

Daniel Trentin Mioranza

**REMOÇÃO DE GASOLINA SINTÉTICA DE CORPOS
HÍDRICOS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO
ADSORVENTE**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do
Grau de Mestre em Engenharia
Química

Orientador: Prof.^a Dr.^a Selene Maria
de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientadores: Prof. Dr. Antônio
Augusto Ulson de Souza e Prof.^a Dr.^a
Ana Paula Serafini Immich Boemo

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Mioranza, Daniel Trentin

Remoção de gasolina sintética de corpos hídricos utilizando carvão ativado como adsorvente [dissertação] / Daniel Trentin Mioranza; orientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza; co-orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza e Ana Paula Serafini Immich Boemo– Florianópolis, SC, 2015.

Pag. 84

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui Referências

1. Engenharia Química. 2. Petróleo. 3. Gasolina. 4. Adsorção. I. Arruda Guelli Ulson de Souza, Selene Maria. II. Ulson de Souza, Antônio Augusto. III Boemo, Ana Paula. S. I. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Daniel Trentin Mioranza

**REMOÇÃO DE GASOLINA SINTÉTICA DE CORPOS
HÍDRICOS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO
ADSORVENTE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 24 de Julho de 2015.

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof. Dr.^a Ana Paula Serafini Immich Boemo
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Miguel Angelo Granato
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. José Antônio Ribeiro de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Vitor Jorge Pais Vilar
Universidade do Porto - Portugal

Este trabalho é dedicado aos meus pais e irmão, por todo incentivo e apoios dados durante essa etapa da vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por eu estar aqui e conseguir terminar a pós-graduação.

À Professora Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pela orientação e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos Professores Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Dra. Ana Paula Immich Boemo, pela orientação dada no decorrer do trabalho.

As colegas Paula e Janier, pela ajuda, compreensão e pela oportunidade do convívio durante todo esse tempo.

Ao LABMASSA/EQA/UFSC, pela infraestrutura disponibilizada para a realização do trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - PosENQ/UFSC.

Ao programa MECPETRO-PRH9, Agência Nacional de Petróleo ANP, pela concessão da bolsa de estudos e suporte financeiro.

Aos colegas do LABMASSA.

À minha família, que esteve sempre ao meu lado dando suporte.

“A felicidade não entra em portas trancadas”
(Chico Xavier)

RESUMO

No Brasil existem 38 mil postos de abastecimento de combustíveis e a vida útil dos tanques de armazenamento desses combustíveis é de 25 anos. Ao longo do tempo, os tanques apresentam desgastes, corrosões, podendo ocorrer vazamentos de combustíveis e, por consequência, contaminações tanto do solo quanto das águas subterrâneas. Os maiores problemas da contaminação do solo e das águas subterrâneas são devidos aos hidrocarbonetos monoaromáticos como o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, conhecidos como compostos BTEX, sendo os constituintes da gasolina mais solúveis em água. Estes contaminantes químicos apresentam toxicidade crônica, mesmo em baixas concentrações. O objetivo desta pesquisa foi propor uma alternativa para remoção da gasolina de efluentes aquosos por processos adsorptivos, utilizando dois tipos de carvões como materiais adsorventes, um proveniente da casca de coco e outro betuminoso, a fim de comparar a melhor eficiência entre eles. Foi utilizado um efluente sintético preparado através de uma dispersão homogênea de água destilada e gasolina em concentração inicial de 150 mg/L, tipicamente encontrado em contaminações de combustíveis. Para caracterização físico-química dos carvões ativados, foram realizados ensaios de teor umidade, material volátil, teor de cinzas, microscopia eletrônica de varredura e área superficial. Realizou-se ensaios cinéticos para avaliação dos parâmetros como pH e temperatura, tempo de contato, estudos isotérmicos de equilíbrio, reutilização do adsorvente e teste de toxicidade aguda, antes e após o tratamento. Os experimentos foram realizados em batelada, com agitação, pH e temperatura controlados. O processo de adsorção resultou numa capacidade de adsorção máxima de 348,85 mg/g de gasolina para o carvão casca de coco e de 274,11 mg/g de gasolina para o carvão betuminoso. O melhor desempenho foi obtido com temperatura de 22 °C e pH 6,00. O modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do carvão casca de coco e para os dados experimentais do carvão betuminoso o modelo que os melhor representou foi o de Langmuir. Foi constatada a possibilidade da reutilização dos adsorventes após processo de dessorção. O teste de toxicidade com *Daphnia magna* indicou que após o tratamento com o carvão casca de coco a toxicidade do efluente aumentou indicando efeito tóxico do adsorvente. Entretanto, a não remoção dos contaminantes pode representar maior prejuízo em longo prazo, considerando o acúmulo dos compostos tóxicos em lençóis hídricos. O processo de adsorção com carvão ativado proveniente da casca de coco mostrou-se

promissor para a remoção de contaminantes provenientes da gasolina, atingindo elevadas capacidade de adsorção.

Palavras-chave: Adsorção, BTEX, Toxicidade.

ABSTRACT

There are 38 thousands of gas stations in Brazil and the lifetime of the gas storage tank is 25 years. Leaks of gas can be happened because of the aging of the gas storage tank showing, overtime, wears and corrosion polluting the soil and groundwater. The main problem of contamination in soil and groundwater is due to monoaromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene known as BTEX. They are more soluble in water than other compounds, as well as, showing chronic toxicity to the living beings. The main purpose of this study is providing an alternative of gasoline removal from groundwater using two kinds of activated carbon, one from coconut shell and another bituminous. The study compares these two kinds of carbons showing the best adsorption efficiency between them. The initial solution was prepared with a homogeneous dispersion of gasoline and water resulting a 150 mg/L concentration, which is a typical concentration found in groundwater contamination by gasoline. Laboratory tests were performed to characterized physically and chemically the activated carbons such as humidity, volatile material, levels of ash, scanning electron microscopy and surface area. Kinetics tests were performed to evaluate experimental parameters such as pH, temperature, contact time, isothermal equilibrium, adsorbent reuse and acute toxicity, before and after adsorption treatment. The temperature and pH were controlled during the tests. The adsorption process resulted in a maximum adsorption capacity of 348,85 mg/g for coconut shell carbon and 274,11 mg/g of bituminous carbon for gasoline removal from groundwater. The best performance of adsorption process was achieved with 22 °C and pH 6,00. The Langmuir-Freundlich model adjusted for coconut shell carbon data and for bituminous carbon data was Langmuir model. The both activated carbons can be reused by desorption process, however they lose adsorption capacity every process. The acute toxicity test with *Daphnia magna* showed that after adsorption process with coconut shell carbon the water toxicity was increased. Despite that, the none treatment of contaminants in groundwater will represent a great harm in the future because of the contaminants accumulation overtime. The adsorption process with coconut shell carbon is promising for gasoline removal in groundwater contaminations achieving high performance.

Keywords: Carbon. Gasoline. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado de uma torre de fracionamento do petróleo.....	28
Figura 2: Cadeia produtiva da gasolina.....	30
Figura 3: Migração da gasolina devido ao vazamento do tanque de armazenamento.....	32
Figura 4: Tipos de Isotermas de Adsorção.....	40
Figura 5: Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão casca de coco.....	56
Figura 6: Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão betuminoso. ...	57
Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura para o carvão casca de coco. (a) ampliação de 500 x. (b) ampliação de 2500 x.....	58
Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura para o carvão betuminoso. (a) ampliação de 500 x. (b) ampliação de 2500 x.....	58
Figura 9: Curva de calibração para a gasolina.	59
Figura 10: Cinética de adsorção para o carvão casca de coco.....	60
Figura 11: Cinética de adsorção para o carvão betuminoso.....	61
Figura 12: Influência dos pHs 3,00, 6,00 e 9,00 no processo de adsorção do carvão casca de coco.....	63
Figura 13: Influência dos pH 3,00, 6,00 e 9,00 no processo de adsorção do carvão betuminoso.	64
Figura 14: Influência das temperaturas de 22 °C e 40 °C no processo de adsorção do carvão casca de coco.....	66
Figura 15: Influência das temperaturas de 22 °C e 40 °C no processo de adsorção do carvão betuminoso.....	67
Figura 16: Isoterma de adsorção experimental para o carvão casca de coco (a) e betuminoso (b) com os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.....	69
Figura 17: Porcentagem adsorvida-dessorvida por ciclo para o carvão casca de coco.....	72
Figura 18: Porcentagem adsorvida-dessorvida por ciclo para o carvão betuminoso.....	73
Figura 19: Porcentagem adsorvida por ciclo para o carvão casca de coco.....	74
Figura 20: Porcentagem adsorvida por ciclo para o carvão betuminoso.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da gasolina brasileira.....	30
Tabela 2: Diferença entre adsorção física e química.....	36
Tabela 3: Teor de umidade, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do carvão obtido da Casca de Coco e o Betuminoso.	53
Tabela 4: Teor de material volátil, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do carvão obtido da Casca de Coco e o Betuminoso.....	54
Tabela 5: Teor de cinzas, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do carvão obtido da Casca de Coco e o Betuminoso.	54
Tabela 6: Valores de área superficial BET, volume e distribuição do tamanho de poros de acordo com BJH.	55
Tabela 7: Valores de concentração inicial, concentração residual e porcentagem de remoção no tempo de equilíbrio.....	62
Tabela 8: Resultados obtidos para o carvão casca de coco em pH 3,00, 6,00 e 9,00.	63
Tabela 9: Resultados obtidos para o carvão betuminoso em pH 3,00, 6,00 e 9,00.	65
Tabela 10: Resultados obtidos para o carvão casca de coco em temperatura de 22 °C e 40 °C.....	67
Tabela 11: Resultados obtidos para o carvão betuminoso em temperatura de 22 °C e 40 °C.....	68
Tabela 12: Parâmetros de ajuste para os três modelos utilizados para o carvão casca de coco e betuminoso.	70
Tabela 13: Resultados do teste de toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i>	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e xileno

FISPQ – Ficha de informação de segurança de produtos químicos

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS.....	25
1.1.1 Objetivo Geral	25
1.1.2 Objetivos Específicos	25
2.1 PETRÓLEO.....	27
2.2 COMBUSTÍVEIS OBTIDOS DO PETRÓLEO	27
2.3 GASOLINA.....	29
2.3.1 Impacto da Gasolina no Ambiente	31
2.4 LEGISLAÇÃO	33
2.5 TRAMENTOS APLICADOS PARA REMOÇÃO DE GASOLINA	33
2.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO	35
2.6.1 Adsorventes	37
2.6.1.1 Carvão Ativado.....	37
2.6.2 Cinética de Adsorção.....	39
2.6.3 Isotermas de Adsorção.....	39
2.6.3.1 Isoterma de Langmuir	41
2.6.3.2 Isoterma de Freundlich	41
2.6.3.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	41
2.7 TOXICIDADE	42
3 MATERIAS E MÉTODOS	44
3.1 ADSORVENTE	45
3.1.1 Preparação do Adsorvente	45
3.1.2 Caracterização do Adsorvente	45
3.1.2.1 Umidade.....	45
3.1.2.2 Teor de Materiais Voláteis.....	46
3.1.2.3 Teor de Cinzas	46
3.1.2.4 Determinação da área superficial	46
3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO.....	47
3.3 QUANTIFICAÇÃO DA GASOLINA.....	47
3.3.1 Extração Líquido-Líquido	47
3.3.2 Espectrofotometria.....	48
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	48
3.4.1 Cinética de Adsorção.....	48
3.4.2 Influência dos parâmetros experimentais	48
3.4.2.1 pH	48
3.4.2.2 Temperatura	49
3.4.3 Isotermas de Adsorção.....	49
3.4.4 Método Estatístico.....	49
3.4.5 Regeneração utilizando Dessorção e Ciclos de Reúso	50
3.4.5.1 Dessorção com Solvente	50
3.4.5.2 Dessorção em alta Temperatura	50

3.4.5.3 Ciclos de Reúso.....	50
3.5 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>DAPHNIA MAGNA</i>	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	53
4.1.1 Umidade.....	53
4.1.2 Teor de Material Volátil	54
4.1.3 Teor de Cinzas	54
4.1.4 Determinação da Área Superficial	55
4.1.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	59
4.2.1 Curva de Calibração.....	59
4.2.2 Cinética de Adsorção	59
4.2.3 Influência dos Parâmetros Experimentais	62
4.2.3.1 pH.....	62
4.2.3.2 Temperatura	65
4.2.4 Isoterma de Adsorção	69
4.2.5 Regeneração e ciclos de reúso do carvão ativado	71
4.2.5.1 Dessorção com solvente	71
4.2.5.2 Dessorção em alta temperatura.....	74
4.3 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>DAPHNIA MAGNA</i>	75
5 CONCLUSÕES	77
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

A escassez da água é um problema mundial, onde a preocupação não é somente em encontrar novas fontes, mas sim na preservação e reaproveitamento desse recurso limitado no planeta. O uso racional e o reaproveitamento da água ganha, cada vez mais, atenção entre os pesquisadores, ambientalistas, governantes e da sociedade, acarretando em leis mais rígidas e punições severas para o descarte de efluentes e contaminações provenientes de derramamentos de poluentes tóxicos no ambiente.

Atualmente, vive-se a era do petróleo, onde se encontram compostos provenientes dessa fonte em quase todos os produtos de consumo da sociedade, como combustíveis, plásticos, asfalto, cosméticos, borracha, entre outros. Apesar do petróleo ser um composto chave para a maioria dos produtos que são utilizados no dia-a-dia das pessoas, seu potencial poluente para o meio ambiente é considerado altíssimo por apresentar baixa biodegradabilidade, ser estável à luz e ao calor e uma pequena quantidade de óleo é capaz de contaminar um grande volume de água.

Os combustíveis fazem parte dos principais produtos provenientes do refino do petróleo, por sua utilidade e consumo para o transporte de pessoas e mercadorias. O Brasil transporta cerca de 90% das mercadorias produzidas através da malha rodoviária e, nos últimos anos, com o crescimento do PIB e acesso ao crédito, a compra de carros e caminhões aumentou exponencialmente, assim aumentando o consumo de combustíveis e a criação de novos postos de abastecimento. Portanto, com esse aumento de consumo, os riscos de contaminações e vazamentos também aumentaram.

Os postos de combustíveis são as principais fontes de contaminação do lençol freático, pelos vazamentos ocorridos nos tanques de armazenamento. É muito comum que esses tanques, por ações da corrosão ou por ultrapassagem da vida útil, provoquem derramamentos contaminando o solo e a água.

Outro motivo que gera preocupação constante é a forma de manifestação dos acidentes provenientes dos postos de combustíveis, pois na maioria dos casos, tanto a contaminação proveniente do derrame constante junto às bombas e locais de enchimento do reservatório, como vazamentos em tanques de armazenamento, somente são percebidos após o afloramento do combustível em galerias de esgotos, redes de drenagem de águas pluviais, no subsolo de edifícios, em túneis, escavações e poços de abastecimento de água, razão pela qual as ações emergenciais necessárias no atendimento dessas situações necessitam do envolvimento de vários órgãos públicos e empresas privadas para conter e descontaminar a área afetada.

A água tem grande afinidade por dissolver substâncias químicas e tratando-se de águas subterrâneas, como não possuem micro-organismos em quantidade suficiente para promoverem a biodegradação dos poluentes, esses permanecem por muito mais tempo dissolvidos, assim tornando os processos de descontaminação onerosos e complexos.

