana, ou seja, a partir de matérias-primas de baixo custo e buscando dar um destino sustentável e econômico para esses resíduos que muitas vezes são descartados de maneira inadequada. Além disso, caracterizar a estrutura porosa dos carvões ativados através de análise de adsorção de  $N_2$  (g) a 77 K bem como o rendimento da produção dos carvões ativados. O comportamento térmico dos precursores e dos carvões ativados produzidos e  $pH_{PCZ}$  dos carvões sintetizados também foram investigados.

## 2. METODOLOGIA

O precursor utilizado foram resíduos da poda da arborização urbana, mas especificamente resíduos da *Adenantha pavonina*, proveniente da região da grande João Pessoa, Estado da Paraíba.

### 2.1. Produção dos adsorventes



O precursor foi submetido a um pré-tratamento com ácido clorídrico (HCl) com o objetivo de lavar o precursor. Depois foi impregnado em ácido fosfórico  $H_3PO_4$  visando sua ativação química. A matéria prima já impregnada com ácido  $H_3PO_4$  foi carbonizada no forno-reator tubular de leito fixo, ver Figura 1, a 873 K, 973 K e 1073 K. e identificadas como, CAP 01, CAP 02 e CAP 03, respectivamente. Cada ensaio foi realizado com gradiente de temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de  $15\text{ L h}^{-1}$ , o tempo de residência de 30 minutos sob vapor de água, proveniente de uma caldeira elétrica acoplada ao forno, sendo mantido com fluxo constante de  $0,8\text{ kg h}^{-1}$ . A reação com vapor de água caracteriza a ativação física.



Figura 1: Foto do forno-reator tubular de leito fixo com rampa de aquecimento digital em atmosfera de  $N_2$  para pirólise da CHINO, adaptado à caldeira.

## 2.2. Determinação de parâmetros físicos e químicos

### 2.2.1. Análises termogravimétricas (TG)

O comportamento térmico do precursor e dos carvões ativados produzidos foram caracterizado através das técnicas termoanalíticas de análise diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TGA), através de uma Termobalança TGA Q50 da TA Instruments.

### 2.2.2. Propriedades texturais: Isotermas de adsorção de nitrogênio

Os carvões preparados foram caracterizados por adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K, utilizando o instrumento da MICROMERITICS, modelo ASAP 2020.

### 2.2.3. Ponto de carga zero (PCZ)

Na determinação do  $pH_{PCZ}$  as amostras de carvão ativado (0,1 g) foram misturadas a 20 mL de solução de NaCl 0,1 M, adicionando-se quantidades variáveis de NaOH 0,1 M, ou HCl 0,1 M, de tal modo a obter uma sequência de valores de pH, no intervalo de 1 a 11 com variação de uma unidade entre o valor e outro. O  $pH_{PCZ}$  dos carvões foi determinado onde a curva de  $pH_{final}$  vs  $pH_{inicial}$  intercepta a linha de  $pH_{inicial} = pH_{final}$  [FARIA et al. 2004].

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Análises termogravimétricas (TG)

As análises térmicas, representadas nas Figuras 2 e 3, permitiram o acompanhamento do perfil de degradação térmica da poda *in natura* e do carvão ativado quimicamente CAP 03, e conseqüentemente, suas composições químicas com relação à umidade e teores de hemicelulose, celulose e lignina.

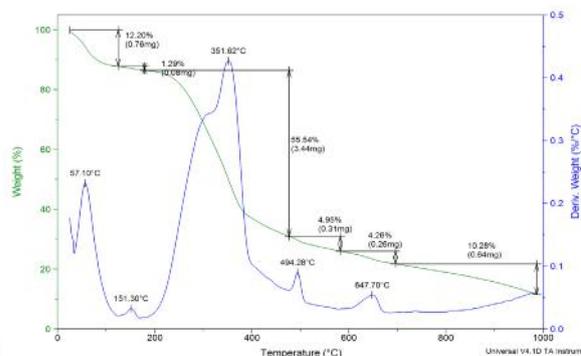


Figura 2: Análise Termogravimétrica da *Adenantha pavonina*.