Existe uma gama de técnicas que podem ser utilizadas para o tratamento de águas contaminadas por combustíveis, porém a adsorção vem ocupando um lugar de destaque neste quesito.

Este trabalho visa utilizar o processo de adsorção no tratamento de água contaminada por gasolina, através do emprego de dois tipos de carvões ativados como adsorventes: um proveniente da casca de coco e outro betuminoso, como uma alternativa para tratar a contaminação de águas subterrâneas pelos vazamentos de postos de gasolina.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência do processo de adsorção utilizando dois carvões ativados, um obtido da casca de coco e um carvão betuminoso, na remoção de gasolina sintética em corpos hídricos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterização física, química e físico-química do carvão ativado obtido da casca de coco e carvão betuminoso, usados como adsorventes;
- Realização dos estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção;
- Aplicação dos modelos de isoterma nos resultados de equilíbrio obtidos;
- Estudo da influência da temperatura e pH na eficiência do processo adsorptivo;
- Avaliação da capacidade adsorptiva dos carvões ativados estudados;
- Análise da toxicidade do efluente tratado com carvão ativado com melhor remoção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma fonte de energia fóssil e não renovável, sendo sua formação proveniente de decomposição de restos de animais e vegetais ao longo de milhares de anos. A origem da palavra provém do latim “*petroleum*”, onde as palavras “*petrus*” e “*oleum*” significam pedra e óleo (NEIVA, 1986).

A extração provém de rochas denominadas Rocha Reservatório, que são rochas sedimentares, cuja permeabilidade permite que o petróleo seja removido. A coloração do petróleo varia conforme o lugar de extração, podendo variar entre negro e castanho escuro, além disso, é um composto inflamável, menos denso que a água, com cheiro característico e é formado na sua maioria por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros componentes em menor quantidade (NEIVA, 1986).

A composição do petróleo é em sua maioria proveniente de hidrocarbonetos que são agrupados em quatro classes: aromáticos, parafínicos, naftênicos e oleofínicos. Os hidrocarbonetos aromáticos apresentam anéis benzênicos, sendo eles, o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno. Esta classe apresenta maior solubilidade em água e são classificados como altamente tóxicos. Os hidrocarbonetos parafínicos são denominados alcanos, os quais constituem a maior parte do petróleo e gás natural. Os naftênicos são os hidrocarbonetos saturados que junto com os parafínicos formam o grupo dos alifáticos, com menor toxicidade do que os aromáticos. Os olefínicos não são encontrados na composição do petróleo bruto, sendo formados durante o refino (THOMAS, 2001).

A composição química do petróleo varia conforme a região de formação, onde o mesmo é extraído. Segundo Barcza (2012), mesmo com a variação na composição e propriedades físicas, os hidrocarbonetos constituintes são os mesmos, diferenciando somente na quantidade.

2.2 COMBUSTÍVEIS OBTIDOS DO PETRÓLEO

A obtenção dos combustíveis provém do refino do petróleo, sendo um conjunto de processos físicos e químicos interligados que transformam a matéria bruta em derivados. Esse processo ocorre através de colunas de fracionamento, onde cada fração de derivados é retirada

para a transformação em produto final ou como matéria-prima para outros processos. Os derivados comumente obtidos do fracionamento do óleo bruto são o GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina, querosene e óleo diesel (NEIVA, 1986).

O processo de refino do petróleo engloba várias etapas, sendo a primeira delas a destilação primária, onde são extraídas as principais frações que originam a gasolina, óleo diesel, nafta, solventes, querosene e GLP. Os resíduos desse processo são processados pela segunda etapa, a destilação à vácuo que gera além de óleo diesel, o gasóleo. O gasóleo é um óleo mais pesado destinado à produção de lubrificantes, ou para o processo de craqueamento catalítico, no qual produz GLP, gasolina e óleo diesel. A Figura 1 apresenta uma ilustração do processo de refino (SCOUT; DOUGLAS; USHER, 2005).

Figura 1: Esquema simplificado de uma torre de fracionamento do petróleo



Fonte: Petrobras (2014).

Os combustíveis de maior importância obtidos do refino são a gasolina e o óleo diesel, devido à utilização em larga escala pela frota automobilística no mundo, que vem crescendo em ritmo exponencial na última década. Segundo os dados da Petrobras, em 2008 as refinarias brasileiras produziram em média 39% de óleo diesel, 19% de gasolina, 14% de óleo combustível, 11% de nafta/querosene e 17% de outros produtos (PETROBRAS, 2014).

O óleo diesel é proveniente em sua maioria por hidrocarbonetos de cadeia longa e compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, sendo usado em veículos pesados como caminhões, ônibus e tratores. No entanto, a gasolina provém de hidrocarbonetos de cadeias curtas, assim apresentando peso molecular menor e usada em veículos leves como carros e motos (PETROBRAS, 2014)

2.3 GASOLINA

O primeiro motor a combustão interna movido a gasolina foi feito pelo pesquisador alemão Dr. A. N Otto no ano de 1876, o qual equipava pequenas máquinas. Logo, em 1885, o estudioso Gottlieb Daimler modificou o motor de Otto e equipou a primeira carruagem, que posteriormente foi chamada de automóvel. A partir desse passo, a indústria automobilística se expandiu junto com o consumo de gasolina (CLAXTON, 2014).

A gasolina apresenta em sua composição uma mistura complexa de hidrocarbonetos hidrofóbicos voláteis, sendo a maioria classificados como alifático ou aromáticos. Os compostos alifáticos compreendem a gama de compostos como butano, pentano, hexano, octano. Os aromáticos compreendem aqueles com o anel benzênico, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno (orto, meta e para) conhecidos como BTEX (SWICK *et al.*, 2014). Esses compostos são classificados como os mais danosos à saúde humana por serem cancerígenos e podendo causar danos ao sistema nervoso, equilíbrio, visão, fala e audição (GUIGUER, 1996).

Para melhorar o desempenho da gasolina, uma série de componentes chamados de aditivos são adicionados na sua composição final. Esses aditivos conferem certas propriedades à gasolina, como aumentar a economia do combustível e octanagem, otimizar e reduzir os gases de combustão. A Figura 2 mostra a cadeia produtiva da gasolina desde a destilação do petróleo até o posto de abastecimento (CLAXTON, 2014).

Figura 2: Cadeia produtiva da gasolina



Fonte: Adaptado de CLAXTON (2014).

A gasolina brasileira é produzida com uma porcentagem de álcool etílico anidro na sua composição na ordem de 13 a 25%, com o intuito de reduzir a poluição atmosférica. A Tabela 1 apresenta a composição da gasolina brasileira.

Tabela 1: Composição da gasolina brasileira

Ingredientes	Concentração % (m/m)
Hidrocarbonetos Saturados	27 – 47
Hidrocarbonetos Olefínicos	15 – 47
Hidrocarbonetos Aromáticos	26 – 35
Benzeno	< 1
Álcool etílico Anidro Combustível	13 – 25

Fonte: FISPQ (2014)

2.3.1 Impacto da gasolina no ambiente

O impacto ambiental é definido como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente, causado por uma fonte de matéria ou energia resultante de atividades humanas que afetem a saúde, segurança e bem-estar da população, como também a biota (CONAMA, 1986).

Atualmente, a principal problemática da contaminação do solo e das águas subterrâneas, é devido ao vazamento de gasolina armazenada nos tanques de armazenamento de combustíveis. As águas subterrâneas são uma das principais fontes de abastecimento de água da população humana e segundo dados da Associação Nacional de Águas Subterrâneas dos Estados Unidos (NGWA, 2014), 29% da América Latina é abastecida por essa fonte hídrica.

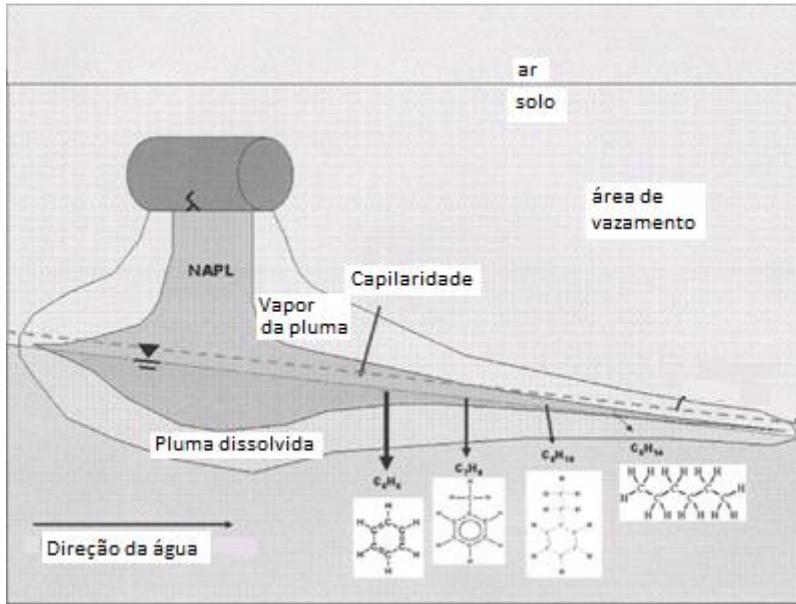
No Brasil, conforme dados publicados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2014), existem 38 mil postos de combustíveis, desses a maioria iniciou suas atividades na década de 70 com incentivos do governo brasileiro para aumentar a distribuição de combustível em território nacional. Nesta época, os tanques de armazenamento de combustíveis apresentavam uma vida útil de 25 anos, portanto há tanques enterrados a mais de 30 anos, abrindo margem para a ocorrência de vazamentos (PENNER, 2000).

Quando ocorre um vazamento de gasolina proveniente dos tanques de abastecimento, o primeiro corpo impactado por esse dano é o solo. A gasolina entra no solo e como o vazamento é contínuo, ocorre a saturação do combustível. Sob essas condições, a gasolina migra por ações da gravidade e da capilaridade verticalmente pela região atingida. Esse fenômeno cessa quando a gasolina atinge um corpo hídrico ou quando o solo dificulta a passagem através de poros (SCOUT; DOUGLAS; USHER, 2005).

A gasolina pode ser encontrada em cinco fases no solo: livre, residual, vapor, adsorvida e dissolvida. A Figura 3 apresenta a migração da gasolina devido a um vazamento. Na fase livre o combustível migra em sentido vertical até encontrar um capilar de um aquífero formando um reservatório, entretanto na fase residual, o contaminante não possui mobilidade, ou seja, não consegue se mover por estar envolto por ar, água ou outro fluido. Os compostos mais voláteis da gasolina se volatilizam na fase volátil e uma parte dos contaminantes é adsorvida pelo solo. Das fases citadas, a mais importante é a fase dissolvida, na qual uma parte dos contaminantes é dissolvido no aquífero como o

BTEX, por apresentarem maior solubilidade em água (SCOUT; DOUGLAS; USHER, 2005).

Figura 3: Migração da gasolina devido ao vazamento do tanque de armazenamento



Fonte: SCOUT; DOUGLAS; USHER (2005).

Existem vários estudos abordando essa temática como por exemplo o de Silva *et al.* (2002), evidenciando que a contaminação das águas subterrâneas pelos compostos BTEX vem aumentando a níveis acima dos padrões mínimos aceitos pela CONAMA e segundo Melo (2004) e Trovão (2006), a concentração da gasolina em aquíferos depende da proximidade do posto de combustível variando de 50 a 200 mg/l.

O impacto ambiental causado pelos vazamentos de combustíveis pode ser imensurável, principalmente pelo dano causado à principal fonte de abastecimento de água à população. Esses danos podem ser minimizados com a fiscalização dos órgãos ambientais e troca dos tanques de armazenamento.

2.4 LEGISLAÇÃO

O órgão que rege a legislação brasileira no âmbito do meio ambiente é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Esse órgão ambiental é composto por conselhos municipais, estaduais e empresariais que deliberam leis, normas e resoluções que visam equilibrar as atividades humanas e o meio ambiente (CONAMA, 2014).

Os postos de combustíveis estão regidos pela resolução CONAMA nº 273 de 29 de novembro de 2000, onde estabelece as diretrizes para o licenciamento ambiental. Cada unidade da federação possui seu órgão ambiental que segue as resoluções do órgão federal e tem por obrigação fiscalizar e ainda é o responsável por liberar os empreendimentos através da licença de operação. No estado de Santa Catarina o órgão responsável é o FATMA – Fundação do Meio Ambiente.

A resolução do CONAMA é relativamente nova e vem para suprir a necessidade de regulamentação da atividade de comercialização, transporte e abastecimento de combustíveis. Esta medida transfere a responsabilidade de vazamentos, danos à biota e a população para os estabelecimentos, mas também regulamenta o tipo de tanque de armazenamento que deve ser utilizado e o tempo máximo de utilização. O posto de combustível é responsável pelo treinamento dos seus funcionários e despoluição da área atingida caso ocorra um vazamento.

Atualmente, a cadeia da indústria do petróleo está em constante atenção ao meio ambiente, não somente pelas legislações regentes, mas pelos prejuízos causados ao ecossistema e os gastos financeiros necessários para remediações das áreas atingidas. A indústria visa um desenvolvimento mais sustentável que seja capaz de otimizar processos, elevar a produtividade e beneficiar a população e o ecossistema (FIESP, 2014).

2.5 TRAMENTOS APLICADOS PARA REMOÇÃO DE GASOLINA

A contaminação causada no solo e no aquífero devido a vazamentos provenientes de postos de abastecimento vem ganhando repercussão mundial, por apresentar um grande impacto ao meio ambiente e por inviabilizar a água para consumo humano. Devido a essa problemática, diversos estudos ao longo da década propuseram meios de tratamento para remoção dos compostos tóxicos provenientes da gasolina.

Uma técnica utilizada para remoção dos contaminantes da gasolina é o *Air Stripping*, o qual é conhecido como um processo de remoção de componentes voláteis em águas subterrâneas utilizando ar. Essa técnica foi empregada com sucesso em tratamento de efluentes de esgotos municipais. Entretanto, este processo apresenta algumas limitações como em baixas concentrações de contaminantes, é necessário um volume maior de ar, tornando o processo inviável economicamente. Na utilização para remoção dos compostos da gasolina, o ar pode ser contaminado, necessitando um tratamento adicional para remover essa contaminação (HASSEN e GROSS, 2000; Shih *et al.*, 2005). Conforme relatado por Keller (1998), o *Air Stripping* é um dos processos de remoção de contaminantes menos onerosos comparado com outros, desde que não necessite nenhum tratamento adicional.

A biorremediação se mostra uma técnica ambientalmente amigável no tratamento de aquíferos e solos contaminados por gasolina. Essa técnica é o ato de adicionar material ou substâncias em ambientes contaminados com o intuito de acelerar o processo natural de degradação.

Ramos (2006) estudou a biorremediação em aquíferos localizados em Ribeirão Preto, apresentando elevada remoção dos compostos BTEX, mas com o aumento da concentração desses compostos os micro-organismos sofrem inibição pelo efeito tóxico dos poluentes.

Outra técnica que pode ser empregada para remoção da contaminação provocada pela gasolina são os processos oxidativos avançados. Os processos oxidativos avançados estão envolvidos na produção de radicais hidroxilas (OH), os quais apresentam um grande potencial oxidativo, assim modificando os contaminantes em outros produtos. Estes processos são considerados de melhor eficiência comparados com o *Air Stripping* e a adsorção. Entretanto, os reatores necessários para os processos oxidativos avançados são ainda relativamente onerosos (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

Conforme o estudo de Temesgen (2008), o qual utilizou o processo oxidativo avançado com ozônio e luz ultravioleta (UV) para remoção de gasolina em água, obteve uma eficiência de remoção de 99% da contaminação. Outros componentes são utilizados para promover a oxidação, tais como água oxigenada (H₂O₂) e UV, dióxido de titânio (TiO₂) e UV e reação Fenton. Os processos de oxidação avançada podem ser empregados para uma gama extensa de tratamentos de efluentes, mas apresentam um custo elevado comparado com outras

técnicas e na reação de oxidação, os produtos gerados podem ser tóxicos, sendo necessários outros tratamentos adicionais.

Uma técnica que vem sendo amplamente utilizada tanto em estudos quanto nas indústrias é a adsorção, por possuir aplicações diversas como tratamentos de efluentes e remoção de compostos específicos. A adsorção apresenta uma elevada eficiência, muitas vezes baixo custo de investimento e não utiliza compostos químicos no processo. Muitos artigos científicos vêm sendo publicados, apresentando elevada eficiência de remoção no processo de adsorção, os quais utilizam carvão ativado como adsorvente na descontaminação de solos e de aquíferos (PRABHU *et al.*, 2013; VIDAL *et al.*, 2012; IZQUIERDO *et al.*, 2013; FALLAH *et al.*, 2014; ALEGHAFOURI *et al.*, 2015; SHIH *et al.*, 2013).

Na última década os pesquisadores focaram-se no estudo da remoção de compostos dos combustíveis, como por exemplo, a remoção de enxofre, para tornar os combustíveis menos poluentes. Com leis mais rígidas a indústria petrolífera e automotora viram a necessidade de produzir motores e combustíveis mais eficientes e menos poluentes, assim os investimentos de pesquisa focaram-se nessa nova problemática e houve o descaso com a contaminação de água.

2.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O processo de adsorção começou nos anos de 1900, usado para remoção de parafinas em solução. Devido aos baixos custos de investimento, a facilidade do processo e impulsionado pela indústria do petróleo, essa técnica expandiu e hoje é utilizada em várias aplicações como: desidratação de líquidos orgânicos, remoção de corantes, remoção de peróxidos, purificações de soluções aquosas e tratamento de efluentes industriais (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é a transferência de um soluto, chamado adsorbato, o qual está na fase líquida ou gás, para uma superfície sólida, chamada adsorvente. O soluto fica retido na superfície devido às interações entre o adsorbato e sítios ativos do adsorvente. A adsorção é um processo de equilíbrio, sendo influenciado pela diferença de concentração, porosidade e granulometria. (RUTHVEN, 1984 e FOUST, 1982).

O processo de adsorção é classificado em dois tipos, física e química. A adsorção física envolve forças intermoleculares fracas as de van der Waals e há formação de camadas moleculares sobrepostas (multicamadas), enquanto a química é caracterizada por interações mais fortes, em nível de reações químicas e forma somente uma camada molecular (monocamada) sobre o sólido. O processo é reversível para a

adsorção física, de modo que as alterações dos parâmetros de temperatura e pressão podem facilitar a remoção do composto adsorvido (SCHMAL, 2011).

A Tabela 2 apresenta as diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 2: Diferença entre adsorção física e química.

Característica	Adsorção Física (Fisissorção)	Adsorção Química (Quimissorção)
Tipo de sólido	Ocorre em todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre em todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próxima à temperatura de ebulição do gás	Muito ácida na temperatura de ebulição
Cobertura	Geralmente multicamadas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Irreversível
Energia de Ativação	Nula	Maior do que zero
Calor de adsorção	Baixo (-0,5 a 5 kcal. mol ⁻¹)	Alto (-10 a -100 kcal. mol ⁻¹)

Fonte: SCHMAL (2011).

Existem fatores que influenciam o processo de adsorção como a estrutura, área superficial e natureza do sólido, solubilidade do soluto e parâmetros como temperatura e pH, que podem facilitar ou prejudicar a adsorção. Temperaturas elevadas dificultam este processo por aumentar a vibração das moléculas e assim, consequentemente, facilitar a dessorção das mesmas (RUTHVEN, 1984).

A área superficial e tamanho de poros são as características que mais influenciam a capacidade de adsorção de um sólido. Valores elevados de área superficial nem sempre garantem uma boa capacidade de adsorção, devido ao tamanho de poros da superfície do sólido. No ensaio para medir a área superficial o composto utilizado é nitrogênio e como é uma molécula pequena, pode ser adsorvida em vários diâmetros de poros, portanto, para moléculas maiores uma parte desta área superficial pode ficar inacessível (RUTHVEN, 1984).

O tamanho de poros define a acessibilidade da molécula de adsorbato na superfície do sólido e podem agir como controlador do processo, permitindo que moléculas menores sejam adsorvidas e as maiores sejam excluídas. Os poros são classificados como microporos, mesoporos e macroporos (SCHMAL, 2011).

2.6.1 Adsorventes

O adsorvente deve apresentar tamanho de partícula de modo a resultar em pequena queda de pressão no leito e boa resistência para suportar o manuseio durante o processo. Além dessas características, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem um determinado soluto, por isso, a natureza do sólido deve ser cuidadosamente escolhida para que tenha resultados satisfatórios no processo de adsorção (FOUST, 1982).

Um adsorvente precisa reunir diversas características para que seja comercialmente viável, como seletividade, resistência mecânica, custo, densidade e área interfacial (GOMIDE, 1988). Uma gama de diversos materiais reúne essas características e podem ser utilizados como adsorventes. Na literatura, os materiais mais utilizados como adsorventes são carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, zeólitas, carvão de ossos, terras, bentonita, aluminossilicatos (RUTHVEN, 1984 e FOUST, 1982).

O carvão ativado é o adsorvente que possui maior utilização por apresentar maior versatilidade e possuir tanto uma área superficial e volume de microporos extremamente altos. Estudos demonstram que este adsorvente possui propriedades químicas superficiais e estrutura de poros facilmente modificáveis, além do custo de produção ser considerado baixo (ZHOU *et al.*, 2009).

Devido às características apresentadas anteriormente e a oferta do adsorvente ser grande e de fácil obtenção, o carvão ativado foi escolhido para o desenvolvimento desse trabalho.

2.6.1.1 Carvão Ativado

O carvão ativado é um material de carbono com grande porosidade, tornando-se um excelente material adsorvente, possuindo capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas. Esta capacidade está associada com a distribuição de tamanho dos poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos é determinante na eficiência do processo de adsorção, pelo fato de o adsorbato ser

adsorvido, na sua maioria, nos microporos frente aos macroporos (ROY, 1995)

O uso do carvão ativado se desenvolveu a partir da I Guerra Mundial, onde era usado em filtros na reação de agentes químicos, evoluindo para os mais diversos empregos como adsorção de compostos orgânicos, purificação de água e ar, sistemas de recuperação de solventes, remoção de metais pesados e corantes, também na indústria alimentícia, farmacêutica, química e na medicina (RUTHVEN, 1984).

A estrutura é formada por camadas irregulares de carbono e os espaços entre essas camadas são o que constituem a porosidade do carvão ativado. As camadas irregulares evitam a formação de grafite em altas temperaturas, formam uma estrutura porosa desenvolvida e acessível aos mais diversos adsorbatos, tornando assim, o carvão ativado um dos melhores materiais adsorventes (ROY, 1995).

O carvão ativado pode ser obtido a partir de uma variedade de matérias-primas, como o carvão mineral. O processo de produção começa a partir da carbonização seguido da ativação, podendo ser com dióxido de carbono ou vapor de água em elevada temperatura (700-1100 °C). A ativação química também pode ser usada envolvendo reação de cloreto de zinco ou ácido fosfórico na estrutura do carvão, assim aumentando os sítios adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Qualquer material que possua alto teor de carbono pode ser ativado. Os materiais mais usados na produção de carvão ativado são madeiras, nó de pinho, eucalipto, casca de coco, casca de dendê, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos de animais, entre outros. O carvão ativado apresenta uma estrutura microcristalina na sua composição, sendo formada aproximadamente de 88% de carbono, 0,5% hidrogênio, 0,5% nitrogênio, 1% enxofre e entre 6 e 7% de oxigênio (BANSAL e GOYAL, 2005)

O tamanho dos poros é um aspecto determinante na preparação do carvão ativado, sendo um material microporoso. Os mesoporos e macroporos são importantes em aplicações em fase líquida, por facilitarem o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. A capacidade de adsorção está correlacionada com o tamanho do poro e da molécula do adsorbato. Moléculas grandes estão relacionadas com a adsorção em meso e macroporos, enquanto moléculas pequenas estão relacionadas com a adsorção em microporos (SCHMAL, 2011).

Além do tamanho dos poros serem uma das propriedades mais importantes no processo de adsorção, outra característica que define a capacidade adsorviva é a área específica do carvão ativado. Quanto

maior a área específica, melhor a capacidade de adsorção; geralmente, esta área varia entre 600 a 1500 m²/g (ROY, 1995).

2.6.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é uma etapa importante por definir o tempo necessário para chegar-se ao equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente e a velocidade que ocorre a remoção do contaminante. Esse processo apresenta as resistências envolvidas na transferência de massa entre o adsorvente e adsorbato desde a fase líquida até as regiões microporosas.

As resistências envolvidas nos processos apresentam-se em três formas como resistência do filme líquido, o qual circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo e resistência dos cristais adsorventes ou micropartículas. O comportamento difusivo do adsorbato, geralmente, ocorre em duas etapas: a primeira é a difusão rápida ocorrendo na camada limite, seguido da segunda etapa, o qual ocorre lentamente devido as resistências internas de difusão. Em soluções aquosas, a segunda etapa é predominante no processo, assim adsorventes com baixa área superficial têm uma cinética mais rápida do que aqueles com elevada área superficial.

A velocidade e tempo de equilíbrio podem ser alterados conforme os parâmetros operacionais como tamanho de partícula, agitação, temperatura e pH. Conforme esses parâmetros, a cinética pode ser mais rápida ou mais lenta corroborando com a eficiência do processo.

A etapa de transferência de massa entre o adsorvente e o adsorbato pode ser, muitas vezes, difícil de ser acompanhada em pequenos tempos devido ao processo de fisissorção ser rápido. Estudos do Shih (2003) e Sutherland (2004) apresentam cinéticas rápidas de 5 min de contado com a solução, entretanto para Redding (2014) o tempo de equilíbrio é de 16 h.

2.6.3 Isotermas de Adsorção

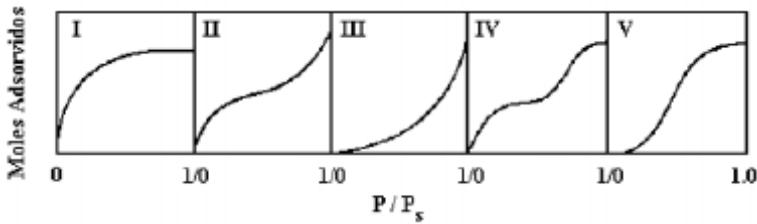
Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato adsorvido no adsorvente utilizado (q_e) e a concentração do mesmo na fase líquida. O equilíbrio fornece informações sobre a seleção do adsorvente em um dado processo e pode estimar a quantidade de adsorvente necessária. A isoterma indica a forma como o adsorvente irá adsorver o soluto e se a purificação

requerida poderá efetivamente ser obtida, podendo apresentar a viabilidade econômica do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A isoterma mais simples é representada linearmente, onde a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida aumenta linearmente com a concentração do adsorbato na fase líquida, no entanto, é válida para baixas concentrações de soluto (RUTHVEN, 1984).

Para concentrações elevadas de soluto Brunauer *et al.* (1938) classificaram as isotermas em cinco tipos apresentadas pela Figura 4.

Figura 4: Tipos de Isotermas de Adsorção



Fonte: Brunauer *et al.* (1938).

Quando ocorre quimissorção, a isoterma que representa esse processo é do tipo I e se caracteriza por atingir a saturação a baixas pressões relativas, formando uma monocamada completa. Materiais microporosos são representados por essa isoterma. A isoterma do tipo II representa uma monocamada incompleta, seguida de uma condensação capilar, ocorrendo em materiais macroporosos. A isoterma do tipo III corresponde à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas e ocorre em sólidos não porosos ou macroporos (SCHMAL, 2011).

A isoterma do tipo IV é parecida com a do tipo III, porém atinge a saturação com o aumento da pressão, correspondendo à condensação completa nos capilares. A isoterma do tipo V difere das demais por apresentar uma histerese durante a dessorção, devido ao gás condensado nos poros não evaporar facilmente, recondensando devido à formação de menisco capilares, representando sólidos macro ou mesoporosos (SCHMAL, 2011).

Existem modelos matemáticos que representam as isotermas de adsorção, assim descrevendo o fenômeno que ocorre entre a interface sólido/líquido, alguns exemplos são as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

2.6.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir foi um dos primeiros a serem desenvolvidos para interpretar o fenômeno de adsorção. Langmuir assume diversas hipóteses como, a superfície de um sólido contém um número definido de sítios para adsorção, cada sítio pode adsorver somente uma molécula, todos os sítios são energeticamente equivalentes, a adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas na vizinhança, no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à de dessorção (RUTHVEN, 1984).

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico dado pela Equação 1.

$$q_e = \frac{q_{ML}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_{ML} representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação da monocamada, C_e a concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio e K_L a constante de equilíbrio de Langmuir.

2.6.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma correlação empírica para uma adsorção ideal em superfícies heterogêneas, dada pela Equação 2 (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n_F}\right)}$$

Onde K_F e n_F são constantes de Freundlich,

A desvantagem de usar a isoterma de Freundlich é que em concentrações próximas de zero a sua aplicabilidade é restrita.

2.6.3.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich é uma relação empírica entre as equações de Langmuir e Freundlich, dada pela Equação 3 (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{q_{MLF} K_{LF} C_e^{\left(\frac{1}{n_{LF}}\right)}}{1 + K_{LF} C_e^{\left(\frac{1}{n_{LF}}\right)}}$$

Onde, K_{LF} representa a constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich, q_{MLF} a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, n_{LF} parâmetro empírico adimensional.

2.7 TOXICIDADE

A toxicidade estuda os efeitos adversos ou tóxicos que revelam um estado patológico causado pela interação de um composto tóxico, sendo esse um agente químico com um organismo. Os agentes tóxicos são substâncias químicas capazes de quebrar o equilíbrio natural de um ecossistema. Os efeitos dos agentes tóxicos em contato com o ambiente podem levar à mortalidade de espécies, ou até efeitos mutagênicos (LARINI, 1993).

A preocupação com a interação dos contaminantes com o ambiente aquático começou em 1930, iniciada pelos Estados Unidos e países Soviéticos, os quais implementaram os primeiros testes de toxicidade aguda em organismos aquáticos, com o objetivo de quantificar os danos causados pelos despejos líquidos na qualidade da água.