O perfil de degradação térmica da poda *in natura*, Figura 2, revelou que até 100 °C houve perda de água na forma de umidade e no intervalo de 100-150 °C perda de água de constituição. A partir de 200 °C ocorre a liberação de maior parte da matéria volátil. Depois da liberação dos materiais voláteis a degradação térmica vai concentrar carbono e expulsar oxigênio, com conseqüente aumento do conteúdo energético do produto, dando como resultado um resíduo carbonoso.

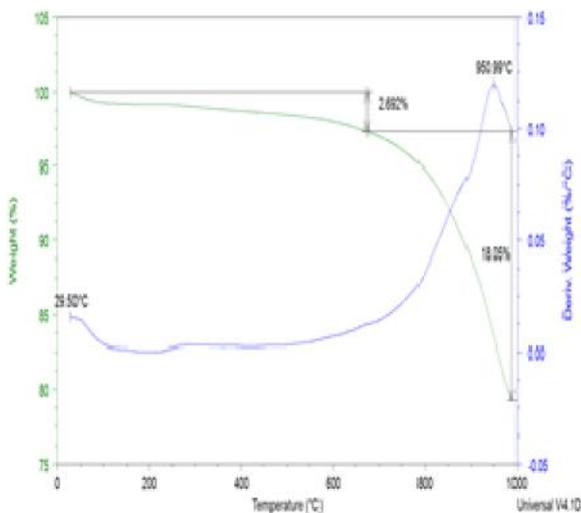


Figura 3: Análise Termogravimétrica do CAP 03.

Pela Figura 3, é possível visualizar a eficiência do processo de carbonização aplicado à poda *in natura* observar um comportamento linear ao longo das diferentes faixas de temperatura de pirólise deixando evidente que a degradação térmica dos materiais lignocelulósicos que constituem essa biomassa foi satisfatória. Acredita-se que o precursor ainda poderia sofrer carbonização em temperaturas acima de 800 °C, pois observar-se um pico que se apresenta a aproximadamente 951 °C confirmando a presença de materiais orgânicos ainda remanescentes no carvão ativado devido à combustão incompleta destes, provavelmente lignina residual que não foi totalmente degradada.

### 3.2. Propriedades texturais: Isotermas de adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção de nitrogênio dos carvões ativados provenientes da poda da arborização urbana CAP 01, CAP 02 e CAP 03, são apresentadas na Figura 4.

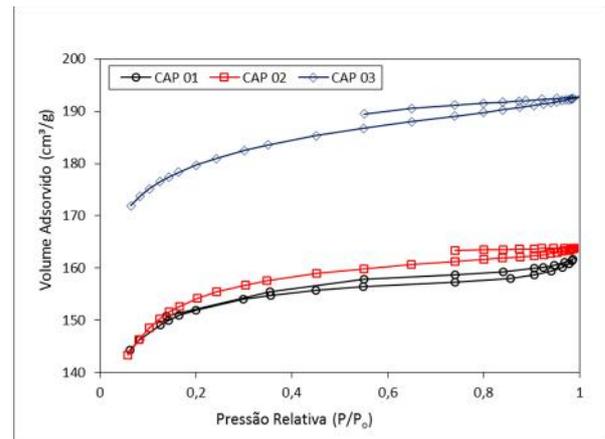


Figura 4: Isotermas de adsorção (condensação de líquido nos poros)/dessorção de N<sub>2</sub> (g) dos carvões ativados.

Segundo Medeiros [2008], a forma de uma isoterma de adsorção fornece informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão ativado. As isotermas dos carvões CAP 01, CAP 02 e CAP 03 apresentadas na Figura 4 de acordo com a classificação da IUPAC apresentam como isotermas do tipo I mostrando um rápido aumento de gás adsorvido à medida que se aumenta a pressão, até um determinado patamar. Essa isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos [CLAUDINO, 2003] e está baseada na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa [MEDEIROS, 2008].