No Brasil, os estudos de toxicologia começaram a ser desenvolvidos em 1976 utilizando o modelo americano e soviético, que avaliavam somente o caráter potável da água e não a sua qualidade. Logo, os estudos toxicológicos avançaram, tornando-se mais eficazes e o aspecto de manutenção de vida aquática começou a ser percebido e utilizado como critério de avaliação da toxicidade das substâncias químicas (LARINI, 1993 e RAND, 1995)

O teste de toxicidade consiste em expor organismos aquáticos com diferentes concentrações de uma ou mais substâncias tóxicas por um determinado período de tempo. A avaliação da toxicidade é realizada por meio de teste que determinam a concentração da substância tóxica e o tempo necessário para reproduzir um determinado efeito (RAND, 1995).

A toxicidade da gasolina varia devido a sua composição e a concentração que é encontrada no meio ambiente. Compostos aromáticos são os compostos mais tóxicos encontrados na composição da gasolina, por serem de rápida adsorção. Reese e Kimbrough (1993)

estudaram a toxicidade da gasolina em animais, relatando que o principal órgão do corpo humano afetado pelo efeito tóxico da gasolina é o sistema nervoso, levando a náuseas, dores de cabeça, confusão mental e perda de equilíbrio. A inalação ou ingestão de doses concentradas de gasolina resulta em coma, seguido de morte em poucos minutos após o contato. A exposição continuada aos efeitos tóxicos da gasolina em baixas concentrações não resulta em danos imediatos, mas em danos em longo prazo, como suscetibilidade ao desenvolvimento de câncer e doenças provenientes de complicações pulmonares.

Os ensaios de toxicidade aguda são realizados utilizando a *Daphnia magna*, o qual é um microcrustáceo facilmente encontrado em lagos, represas e lagoas de água doce, que se alimenta de algas, bactérias e detritos orgânicos. Dos micro-organismos utilizados para ensaios de toxicidade, é o mais utilizado por apresentar um ciclo de vida relativamente curto com elevada taxa de reprodutividade, necessidade de pequenos espaços para sobrevivência, facilidade de adaptação às condições de laboratório, facilidade de manejo e principalmente ampla sensibilidade a grande variedade de produtos químicos (BUIKEMA e SHERBERGER, 1977).

3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais, métodos e equipamentos utilizados no desenvolvimento desse trabalho para a determinação da eficiência dos carvões ativados utilizados. Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.1 ADSORVENTE

Os carvões utilizados foram doados pelas empresas ALPHACARBO e FBC, sendo a primeira fornecedora do carvão betuminoso e a segunda fornecedora do carvão obtido da casca de coco. Devido à armazenagem e ao processo, algumas impurezas indesejadas podem ser encontradas, como poeira e pedaços de outros materiais, portanto, houve a necessidade de preparar o material para os ensaios de adsorção.

3.1.1 Preparação do Adsorvente

Os carvões foram lavados com água destilada até que a água de lavagem ficasse incolor. Após a lavagem, os carvões foram secos em estufa a 105 °C por 24 h para remover a umidade presente no material, conforme a norma ABNT NBR 8293.

Realizados os procedimentos iniciais os adsorventes foram peneirados para obter a faixa granulométrica escolhida de trabalho, sendo esta entre 18 e 30 Mesh, baseado em estudos de Boni (2012) e Cechinel (2013), as quais obtiveram melhores resultados utilizando essa faixa de granulometria.

Para promover a ativação térmica do carvão, antes de cada experimento, ambos os carvões foram submetidos novamente à secagem em estufa a 105 °C.

3.1.2 Caracterização do Adsorvente

3.1.2.1 Umidade

A determinação do teor de umidade dos carvões ativados foi realizada conforme a norma ABNT NBR 8293 e para este ensaio foram

utilizados cadinhos de porcelana previamente calcinados a 450 °C por 30 min. Pesou-se 1g de amostra de carvão e esta foi levada à estufa a 105 °C por 24 h. Através da diferença de massas inicial e final foi possível calcular o teor de umidade.

3.1.2.2 Teor de Materiais Voláteis

A análise de teor de matérias voláteis foi realizada conforme a norma ABNT NBR 8290, o qual consta em medir 1 g de carvão isento de umidade em cadinhos previamente calcinados. As amostras foram levadas ao forno Mufla EDG 3P-S modelo F3000 a 950 °C por 7 min. Após esta etapa, as amostras foram resfriadas em um dessecador e em seguida pesadas.

3.1.2.3 Teor de Cinzas

A análise de teor de cinzas foi realizada conforme a norma ABNT NBR 8289, a qual consta em medir 1 g de carvão ativado em cadinhos, os quais foram previamente calcinados a 450 °C por 30 min. Os cadinhos com o carvão ativado foram identificados e colocados em forno de mufla EDG 3P-S modelo F3000 em temperatura de 750 °C por 1 h. Após esse procedimento, os cadinhos foram resfriados em um dessecador e pesados em temperatura ambiente.

O teor de cinzas é calculado conforme a equação:

$$\%cinzas (base úmida) = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

Onde, m_1 = massa da amostra (g) e m_2 = massa do resíduo após a queima (g).

3.1.2.4 Determinação da área superficial

As amostras de carvão foram analisadas por adsorção de nitrogênio utilizando o equipamento Autosorb-1 da marca Quantachrome Instruments, localizado na Central de Análises no Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

O equipamento calcula a área superficial pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), tamanho e distribuição dos poros.

3.1.2.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada no Laboratório Central de Microscopia de Varredura (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina. O microscópio utilizado para realizar a microscopia foi da marca JEOL JSM-6390LV. As amostras receberam um revestimento com ouro para a execução deste ensaio.

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO

A gasolina utilizada neste trabalho foi obtida no posto de combustível da Petrobras na unidade do bairro Santa Mônica em Florianópolis – SC. O álcool presente na gasolina foi removido utilizando um funil de separação e água como fluido separador.

A solução utilizada para os experimentos foi preparada adicionando-se 450 mL de água destilada e 0,1 mL de gasolina. A solução heterogênea foi submetida à agitação de 1300 rpm, utilizando o Ultra Turrax, modelo Ika T 25, por 10 min, fornecendo uma concentração final de 150 mg/L.

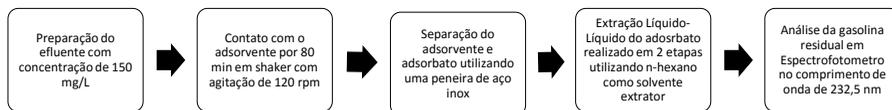
Para a solução foi realizado um experimento inicial que avaliou as alterações de concentração ao longo de 24 h retirando alíquotas de 1 h em 1 h e até as 12 h iniciais e uma as 24 h. Constatou-se que não houve variação de concentração ao longo do tempo estudado permanecendo 150 mg/L. Portanto, não há influência de compostos voláteis nos ensaios realizados.

3.3 QUANTIFICAÇÃO DA GASOLINA

3.3.1 Extração Líquido-Líquido

A determinação da gasolina foi realizada pela extração líquido-líquido seguida da quantificação do teor residual por espectrofotometria no comprimento de onda de 232,5 nm, o qual determina óleos, graxas e hidrocarbonetos.

A extração líquido-líquido foi preparada em 2 etapas utilizando 5 ml de n-hexano PA da marca Sigma-Aldrich em cada. O funil de separação foi agitado por 3 min e aliviada a pressão, permaneceu em repouso por 5 min para separar as fases e, em seguida, a fase orgânica foi recolhida em um frasco âmbar e o hidrocarboneto quantificado através do espectrofotômetro.



3.3.2 Espectrofotometria

Neste estudo foi utilizado o espectrofotômetro UV/VIS mini 1240 da marca Shimadzu para quantificar a gasolina. Para obter a informação da absorbância de uma amostra, a mesma é inserida no caminho óptico do aparelho, assim a radiação UV ou visível, em um certo comprimento de onda é passada pela amostra. O equipamento mede a quantidade de luz que foi absorvida pela amostra.

A concentração da gasolina é determinada pela medida de absorbância do espectrofotômetro. Para isso é necessário obter a curva de calibração de absorbância em função da concentração, utilizando padrões de concentração conhecidos de gasolina em n-hexano PA.

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

3.4.1 Cinética de Adsorção

As cinéticas de adsorção foram realizadas em bateladas em Erlenmeyer de 125 mL, com 50 mL da solução de efluente e 0,1 g de carvão ativado medido em balança analítica. A temperatura e agitação foram mantidas constantes em 22 °C e 120 rpm respectivamente. As amostras foram retiradas em 10 em 10 min até os 40 min iniciais depois de 20 em 20 min até atingir a concentração de equilíbrio de 80 min. Ao termino do ensaio, o adsorvente foi separado da solução com o auxílio de uma peneira de aço inox e, em seguida, a mesma foi submetida à extração líquido-líquido utilizando n-hexano como solvente.

3.4.2 Influência dos parâmetros experimentais

3.4.2.1 pH

A influência do pH foi avaliada em três condições diferentes de pH inicial, 3,00, 6,00 e 9,00. O pH inicial foi determinado através do pHmetro da marca Quimis, Modelo Q400M2, resultando em 6,00 e após

ajustado com soluções de 0,1 M de NaOH e HCl, conforme as condições propostas.

3.4.2.2 Temperatura

A influência de temperatura foi avaliada em duas temperaturas diferentes, 22 °C e 40 °C.

3.4.3 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção avalia a capacidade do adsorvente de reter o adsorbato. Os ensaios foram realizados em batelada em Erlenmeyers de 125 ml com agitação de 120 rpm e variou-se a massa de adsorvente inicial de 0,01 g a 0,12 g. As condições de temperatura e pH foram os melhores valores encontrados nos itens anteriores (pH 6,00 e 22 °C).

3.4.4 Método Estatístico

O método estatístico utilizado para comparação entre os modelos de equilíbrio foi o Teste F . O parâmetro F é calculado através do quociente das variâncias dos dois modelos em comparação, conforme a equação abaixo (MILLER; MILLER, 2010).

$$F_{cal} = \frac{S_{R(A)}^2}{S_{R(B)}^2}$$

Onde $S_{R(A)}^2$ e $S_{R(B)}^2$ são as variâncias residuais dos modelos A e B, respectivamente, sendo que a variância cujo ajuste possui o melhor coeficiente de correlação (R^2) é colocada no denominador. Determina-se também o valor de F tabelado (F_{tab}) a partir de tabela para um dado nível de confiança (por exemplo, 95%) e levando em conta os graus de liberdade. Se F_{cal} for menor que F_{tab} , não há diferença estatística entre os dois modelos para o nível de confiança avaliado. Por outro lado, se F_{cal} for maior que F_{tab} , o modelo mais preciso é o que possui melhor coeficiente de correlação (R^2).

3.4.5 Regeneração utilizando Dessorção e Ciclos de Reúso

3.4.5.1 Dessorção com Solvente

O carvão ativado foi saturado com a solução mãe conforme o item 3.2, por 80 min, agitação de 120 rpm e temperatura de 22 °C, logo após foi colocado em contato com 50 mL de n-hexano PA por 80 min com os mesmos parâmetros utilizados na cinética de adsorção (agitação de 120 rpm e temperatura de 22 °C), em seguida a fase líquida foi analisada pelo espectrofotômetro.

3.4.5.2 Dessorção em alta Temperatura

O adsorvente foi exposto à solução mãe conforme o item 3.2 por 80 min, agitação de 120 rpm e temperatura de 22 °C, logo após, foi submetido ao forno de Mufla a 300 °C por uma hora e meia, para que toda a matéria volátil evaporasse.

3.4.5.3 Ciclos de Reúso

Os ensaios de reúso foram realizados em duplicata conforme a metodologia de adsorção e dessorção descritas nos itens 3.4.1, 3.4.4.1 e 3.4.4.2. Após cada ensaio a massa de carvão foi lavada com água destilada e colocado na estufa a 45 °C. A massa de carvão foi submetida ao ciclo por três vezes.

3.5 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA MAGNA*

O teste de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* foi realizado pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX), no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

As amostras encaminhadas para o teste foram a solução de água com carvão, a solução inicial com gasolina e água, a solução adsorvida através do carvão casca de coco e a solução adsorvida duas vezes, uma com o carvão reutilizado e outra com o carvão novo.

A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante elaboração de testes padronizados, cujos resultados foram expressos em Fator de Diluição (FD). O Fator de Diluição (FD) representa a primeira

de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos teste (IMMICH *et al.*, 2009)

O fator de diluição limite para efluentes contendo combustíveis, conforme a portaria nº 017/02 da FATMA (Fundação do Meio Ambiente), é igual a 8.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pelos ensaios de caracterização dos carvões ativados, cinética de adsorção, influência da temperatura e pH no processo de adsorção, aplicação dos modelos de isotermas de adsorção, cinética de dessorção e por final análise de toxicidade aguda, no estudo da remoção de gasolina em corpos hídricos, utilizando o carvão ativado obtido da casca de coco e o carvão ativado betuminoso.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

4.1.1 Umidade

Os dados obtidos através do teste de umidade para os dois carvões utilizados estão apresentados na Tabela 3, assim como a média dos resultados, o desvio padrão e os dados fornecidos pelos fabricantes para comparação dos resultados.

Tabela 3: Teor de umidade, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do carvão obtido da Casca de Coco e o Betuminoso.

TEOR DE UMIDADE (%)					
Carvão ativado	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	Dados do Fabricante
Casca de Coco	0,640	0,660	0,650	0,016	5,680
Betuminoso	0,390	0,400	0,395	0,005	8,000

A Tabela 3 mostra que os valores encontrados são menores do que o fabricante menciona, pela razão de ambos serem submetidos à ativação térmica conforme o item 3.1.1. A umidade influencia na eficiência do processo de adsorção, em razão da molécula de água ocupar a superfície ativa, impedindo que o adsorvente possa ser adsorvido, deste modo, valores baixos de umidade são características terminantes para resultados adsorptivos satisfatórios. Neste caso, o carvão betuminoso obteve valores de umidade menores do que o carvão casca de coco, mostrando-se o mais indicado no processo de adsorção.

Segundo estudos de Welham e Williams (1998) outro fator que pode influenciar na redução da umidade é a redução da granulometria dos carvões, por reduzir a área superficial específica e a densidade de

poros, consequentemente reduzir o teor de umidade superficial dos carvões ativados.

4.1.2 Teor de Material Volátil

O teor de material volátil obtido através do teste é apresentado pela Tabela 4, com os dois carvões ativados estudados, assim como a média dos resultados e o desvio padrão.

Tabela 4: Teor de material volátil, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do carvão obtido da Casca de Coco e o Betuminoso.

TEOR DE MATERIAL VOLÁTIL (%)					
Carvão ativado	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	Dados do Fabricante
Casca de Coco	2,450	2,370	2,410	0,050	Não informado
Betuminoso	2,080	2,040	2,060	0,020	Não informado

Os resultados obtidos para os carvões corroboram com os estudos de Mohd Din *et al.* (2009) e Zago (2010), os quais obtiveram resultados similares para o carvão casca de coco e betuminoso. Os valores de material volátil são proporcionais à eficiência do processo de adsorção, quanto menor esse valor melhor a adsorção, mostrando que o carvão betuminoso é o mais indicado para o processo de adsorção.

4.1.3 Teor de Cinzas

O teor de cinzas é apresentado pela Tabela 5 para os dois carvões estudados, assim como média dos resultados e o desvio padrão.

Tabela 5: Teor de cinzas, média, desvio padrão e valores fornecidos pelos fabricantes do carvão obtido da Casca de Coco e o Betuminoso.

TEOR DE CINZAS (%)					
Carvão ativado	Resultado 1	Resultado 2	Média	Desvio Padrão	Dados do Fabricante
Casca de Coco	5,670	5,700	5,680	0,020	Não informado
Betuminoso	7,230	7,280	7,250	0,020	Não informado

As cinzas presentes nos carvões ativados são provenientes principalmente de óxidos e compostos de menores quantidades como fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e silicatos. A quantidade de cinzas é dependente da matéria prima de obtenção do carvão e do método de ativação, contudo sua presença é indesejada por alterar o pH de soluções e contaminá-las com sais (GUIMARÃES, 2006).

O carvão obtido da casca de coco obteve o menor teor de cinzas do que o carvão betuminoso, mostrando-se o mais indicado no processo de adsorção. Resultados similares foram encontrados por Zago (2010) mostrando que o carvão casca de coco apresenta melhores resultados do que o betuminoso.

4.1.4 Determinação da Área Superficial

A área superficial é umas das características do carvão ativado mais importantes, por ser diretamente proporcional a eficiência do processo de adsorção. No entanto, é somente uma das variáveis que pode influenciar no desempenho do adsorvente. Os carvões ativados típicos possuem uma área superficial superior a $600 \text{ m}^2/\text{g}$, essa área depende do método de ativação e tipo de matéria-prima (STREAT; PATRICK; COMPORRO PEREZ, 1995).

A Tabela 6 apresenta os resultados de área superficial, volume e distribuição de poros de acordo com os resultados obtidos para os dois carvões estudados.

Tabela 6: Valores de área superficial BET, volume e distribuição do tamanho de poros de acordo com BJH.

Carvão ativado	Área superficial BET (m^2/g)	Volum e Total Poros (cm^3/g)	Distribuição do Tamanho dos Poros BJH (cm^3/g)		
			Microporos	Mesoporos	Macroporos
Casca de Coco	741,3	0,380	0,953	0,052	0,056
Betuminoso	839,7	0,501	0,834	0,136	0,217

Os carvões ativados estudados possuem área superficial elevada, podendo ser considerados como bons adsorventes. Os valores

obtidos estão de acordo com os mostrados na teoria por Hu e Srinivasan (1999) e Zago (2010).

A construção da isoterma é de fundamental importância para obter informações sobre a estrutura porosa e a isoterma, que melhor descreve o fenômeno. Além disso, é possível verificar a porosidade do adsorvente. A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar do gás adsorvido com a pressão de equilíbrio à temperatura constante (SCHAMAL, 2011).

As isotermas obtidas neste ensaio provêm da adsorção física do nitrogênio (N_2) sobre os carvões ativados. As Figuras 5 e 6 apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77,3 K dos carvões casca de coco e betuminoso. De acordo com, a classificação de Brunauer, Emmet e Teller (BET), as isotermas apresentadas são do tipo I, indicando que a adsorção ocorre em microporos.

Figura 5: Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão casca de coco.

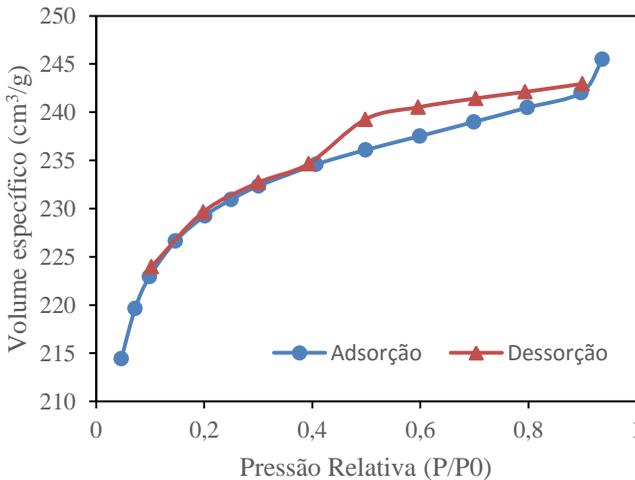
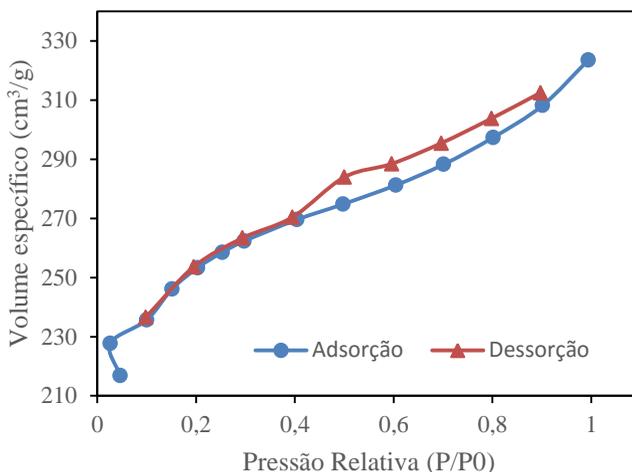


Figura 6: Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para o carvão betuminoso.

Conforme apresentado nas Figuras 5 e 6, pode-se notar que as isotermas de adsorção e dessorção dos carvões ativados apresentam histerese, o qual indica a presença de mesoporos, todavia em pequena proporção, devido ao fato da região ser estreita.

A histerese é a relação entre a diferença entre os processos de adsorção e dessorção, que está relacionada ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos e sua ocorrência é devida ao formato do poro e do menisco do líquido.

4.1.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para os dois carvões estudados são apresentadas nas Figuras 7 e 8. As imagens da superfície dos carvões foram ampliadas em 500 e 2500 vezes.

Figura 7: Microscopia eletrônica de varredura para o carvão casca de coco. (a) ampliação de 500 x. (b) ampliação de 2500 x.

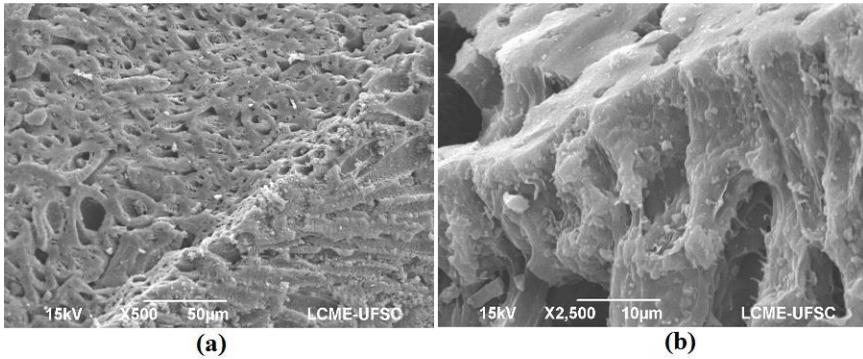
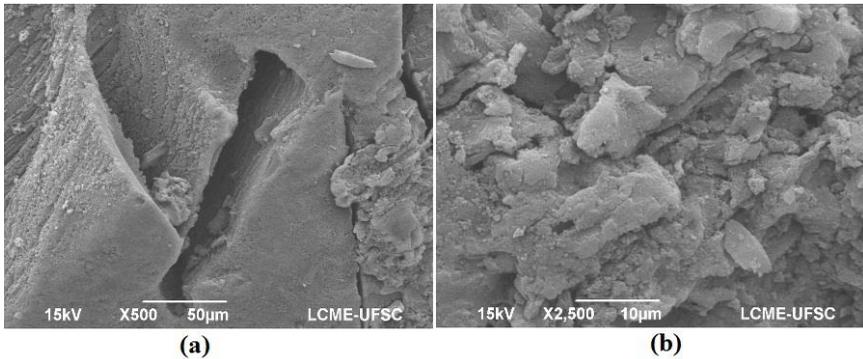


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura para o carvão betuminoso. (a) ampliação de 500 x. (b) ampliação de 2500 x.



Examinando as Figuras 7 e 8, pode-se perceber que o carvão casca de coco possui uma superfície rugosa e a evidência de micro e mesoporos. Essa superfície apresentada facilita o processo de adsorção, por não ser uniforme e apresentar áreas com lamelas e poros. Segundo Tansel e Nagarajan (2002), o processo de adsorção é influenciado pela forma do carvão ativado e superfícies com a presença de rugosidade, porosidade e não uniformidade facilitam a adsorção do adsorvato no carvão.

O carvão betuminoso apresenta uma superfície mais uniforme comparado com o carvão de casca de coco, além disso, há pouca

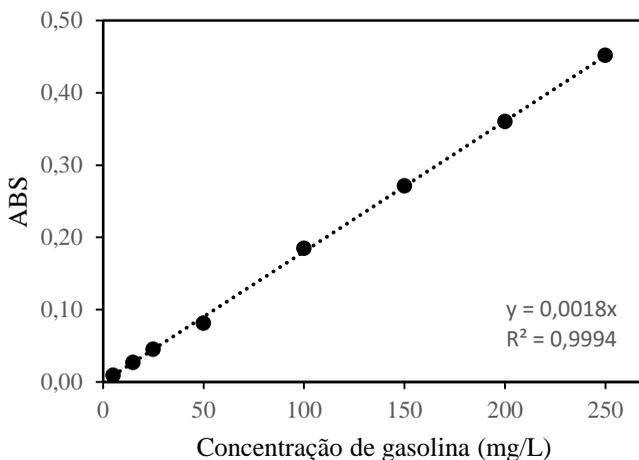
evidência de porosidade. Conforme estudos de Brasquet, Rousseau, Estrade-Szwarczopf e Cloirec (1999), a superfície do carvão pode sofrer alterações devido ao processo de ativação ou tratamento químico utilizado, os quais podem melhorar ou dificultar o processo de adsorção.

4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Curva de Calibração

Para a quantificação dos experimentos foi confeccionada uma curva de calibração Absorbância versus Concentração da gasolina, mostrado na Figura 9. O coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1 indica que a relação linear entre a concentração e absorbância explica a variação dos dados.

Figura 9: Curva de calibração para a gasolina.



4.2.2 Cinética de Adsorção

O ensaio cinético possibilita determinar o tempo de equilíbrio do processo de adsorção, sendo esse o tempo necessário para que a adsorção atinja o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente.

O tempo de equilíbrio é um dos parâmetros mais relevantes a ser obtido no processo de adsorção, por determinar a velocidade com que o adsorbato é adsorvido na superfície do carvão. Considerando um desastre ambiental, o tempo de remoção do contaminante é de extrema importância, pois quanto maior é o tempo de contato com o meio, mais difícil será remover a contaminação.

A cinética de adsorção foi realizada com 0,1 g de carvão ativado em solução com concentração inicial de 150 mg/L de gasolina, por ser uma concentração típica encontrada em águas subterrâneas devido à contaminação proveniente de postos de combustíveis. A temperatura, pH e agitação foram mantidas constantes em 25 °C, a 6,00 e 120 rpm. As Figuras 10 e 11 mostram as curvas da cinética de adsorção da gasolina em carvões casca de coco e betuminoso, respectivamente.

Figura 10: Cinética de adsorção para o carvão casca de coco.

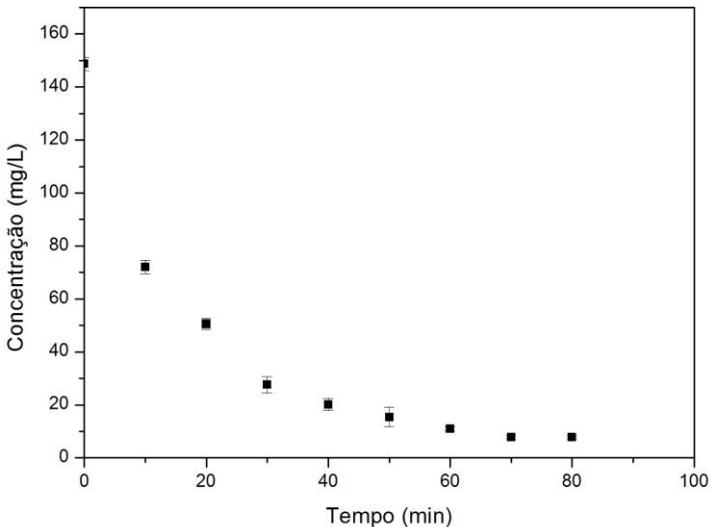
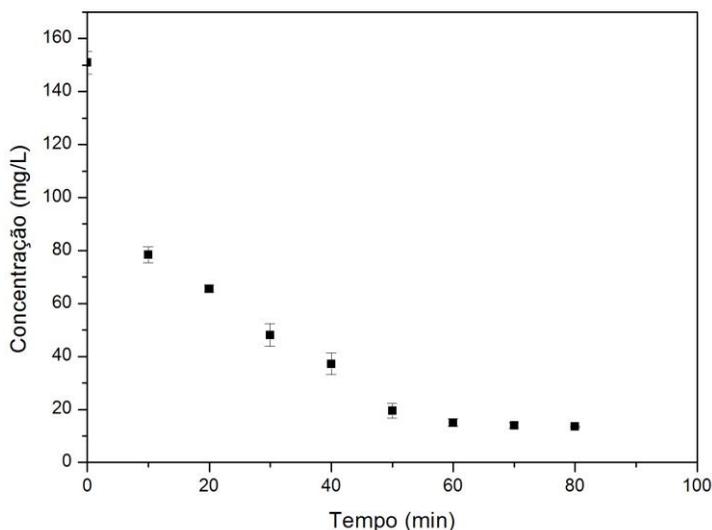


Figura 11: Cinética de adsorção para o carvão betuminoso.



Nas Figuras 10 e 11, pode-se observar que os dois carvões obtiveram comportamentos semelhantes e a variação da concentração da gasolina ocorre nos 50 primeiros minutos. Logo após esse tempo, constatou-se o início do equilíbrio de adsorção.

O equilíbrio cinético de adsorção da gasolina é de 60 min, resultando em concentração residual de 7,78 mg/L para o carvão casca de coco e 13,52 mg/L para o carvão betuminoso. Para garantir o equilíbrio cinético, convencionou-se utilizar o tempo de 80 min ao realizar os ensaios cinéticos de adsorção.

Observa-se que a cinética de adsorção dos carvões ativados é considerada rápida. Nos primeiros 10 min a concentração de gasolina é reduzida pela metade e logo após a velocidade de adsorção diminui até alcançar o equilíbrio em 60 min de contato com o adsorvente. Esse comportamento observado no experimento, foi presenciado por outros estudos (QUINLIVAN *et al.*, 2005; ROSSNER *et al.*, 2008;).

As cinéticas de adsorção rápidas facilitam a implementação prática do processo, tanto a nível técnico como econômico, sendo possível a utilização de reatores de pequeno volume e como contenção rápida de contaminantes em acidentes ambientais (VILAR, 2006).

A Tabela 7 apresenta os dados dos dois carvões utilizados com o valor de concentração inicial, residual e porcentagem de remoção.

Tabela 7: Valores de concentração inicial, concentração residual e porcentagem de remoção no tempo de equilíbrio.

Carvão	Concentração inicial (mg/L)	Concentração residual (mg/L)	% Remoção
Casca de Coco	150	7,78	94,77
Betuminoso	150	13,52	91,04

Através da Tabela 7, observa-se que o carvão casca de coco obteve melhor porcentagem de remoção e eficiência no processo de adsorção comparado com o carvão betuminoso, sendo o primeiro o adsorvente de melhor remoção da gasolina.