Dentre os três carvões ativados químico e fisicamente produzidos, verificou-se que a isoterma correspondente ao CAP 03 apresentou a maior quantidade de gás N<sub>2</sub> adsorvido



(172 a 192  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), seguido de pelas isotermas do CAP 02 (143 a 164  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), CAP 01 (144 a 161  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Tabela 1: Parâmetros texturais dos carvões ativados.

Amostras	CAP 01	CAP 02	CAP 03
Temperatura de ativação (K)	873	973	1073
Área de superfície específica BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	513	522	603
Área de superfície específica Langmuir ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	678	693	799
Área de Microporo ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	408	495	568
Volume de Microporo ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,190	0,229	0,265
Diâmetro médio dos Poros (Å)	19,5	19,4	19,7
Rendimento (%)	29,5	39,8	31,4

A partir dos dados da Tabela 1, é possível observar o aumento na área de superfície específica de BET e Langmuir como consequência do aumento da temperatura de ativação.

Dentre os carvões produzidos, o carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico a temperatura de 1073 K (CAP 03) apresentou maior área de superfície específica BET (603  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e Langmuir (799  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), enquanto o CAP 01 (ativado a 873 K) apresentou menores características físicas (513  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  BET, 653  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  Langmuir). As elevadas áreas superficiais específicas encontradas nos carvões produzidos a possibilidade de aplicações práticas com esses adsorventes pois como a adsorção se

acontece na superfície do sólido essa característica se torna fundamental [CLAUDINO, 2003]. A utilização dessas matérias primas podem tornar atrativa a produção de carvão ativado pelo baixo custo e possibilidade de excelente desempenho no tratamento de efluentes oriundos de refinarias.

Seguindo a seguinte ordem que os carvões estudados ficaram em relação à área de superfície específica BET (CAP 03 > CAP 02 > CAP 01). A forte correlação entre a área superficial e a quantidade de nitrogênio foi respeitada para todos os carvões ativados levados aqui em consideração, pois as adsorções de nitrogênio foram diretamente proporcionais às suas áreas de BET.

Na Tabela 1 observa-se que o CAP 03 é o mais microporoso, e que a microporosidade diminui na ordem: CAP 03 > CAP 02 > CAP 01.

Os valores de diâmetro médio dos poros (Tabela 1) dos carvões produzidos foram inferiores a 20 Å, que é característica de microporos segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (MANGUEIRA, 2014).

De acordo com os dados da Tabela 1, os carvões da poda apresentaram rendimento próximo ou superior a 30 %.

### 3.3. $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ dos carvões ativados

A influência combinada de todos os grupos funcionais dos carvões ativados determinam pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), isto é, o pH ao qual a carga de superfície líquido sobre carbono é zero. Em  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , o carbono tem uma superfície de carga positiva, enquanto em  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$  a superfície tem uma carga líquida negativa [AL-DEGS et al. 2000]. Os grupos funcionais tais como as hidroxilas, carboxilas e grupos nitrogenados, existentes na parede celular da biomassa, podem ganhar ou perder prótons após os tratamentos realizados, ocasionando uma variação da carga



líquida superficial com a variação do pH. Sob valores de pH abaixo do ponto de carga zero (PCZ), os sítios superficiais estão protonados e a superfície carregada positivamente, enquanto que em pH abaixo do PCZ os grupos ionizáveis perdem seus prótons e a superfície torna-se negativamente carregada [CHAVES et al. 2007]. A Figura 5 apresenta os resultados experimentais referente ao PCZ dos carvões ativados sintetizados CAP 01, CAP 02 e CAP 03.