Realizado os ensaios de cinética de adsorção, estudou-se a variação dos parâmetros experimentais que pudessem afetar a eficiência do processo. O tempo utilizado na cinética de adsorção para a avaliação dos parâmetros foi de 80 min, sendo este o ideal para assegurar o tempo de equilíbrio cinético de adsorção.

4.2.3 Influência dos Parâmetros Experimentais

Os parâmetros escolhidos para avaliação no processo de adsorção foram o pH da fase aquosa e a temperatura do processo. Segundo Schmal (2011), esses são os principais parâmetros que alteram a eficiência do processo de adsorção, favorecendo ou inibindo o mesmo.

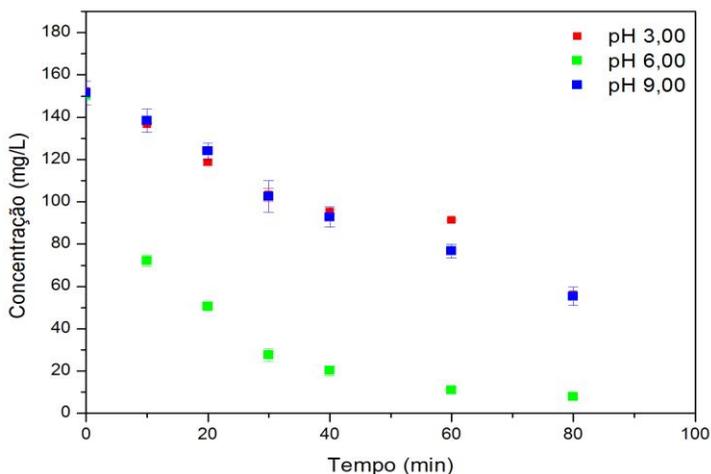
4.2.3.1 pH

O pH é um importante fator que influencia no processo de adsorção, o qual altera as propriedades superficiais do adsorvente, assim modificando a capacidade de adsorção do adsorbato na superfície do material (IBRAHIM, 2010).

Os ensaios da influência do pH foram realizados conforme o item 3.4.1 e 3.4.2.1, utilizando 80 min como tempo de equilíbrio cinético, temperatura em 22 °C, 0,1 g de carvão ativado e agitação de 120 rpm. Avaliou-se os pH em 3,00, 6,00 e 9,00.

O resultado obtido do ensaio com o carvão casca de coco pode ser visualizado nas Figura 12, a qual apresenta a cinética de adsorção do carvão em comparação com os pHs estudados.

Figura 12: Influência dos pHs 3,00, 6,00 e 9,00 no processo de adsorção do carvão casca de coco.



Conforme se pode perceber visualizando na Figura 12, que em pH básico ou ácido, a capacidade de adsorção da gasolina pelo adsorvente diminuiu consideravelmente comparado ao pH 6,00. O comportamento apresentado pelos pHs 3,00 e 9,00 foram parecidos, ambos prejudicaram o processo de adsorção removendo quantidades menores de gasolina em água.

Através dos dados obtidos no experimento pela cinética de adsorção do carvão casca de coco, construiu-se a Tabela 8, que apresenta a concentração inicial, residual e porcentagem de remoção da gasolina do efluente aquoso.

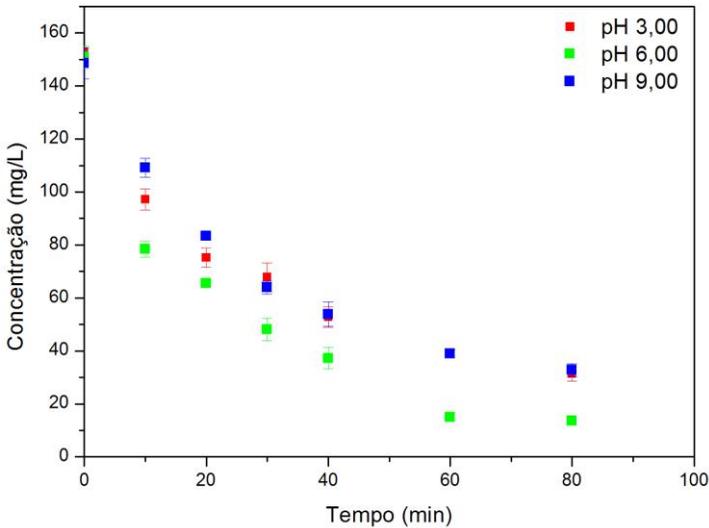
Tabela 8: Resultados obtidos para o carvão casca de coco em pH 3,00, 6,00 e 9,00.

Carvão	pH	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	% Remoção
Casca de Coco	3,00	150	46,98	68,68
	6,00	150	7,78	94,77
	9,00	150	43,87	70,75

Pode-se visualizar na Tabela 8 que ambos os pH ácido e básico prejudicaram em cerca de 24% a remoção da gasolina. Conforme o resultado obtido pelo teste, o pH 6,00 é o melhor para realizar o processo de adsorção para o carvão casca de coco.

O resultado obtido do ensaio com o carvão betuminoso pode ser visualizado nas Figura 13, a qual apresenta a cinética de adsorção do carvão em comparação com os pHs estudados.

Figura 13: Influência dos pH 3,00, 6,00 e 9,00 no processo de adsorção do carvão betuminoso.



Ao visualizar a Figura 13, percebe-se que a alteração do pH para 3,00 e 9,00 desfavoreceu o processo de adsorção da gasolina pelo carvão betuminoso. O comportamento observado pelos dois pHs estudados foram parecidos, mas aquém do obtido pelo pH 6,00.

Através dos dados obtidos pelo processo de adsorção da gasolina pelo carvão betuminoso construiu-se a Tabela 9, o qual apresenta a concentração inicial, residual e porcentagem de remoção da gasolina.

Tabela 9: Resultados obtidos para o carvão betuminoso em pH 3,00, 6,00 e 9,00.

Carvão	pH	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	% Remoção
Betuminoso	3,00	150	31,39	79,07
	6,00	150	13,52	91,04
	9,00	150	57,91	78,15

Conforme observado na Tabela 9, ambos os pH ácido e básico prejudicaram em cerca de 14% a remoção da gasolina. Esse valor foi inferior ao observado com o carvão casca de coco, indicando que a alteração de pH é menos danosa ao processo de adsorção utilizando o carvão betuminoso do que o carvão casca de coco. Conforme o resultado obtido, o pH 6,00 é o melhor para a realização deste ensaio.

Através da análise dos resultados obtidos para a variação de pH no processo de adsorção da gasolina, ambos os carvões ativados obtiveram eficiência de remoção maior no pH 6,00. Essa característica é importante, pois acarreta na redução de custos e permite a aplicação do processo de adsorção com carvão ativado em qualquer efluente aquoso visando na redução do teor de gasolina.

Além disso, a legislação CONAMA (2005) estabelece que para descarga de um efluente o pH deve estar situado entre a faixa de 5,00 e 9,00, desse modo, o pH 6,00 está entre o intervalo estabelecido pela legislação, sem a necessidade de nenhum ajuste ou tratamento posterior.

Segundo Beker *et al.* (2010), que estudaram a remoção de fenóis em efluentes através da adsorção por carvão ativado, e Sotelo *et al.* (2013), que estudaram a remoção de compostos farmacêuticos em efluentes, devido à natureza básica do carvão ativado, pH muito básicos ou ácidos prejudicam o processo de adsorção. Ambos encontraram melhor eficiência no processo de adsorção utilizando pH 6,50.

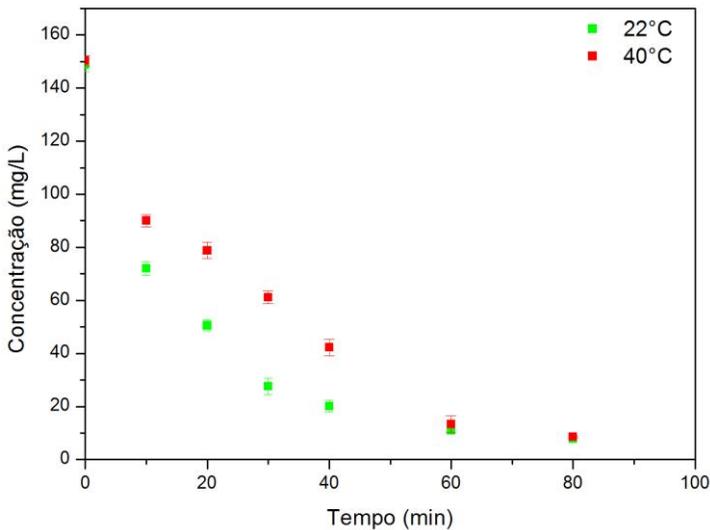
4.2.3.2 Temperatura

Para a avaliação da influência da temperatura no processo de adsorção da gasolina pelos carvões ativados, seguiu-se o procedimento descrito nos itens 3.4.1 e 3.4.2.2, o qual utiliza 80 min como tempo de equilíbrio cinético, pH 6,00, 0,1 g de carvão ativado e agitação de 120 rpm. Avaliou-se a adsorção em temperaturas de 22 °C e 40 °C.

O intervalo de temperatura escolhido foi baseado na legislação da CONAMA. Resolução 357 de 2005, o qual estabelece limite de 40 °C para o lançamento de efluente em corpos hídricos.

O resultado obtido do ensaio com o carvão casca de coco pode ser visualizado na Figura 14, a qual apresenta a cinética de adsorção do carvão em comparação com as temperaturas estudadas.

Figura 14: Influência das temperaturas de 22 °C e 40 °C no processo de adsorção do carvão casca de coco.



Pode-se verificar na Figura 14, que as curvas da cinética de adsorção da gasolina pelo carvão casca de coco obtiveram comportamentos diferentes entre os tempos de 10 min e 40 min, sendo a temperatura de 22 °C a que obteve melhor remoção. Entretanto, alcançado o tempo de 60 min ambas as curvas se encontram resultando, no tempo de 80 min, os mesmos teores de remoção.

A Tabela 10 apresenta a concentração inicial, residual e porcentagem de remoção da gasolina sintética do efluente aquoso.

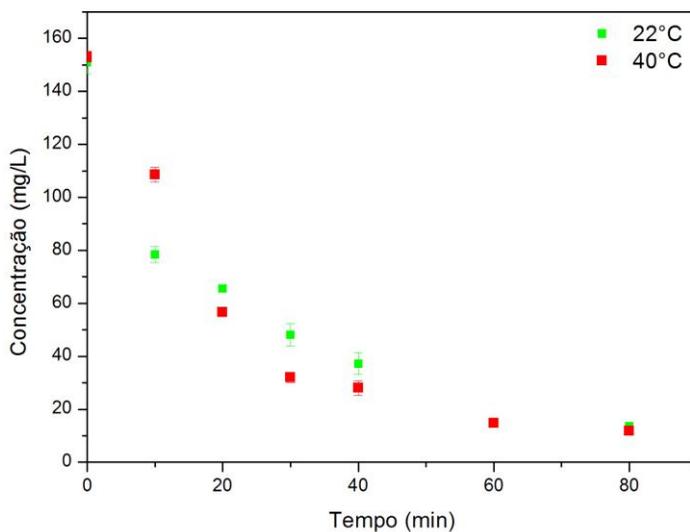
Tabela 10: Resultados obtidos para o carvão casca de coco em temperatura de 22 °C e 40 °C.

Carvão	Temperatura (°C)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	% Remoção
Casca de Coco	22	150	7,78	94,77
	40	150	8,61	94,26

Pode-se observar na Tabela 10 que não houve alteração significativa no percentual de remoção da gasolina alterando-se as temperaturas. A temperatura de 40 °C não prejudicou o processo de adsorção, apesar das curvas mostradas pela Figura 14 apresentarem comportamentos diferentes ao longo do processo.

O resultado obtido do ensaio com o carvão betuminoso pode ser visualizado na Figura 15, a qual apresenta a cinética de adsorção do carvão em comparação com as temperaturas estudadas.

Figura 15: Influência das temperaturas de 22 °C e 40 °C no processo de adsorção do carvão betuminoso.



Pode-se observar que na Figura 15, que as curvas da cinética de adsorção da gasolina utilizando o carvão betuminoso apresentam comportamentos diferentes. Visualiza-se entre os tempos 10 min e 40

min que a temperatura de 22 °C possui um grau de remoção maior do que a temperatura de 40 °C, mas no tempo de 60 min e 80 min ambas as curvas se encontram e terminam o processo com teores de remoção da gasolina parecidos. O mesmo fenômeno é observado na utilização do carvão casca de coco.

Com os dados obtidos no processo de adsorção construiu-se a Tabela 11, o qual apresenta a concentração inicial, residual e porcentagem de remoção da gasolina do efluente.

Tabela 11: Resultados obtidos para o carvão betuminoso em temperatura de 22 °C e 40 °C.

Carvão	Temperatura (°C)	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	% Remoção
Betuminoso	22	150	13,52	91,04
	40	150	11,67	92,22

Conforme a Tabela 11, os valores de remoção da gasolina sintética ficaram próximos, assim observa-se que a temperatura de 40 °C não prejudica o processo de adsorção, apesar das curvas da cinética de adsorção do carvão betuminoso mostradas da Figura 15 apresentarem comportamentos diferentes.

Para ambos os carvões o aumento de temperatura não interfere no processo de adsorção, portanto, os valores de desempenho a 22 °C são preferidos por facilitar a aplicação nos processos industriais.

Estes efeitos foram semelhantes ao observados por Ibrahim (2010), o qual avaliou a adsorção do óleo de canola em água utilizando palha de cevada, que a capacidade de adsorção encontrada para temperatura de 23 °C e 33 °C foi a mesma, confirmando a pouca influência da temperatura em pequenas variações.

Quando é avaliado o gradiente de temperatura em um processo de adsorção, alguns parâmetros devem ser considerados como tensão superficial sólido-fluido e as forças de adesão (ligações entre as moléculas e a superfície do sólido) e de coesão (ligações entre moléculas do próprio fluido), portanto, o aumento de temperatura, aumenta a energia cinética das moléculas, assim diminuindo a tensão superficial sólido-líquido e facilitando o contato entre o adsorvente e o adsorbato. Entretanto, se a temperatura for muito elevada, a vibração das moléculas será tamanha que ocasionará a quebra da ligação adsorbato-adsorvente diminuindo a eficiência do processo de adsorção.

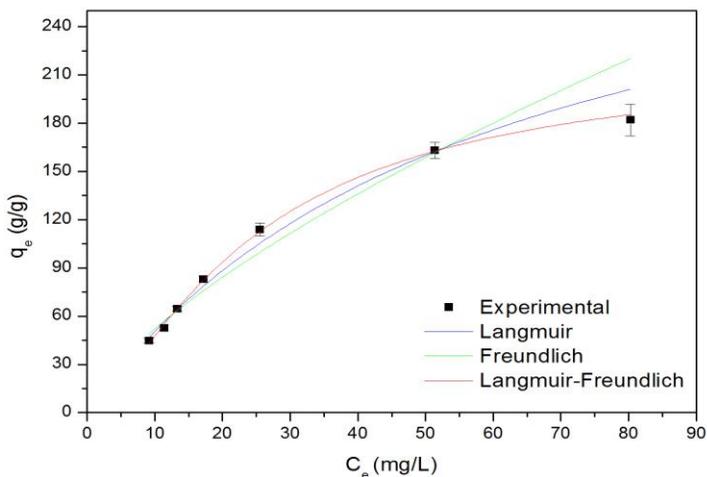
Segundo Claxton (2014), o aquecimento do efluente contaminado com combustíveis, por apresentarem característica volátil, podem liberar compostos danosos a saúde humana para atmosfera, assim transferindo a contaminação de um corpo a outro.

4.2.4 Isoterma de Adsorção

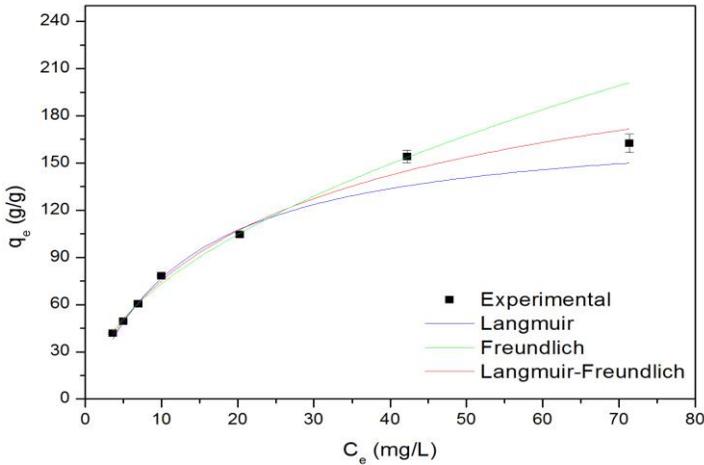
As isotermas de adsorção foram realizadas com os melhores parâmetros obtidos através do ensaio cinético de adsorção da gasolina sintética. Os experimentos foram conduzidos conforme descritos no item 3.4.3, utilizando o tempo de 1 h, agitação de 120 rpm e diferentes massas do adsorbente.

Os modelos utilizados para a determinação dos parâmetros de ajuste na isoterma experimental foram Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich. A Figura 16 apresenta as isotermas experimentais para o carvão casca de coco e betuminoso que relacionam a concentração de equilíbrio do adsorbato no adsorbente (q_e) e na solução (C_e), a temperatura de 22 °C.

Figura 16: Isoterma de adsorção experimental para o carvão casca de coco (a) e betuminoso (b) com os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.



(a)



(b)

Tabela 12: Parâmetros de ajuste para os três modelos utilizados para o carvão casca de coco e betuminoso.

Modelo	Parâmetro	Carvão Ativado	
		Casca de Coco	Betuminoso
Langmuir	K_L (L/mg)	$0,01 \pm 0,002$	$0,07 \pm 0,011$
	q_{ML} (mg/g)	$348,85 \pm 0,001$	$274,11 \pm 0,004$
	R^2	0,977	0,971
Freundlich	n_F	$1,44 \pm 0,400$	$1,94 \pm 0,020$
	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)	$10,606 \pm 0,050$	$22,43 \pm 0,126$
	R^2	0,934	0,965
Langmuir-Freundlich	K_F (L/g)	$0,01 \pm 0,001$	$0,06 \pm 0,014$
	q_{MLF} (mg/g)	$220,23 \pm 0,500$	$177,62 \pm 0,750$
	n_{LF}	$0,70 \pm 0,177$	$0,32 \pm 0,047$
	R^2	0,995	0,984

Pode-se observar na Tabela 12 que os coeficientes de correlação foram satisfatórios para todos os modelos, indicando que os dados experimentais se ajustaram aos modelos de isotermas de adsorção. Para verificar se há diferença estatística entre os modelos deve-se realizar o teste F. Através desse teste, para o carvão casca de coco, há diferença significativa entre os modelos Langmuir e Langmuir-Freundlich,

Freundlich e Langmuir-Freundlich, porém não há diferença entre os modelos Langmuir e Freundlich. Neste caso o modelo que melhor representa os dados é o de Langmuir-Freundlich por apresentar maior coeficiente de correlação (R^2). No caso do betuminoso, há diferença significativa entre os modelos Langmuir e Freundlich, Freundlich e Langmuir-Freundlich, mas não há diferença entre Langmuir e Langmuir-Freundlich, como esses dois últimos modelos apresentam melhor coeficiente de correlação, são os que interpretam os dados experimentais para o carvão betuminoso.

A isoterma experimental pode ser classificada de acordo com o seu tipo, através da classificação de Brunauer (1940), como sendo para ambos os carvões do tipo I, o qual representa materiais microporosos, confirmando com o dado obtido com o teste da área superficial, o qual apresentou o carvão casca de coco e o betuminoso como sendo adsorventes microporosos. Os carvões apresentaram capacidades de adsorções distintas, mostrando que o carvão casca de coco foi o que obteve melhor desempenho frente ao betuminoso.

Por outro lado, a isoterma de Freundlich é baseada na adsorção em multicamadas, onde os sítios têm diferentes afinidades pelo adsorbato (SCHMAL, 2011). Os valores de n_F na equação de Freundlich indicam que a adsorção é um fenômeno favorável caso fiquem entre 1 e 10. Para os dois carvões os valores de n_F demonstram que as adsorções foram favoráveis, porém com melhor resultado para o carvão casca de coco. O modelo de Freundlich não fornece os valores de capacidade máxima de adsorção, ao contrário do modelo de Langmuir.

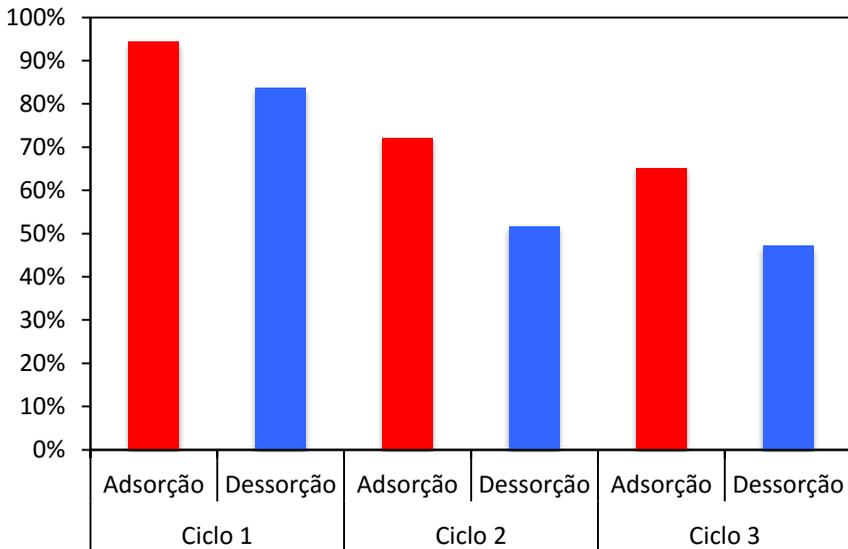
4.2.5 Regeneração e ciclos de reúso do carvão ativado

A regeneração e reúso dos carvões ativados estudados neste trabalho visa o reaproveitamento do adsorvente em três ciclos de trabalho para tornar o processo industrial viável e diminuir o descarte do adsorvente. Foram estudados dois processos de regeneração dos carvões um utilizando a dessorção com o solvente n-hexano, sendo esta menos indicada por ser mais poluente e outra utilizando alta temperatura, essa sendo mais indicada por sua facilidade de emprego em indústrias.

4.2.5.1 Dessorção com solvente

A Figura 17 mostra os percentuais de adsorção e dessorção da gasolina, utilizando o solvente n-hexano, para o carvão proveniente da casca de coco, para os três ciclos realizados,

Figura 17: Porcentagem adsorvida-dessorvida por ciclo para o carvão casca de coco.



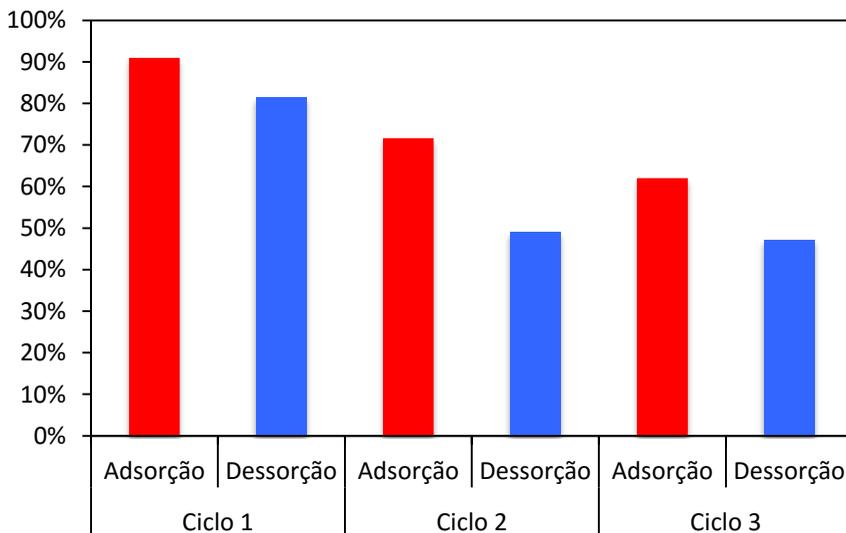
Pode-se observar na Figura 17 que no primeiro ciclo foi obtida uma adsorção de 94% e uma dessorção de 83%, em relação a concentração inicial de 150 mg/L. Seguindo os ciclos, tanto a adsorção quanto a dessorção reduzem suas eficiências. Para o segundo e terceiro ciclo foram obtidos 72% e 65% para adsorção e 51% e 47% para dessorção, respectivamente. Essa diminuição da capacidade de adsorção do carvão pode ser explicada pelo acúmulo do adsorbato nos poros e na superfície do adsorvente. Desta forma, o processo de dessorção não consegue remover por completo o adsorbato adsorvido no carvão, ocupando os sítios ativos que deveriam estar disponíveis para o processo.

A Figura 17 mostra que há uma diminuição de 23% na capacidade de adsorção do carvão, comparando-se o primeiro e segundo ciclo e de 30% entre o primeiro e terceiro ciclo, o mesmo ocorre quando é comparado o processo de dessorção entre os ciclos.

No segundo e terceiro ciclos a diminuição da capacidade de adsorção pelo carvão foi menos brusca, sendo de 10%, isto se deve pelo fato da dessorção do carvão entre os ciclos apresentar eficiência parecida, cerca de 51% para o segundo ciclo e de 47% para o terceiro ciclo.

A Figura 18 mostra os percentuais de adsorção e dessorção da gasolina para o carvão betuminoso para três ciclos realizados.

Figura 18: Porcentagem adsorvida-dessorvida por ciclo para o carvão betuminoso.



Pode-se observar na Figura 18, que o fenômeno ocorrido com o carvão casca de coco é parecido com o que ocorre com o carvão betuminoso. A adsorção e dessorção diminuem suas eficiências ao longo dos ciclos e entre o terceiro e segundo ciclos há uma estabilização no processo de dessorção.

O primeiro ciclo obteve uma eficiência no processo de adsorção de 91%, seguido de 71% para o segundo ciclo e 62% para o terceiro ciclo. A eficiência de remoção diminui 20% entre os dois primeiros ciclos e cerca de 10% entre o segundo e terceiro ciclo. Para o processo de dessorção é percebido um comportamento similar ao processo de adsorção, o primeiro ciclo apresenta eficiência de regeneração de 81%, seguido de 49% para o segundo e 47% para o terceiro ciclo.

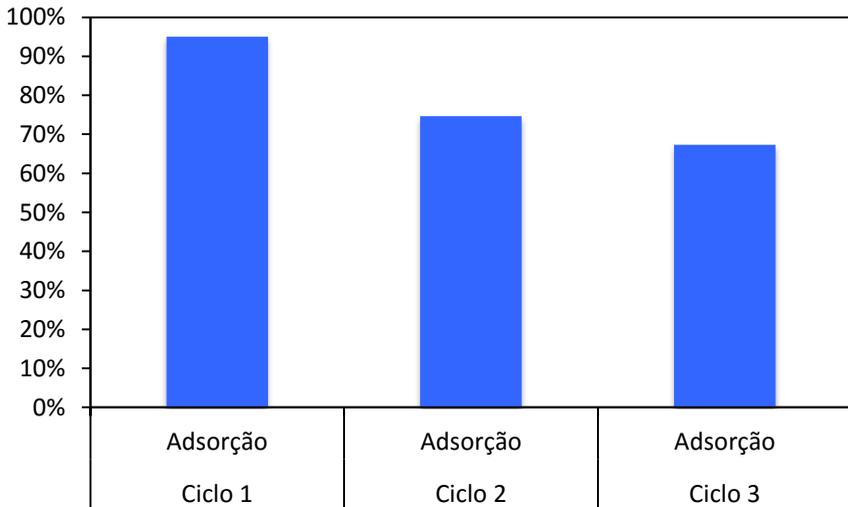
A reutilização do adsorvente mostra-se eficaz, apesar da perda de eficiência ao longo das reutilizações, entretanto, isso pode ser contornado aliando-se com outro processo.

4.2.5.2 Dessorção em alta temperatura

Para o processo de dessorção foi utilizado alta temperatura de 300 °C para remoção do componente adsorvido no adsorvente, a fim de comparar com os resultados obtidos utilizando o solvente n-hexano no processo de dessorção.

A Figura 19 apresenta os resultados obtidos para o carvão casca de coco reutilizado por 3 ciclos.

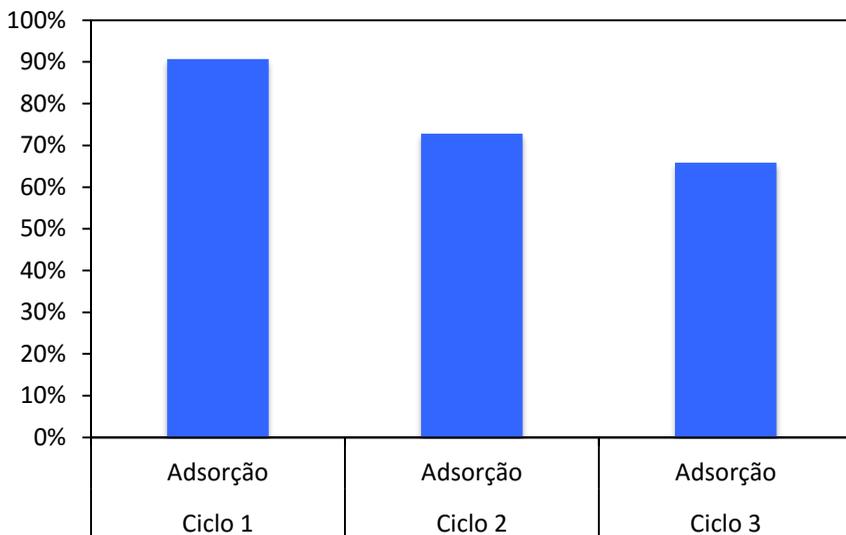
Figura 19: Porcentagem adsorvida por ciclo para o carvão casca de coco.



Pode-se observar que o comportamento do processo de adsorção ao longo dos ciclos foi similar ao processo de reúso utilizando a dessorção com solvente. A primeira adsorção obteve um índice de remoção de 95%, seguido de 74% para o segundo ciclo e 67% para o terceiro ciclo. Comparando-se os dois processos é possível indagar que a dessorção utilizando alta temperatura pode ser utilizada em substituição a dessorção com solvente, sendo esta menos danosa ao meio ambiente e onerosa para implementação em processo em escala industrial.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para o carvão betuminoso reutilizado por 3 ciclos.