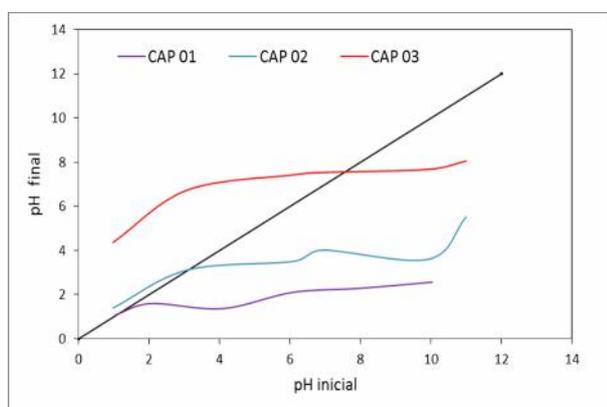


Figura 5: Determinação do pHPCZ dos carvões ativados produzidos.

Observa-se na Figura 5 que o valor do pH<sub>PCZ</sub> dos carvões CAP 01, CAP 02 e CAP 03 encontrados foram respectivamente 2,96, 1,12 e 7,56. Então, pode-se concluir os carvões ativados estudados CAP 01 e CAP 02 possuem superfície positiva e composta por grupos ácidos, já que seus pHs são menores que o valor de pH<sub>PCZ</sub> (GUILARDUCI et al. 2006). Diferentemente do CAP 03 apresentam características negativas e compostas de grupos alcalinos.

#### 4. CONCLUSÕES

O processo de produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais urbanos propiciou a síntese de um carvão com elevada capacidade adsorptiva, elevada área BET e Langmuir, e satisfatórios valores de área e volume de microporos. Deixando evidente que

produção de carvões ativados utilizando-se a poda urbana de árvore mostrou-se eficiente. Os resultados obtidos comprovam que a utilização do precursor estudado na produção de carvão ativado se torna uma alternativa de baixo custo capaz de colaborar para sustentabilidade do meio ambiente.

A partir da análise dos resultados relacionados com as propriedades texturais é possível inferir que em relação a área de superfície específica BET os carvões produzidos seguiram a seguinte ordem: CAP 03 > CAP 02 > CAP 01 e com valores dentro da faixa de 513-603 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

De acordo com a curva termogravimétrica do carvão ativado CAP 03 mostrou que a pirólise do material foi eficiente, pois elevou a concentração de carbono fixo do carvão.

O ponto de carga zero dos carvões indicou que os carvões ativados CAP 01 e CAP 02 apresentaram características ácidas, enquanto o carvão ativado CAP04 apresentou características de grupos alcalinos.

A partir das características estudadas observamos o grande potencial de aplicabilidade desses carvões ativados sintetizados dentro do processo de tratamento de efluentes oriundos de refinarias por meio do processo de adsorção, contribuindo para diminuição da poluição hídrica.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao programa PIBIC/CNPq e UFPB pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e aos membros do Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da UFPB pelo apoio durante a execução do trabalho.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M.; ALLEN, S.; AHMAD, M. ***Effect of carbon surfasse chemistry on the removal of***



**reactive dyes from textile effluent.** Water Res., v. 34, p. 927-935, 2000.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated carbon adsorption.** Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

CHAVES, K. O.; GOMES, R. B.; ARAÚJO, R. S.; BUARQUE, H. L. B. **Cinética da adsorção de corante índigo carmim em biomassa fúngica morta de Aspergillus niger tratado alternadamente com soluções ácida e alcalina.** 2007. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte-Nordeste de Educação Tecnológica, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003, 100p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Florianópolis-SC.

COUTO, J. M. de S. **Estudos de tratabilidade do efluente da indústria petroquímica com vistas ao reuso.** 2014, 98f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro-RJ.

FARIA, P.; ÓRFÃO, J.; PEREIRA, M. **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries.** Water Res., v. 38, p. 2043–2052, 2004.

FERRAZ, D. L. L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo.** 2011, 89p. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Programa de Pós Graduação: Engenharia Química. Campinas-SP.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas.** 2011, 155p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro-RJ.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino.** Química Nova, v. 29(5), p. 1226-1232, 2006.

MACHADO, C. R. de A. **Avaliação de processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo.** 2010, 128p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro-RJ.

MEDEIROS, L. L. **Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais.** 2008, 99p. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-graduação em Química. João Pessoa-PB.