Figura 20: Porcentagem adsorvida por ciclo para o carvão betuminoso.



Observa-se na Figura 20 que o comportamento da adsorção do carvão betuminoso e os ciclos de reuso obtiverem resultados similares ao processo de dessorção com solvente. A primeira adsorção resultou numa remoção 91%, seguido de 72% para o segundo ciclo e 65% para o terceiro ciclo, mostrando que a dessorção em alta temperatura é uma rota alternativa para substituir a dessorção com solvente, devendo-se analisar os custos envolvidos nos dois processos.

Para ambos os carvões ativados a reutilização por aquecimento obteve resultados parecidos em comparação com a dessorção com solvente, portanto sua utilização mostra-se promissor em processos em larga escala.

4.3 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA MAGNA*

O teste de toxicidade aguda realizado neste trabalho visa estudar os efeitos tóxicos de substâncias químicas e outros materiais em contato com organismos aquáticos, que quantificam o grau toxicológico do efluente contaminado. O organismo aquático usado para este teste foi a *Daphnia magna*, a qual foi submetida à diferentes concentrações do efluente contaminado para avaliar os efeitos causados sobre ele.

Este teste foi realizado em efluente tratado com o carvão ativado proveniente da casca de coco por apresentar melhor eficiência de remoção. A toxicidade foi avaliada nas seguintes amostras: solução inicial não tratada (gasolina sintética e água); solução tratada com um ciclo de adsorção utilizando adsorvente virgem; solução tratada com dois ciclos de adsorção utilizando primeiramente carvão recuperado e posteriormente carvão virgem.

Os resultados obtidos pelo ensaio de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Daphnia magna* são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados do teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna*.

Amostras	pH	Fator de Diluição	Fator de Diluição limite (Limite máximo Port. 017/02 FATMA)
Solução água e carvão	6,5	4	8
Solução inicial	6,3	2	8
Solução tratada com carvão virgem	6,4	4	8
Solução tratada com carvão recuperado	6,5	8	8

Pode-se observar que todas as amostras ficaram dentro do limite estabelecido pelo órgão ambiental FATMA, no entanto, as amostras tratadas apresentaram toxicidade maior do que a amostra inicial, indicando que o carvão tem influência tóxica para o organismo. Isto se confirma, comparando a solução água e carvão e a solução inicial, neste caso o fator de diluição dobra, confirmando a ação tóxica do carvão casca de coco.

Apesar da toxicidade do processo adsorativo aumentar, o não tratamento do efluente contaminado pode causar prejuízos aos seres humanos ao longo prazo. O consumo por seres vivos de água contaminada pelos compostos da gasolina pode num primeiro momento não manifestar sintomas característicos como, disfunção no sistema nervoso central, dano aos pulmões e visão, ou até desenvolvimento de câncer. Entretanto, o consumo contínuo dos contaminantes ao longo dos anos acarreta o aumento da propensão no desenvolvimento daqueles sintomas.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho visou comparar a eficiência de dois carvões ativados, um obtido da casca de coco e outro betuminoso, para a remoção de gasolina sintética em águas contaminadas e obter dados experimentais que assegurassem a eficiência do processo de adsorção, a fim de tornar-se uma alternativa viável para o tratamento de contaminações provenientes de vazamento de combustíveis.

As caracterizações dos carvões mostraram que as superfícies dos adsorventes são bastante porosas e com elevada área superficial, indicando o favorecimento do processo de adsorção. Através do teste de ponto de carga zero, os carvões têm caráter básico, favorecendo a adsorção em soluções levemente ácidas.

As cinéticas de adsorção para os carvões apresentaram comportamentos semelhantes, sendo que a adsorção ocorreu rapidamente nos 20 primeiros minutos e atingiu o equilíbrio em 60 minutos de contato. O carvão de casca de coco obteve a melhor eficiência de remoção da gasolina sintética; cerca 3% a mais que o carvão betuminoso. A rápida adsorção permite que o processo seja implementado em escala industrial.

A análise da alteração do pH mostrou que a capacidade de adsorção diminuiu com pH muito ácido ou muito básico, indicando que o pH 6,00 é o melhor para conduzir o processo. Todavia, a alteração da temperatura para 40 °C não alterou a eficiência do processo para ambos os carvões, indicando que o processo pode ser conduzindo entre as temperaturas de 22 °C e 40 °C.

No estudo das isotermas, verificou-se que o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich representou melhor os dados experimentais para o carvão proveniente da casca de coco; contudo, para o carvão betuminoso o modelo de Langmuir foi o melhor. Para efeitos de comparação, entre os modelos de Langmuir, o carvão casca de coco obteve uma capacidade de adsorção máxima maior do que o carvão betuminoso, cerca de 348,85 mg/g ante 274,11 mg/g.

A avaliação da dessorção indicou que não há diferença significativa em utilizar um solvente ou utilizar alta temperatura para dessorção dos componentes adsorvidos no adsorvente. A utilização de um solvente para o processo acarreta maiores custos e danos ambientais, indicando que o emprego de alta temperatura favorece a implementação industrial.

O ensaio de reúso indicou que os adsorventes podem ser reutilizados e que, para cada reúso, a eficiência do processo reduz, cerca de 20% para o segundo ciclo e em 10% para o terceiro ciclo.

Para o teste de toxicidade aguda foi utilizado o carvão proveniente da casca de coco, por obter os melhores resultados nos testes experimentais. A solução inicial obteve um fator de diluição de 2 e as soluções tratadas dobraram esse fator de diluição indicando o potencial tóxico do processo. Entretanto, a não remoção dos contaminantes pode representar maiores prejuízos em longo prazo, considerando o acúmulo dos compostos BTEX, altamente nocivos aos seres humanos.

De forma geral, o carvão proveniente da casca de coco obteve melhores resultados em comparação com o carvão betuminoso, sendo aquele o melhor carvão para ser empregado no processo de adsorção de gasolina sintética como contaminante em aquíferos.

Este trabalho teve por objetivo remover compostos nocivos à saúde humana presentes em águas subterrâneas contaminadas, por se tratar de uma problemática sempre atual, tendo em vista, principalmente, os últimos acontecimentos de escassez de água no país. Em vista disso, este trabalho buscou evidenciar a eficiência e o alto rendimento da técnica de adsorção empregada para a remoção de contaminantes de águas, sendo uma técnica pouco onerosa, além de possuir uma gama variada de adsorventes ecologicamente amigáveis que podem ser utilizados no processo.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar outros adsorventes para a remoção da gasolina em corpos hídricos, preferencialmente materiais alternativos;
- Verificar a toxicidade do carvão ativado;
- Avaliar o processo de adsorção com carvão aplicado em coluna de leito fixo;
- Simular o processo de adsorção para diferentes condições de operação em uma coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- ALEGHAFOURI, A.; HASANZADEH, N.; MAHDYARFAR, M.; SEIFKORDI, A.; MAHDAVI, S. M.; ZOGHI, A. T. Experimental and theoretical study on BTEX removal from aqueous solution of diethanolamine using activated carbon adsorption. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 618-624, 2015.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em: 20 nov, 2014.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. Taylor and Francis Group. Boca Raton/Florida – USA, 2005.
- BARCZA, M.V. Petróleo. Apostila da Disciplina de Processos Químicos Industriais. Lorena, Escola de Engenharia de Lorena, 2012.
- BEKER, U.; GANBOL, D.; DERTLI, H.; GULBAYIR, D. D. Adsorption of phenil by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 235-240, 2010.
- BRASQUET, A.; ROSSEAU, H.; ESTRADÉ-SWARCKOPF, H.; CLOIREC, P. L. Observation of activated carbon fibres with SEM and AFM correlation with adsorption data in aqueous solution. **Carbon**, v. 38, p. 407-422, 2000.
- BONI, H. T. *Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos*. 2012. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- BUIKEMA, A.L.; SHERBERGUER, S.R. *Daphnia*. **Carolina Tips**, v.15, n. 10, p. 1-5, 1977.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CECHINEL, M. A. P. *Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos*. 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) – Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CLAXTON, L. D. The history, genotoxicity, and carcinogenicity of carbon-based fuels and their emissions. Part 3: Diesel and gasoline. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 2014.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama> >. Acesso em: 20 nov. 2014.

FALLAH, R. N.; AZIZIAN, S.; REGGERS, G.; CARLEER, R.; SCHREURS, S.; AHENACH, J.; MEYNEN, V.; YPERMAN, J. Effect of aromatics on the adsorption of thiophenic sulfur compounds from model diesel fuel by activated carbon cloth. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 278-285, 2014.

FIESP. Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. Disponível em: < http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/cartilha_indic_ambiental.pdf >. Acesso em: 20 nov. 2014.

FOUST, A. S. et al. **Princípio das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Ed. do Autor, 1988.

GUIGUER, N. **Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamento em Postos de Abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, 1996.

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, 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. **Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o Método de Boehm**. Dissertação de Mestrado. UFPB. João Pessoa/PB. 2006.

HASSEN, J. A.; GROSS, C. P. MTBE: groundwater remediation technologies. **Remediation Journal**, v. 10, p. 129-130, 2000.

HU, Z.; SRINIVASAN, M. P. Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n.1, p. 11-18, 1999.

IBRAHIM, S; WANG, S.; ANG, H. M. Removal of Emulsified Oil from Oily Wastewater Using Agricultural Waste barley Straw. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, p. 78-83, 2010.

IMMICH, A. P. S.; SOUZA, A. A. U.; ULSON DE SOUZA, S. M. A G. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1580-1585, 2009.

IZQUIERDO, M. T.; YUSO, A. M.; VALENCIANO, R.; RUBIO, B.; PINO, M. R. Influence of activated carbon characteristics on toluene and hexane adsorption: Application of surface response methodology. **Applied Surface Science**; v. 264, p. 335-343, 2013.

KELLER, A. A.; SANDALL, O. C.; RINKER, R. G.; MITAM, M. M.; BIERWAGEN, B.; SNODGRASS, B. Cost and Performance Evaluation of Treatment Technologies for MTBE – Contaminated Water. **Health and Environmental Assessment of MTBE**, v4, 1998.

LARINI, L. **Toxicologia**. São Paulo: Editora Manole, 2ª Edição, 1993, 281p.

MELO, H. R.; COSTI, A. C. Z. Avaliação da contaminação das águas subterrâneas por hidrocarbonetos provenientes de posto de abastecimento de combustível na Vila tupi, Porto Velho (RO). In: Congresso Brasileiro de Águas, 13, 2004, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABAS, 2004, 1 CD-ROM.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6. th. London: Pearson, 2010.

MOHD DIN, A. T.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A.L. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-actived coconut shell. **Journal of Hazardous Material**, v. 161, n. 2-3, p. 1522-1529, 2009.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo / Prefácio de Ozires Silva**. 5ª ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1986.

NGWA. **National Ground Water Association**. Disponível em: < <http://www.wellowner.org/agroundwater/gwsupplyanduse.shtml> >. Acesso em: 15 nov. 2014.

PENNER, G. C. *Estudo laboratoriais da contaminação do solo por gasolina com o uso de detetor de fotoinização*. 2000. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

PETROBRAS. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br> >. Acessado em: 25 nov. 2014.

PRABHU, A.; SHOAIBI, A. A.; SRINIVASAKANNAN, C. Development of gallium incorporated mesoporous silica catalysts for the selective removal of BTX. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 137-141, 2013.

QUINLIVAN, P.; LI, L.; KNAPPE, D. R. U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. **Water Research**, v. 39, p. 1663-1673; 2005.

RAMOS, U. M. *Estudo da biodegradação de gasolina por bactérias presentes no solo da área de armazenamento e de distribuição de combustíveis ao município de Ribeirão Preto*. 2006. 108 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto.

RAND, G.M.; **Fundamentals of Aquatic Toxicology. Effects of environmental fate and risk assessment**. Second Edition. Taylor & Francis, Washington, DC, 1995, 1125p.

REESE, E.; KIMBROUGH, R. R.; Acute Toxicity of Gasoline and Some Additives. **Environmental Health Perspectives Supplements**, n. 6, p. 115-131, 1993.

REDDING, A. M.; CANNON, F. S. The role of mesopores in MTBE removal with granular activated carbon. **Water Research**, 56, p. 214-224; 2014.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation. University of Illinois, Chicago. 2004.

ROSSNER, A.; KANAPPE, D. R. U. MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed bed adsorber performance. **Water Research**, v. 42, p. 2287-2299; 2008.

ROY, G. M. **Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries**. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland, 1995.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York: John Wiley & Sons, 1984.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**, Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SHI, T. C.; WANGPAICHITR, M.; SUFFET, M. Evaluation of granular activated carbon technology for removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water. **Water Research**, v. 37, p. 375-385; 2003.

SHIH, T.; WANGPAICHITR, M.; SUFFET, M. Performance and Cost evaluation os synthetic resin technology for removal of methyl terc-butyl-ether from drinking water. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, p. 450-460, 2005.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis consequências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, p. 1599-1607, 2002.

SOLETO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA, J. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 102-113; 2013.

STOUT, S. A.; DOUGLAS, G. S.; UHLER, A. D, 18 – Automotive Gasoline, In: MURPHY, R. D. M. L. (Ed). **Environmental Forensics**, Burlington: Academic Press, 2005.

STREAT, M.; PATRICK, J. W.; COMPORRO PEREZ, M. J. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Research**, v. 29, issue 2, p. 467-472, 1995.

SUTHERLAND, J.; KEKOBAD, J. Treatment of MTBE by air stripping carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. **Water Research**, v. 38, p. 193-205, 2004.

SWICK, D. et al. Gasoline risk management: A compendium of regulations, standards, and industry practices. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 70, n. 2, p. S80-S92, 2014.

TANSEL, B.; NAGARAJAN, P. SEM study of phenolphthalein adsorption on granular active carbon. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 411-415; 2004.

TEMESGEN, G.; GUROL, M. D.; OSIBODU, O.; THATAKURA, L. Treatment of groundwater contaminated with gasoline components by an ozone/UV process. **Chemosphere**, n. 73, p. 825-831, 2008.

THOMAS, J.E. (Org). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TROVÃO, R. S. *Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: Estudo de caso no Município de Guarulhos – SP.*

2006. 224 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Politécnica Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo.

VIDAL, C. B.; RAULINO, C. B.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C.; RIBEIRO, J. P.; PIRES, M. J.; NASCIMENTO, R. F. BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of Environmental Management**, v. 112, p. 178-185, 2012.

VILAR, V. J. P. *Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de agar*. 2006. 560 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto.

ZAGO, J. F. Influência das características físico-químicas de carvões ativadas na adsorção de saxitoxinas. **Tese de doutorado**. Brasília. Universidade de Brasília, 2010.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**; 87, p. 190-199; 2009.

WELHAM N. J., WILLIAMS J.S. Extended milling of graphite and activated carbon, **Carbon**, v. 36, n. 9, p. 1309-1315, 1998.

_____. Resolução do CONAMA: Disposições sobre as definições, as responsabilidades, os critérios básicos e as diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação de Impacto Ambiental, n. 001, de 26/01/1986, Brasília, 1986.