

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ADSORÇÃO DE BTEX - BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO - EM
CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO**

AMANDA GONÇALVES KIELING

PORTO ALEGRE

2016

AMANDA GONÇALVES KIELING

**ADSORÇÃO DE BTEX - BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO - EM
CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO**

**Tese de doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais da UFRGS como
requisito parcial para obtenção do
grau de Doutora.**

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich
Schneider.

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto
Mendes Moraes

Porto Alegre
2016

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e aprovada sua forma final pelos Orientadores e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador:

Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider
PPGE3M-UFRGS

Co-Orientador:

Profª Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes
PPGEC-UNISINOS

Banca Examinadora:

Prof. Drª Liliana Almaral Férix
DEQUI-UFRGS

Prof. Drª Feliciane Andrade Brehm
UNISINOS

Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes
UNOESC

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M

INSTITUIÇÕES E FONTES FINANCIADORAS



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
GRANDE DO SUL - UFRGS



UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS
SINOS – UNISINOS



FUNDAÇÃO DE AMPARO À
PESQUISA DO ESTADO DO RIO
GRANDE DO SUL



CONSELHO NACIONAL DE
DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E
TECNOLÓGICO



PROJECONSULT ENGENHARIA LTDA



SERVIÇO DE APOIO ÀS MICRO E
PEQUENAS EMPRESAS NO RIO
GRANDE DO SUL

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à memória de meu pai.
Obrigada pai por sempre me fazer acreditar nos meus sonhos!
Saudades eternas!*

AGRADECIMENTOS

Seria impossível a concretização deste trabalho se eu não tivesse o apoio incondicional de pessoas maravilhosas. Portanto, cabem agora os meus sinceros agradecimentos:

Ao professor Ivo Schneider por acreditar na minha pesquisa e ter aceitado o desafio de me orientar. Obrigada pela paciência, pelas discussões valiosas e pela amizade construída durante estes anos;

Ao professor Carlos Moraes, pela contínua orientação ao longo de quase 10 anos de convivência e amizade. Obrigada por ter me conduzido à vida acadêmica e por ser um grande colega de trabalho e de pesquisa;

Aos meus colegas da Unisinos: Feliciane Bhrem, Tatiana Rocha e Fernando Serenotti pelo convívio diário, pelas boas conversas e pelas discussões construtivas que sempre conduzem nossas decisões;

Ao meu grande amigo, colega de trabalho e de doutorado, Marcelo Caetano, por compartilhar comigo os projetos iniciais que foram motivadores desta pesquisa;

À funcionária Alini Diehl, à estagiária Tamires Augustin e à bolsista Roxane Oliveira pelo apoio constante durante os longos ensaios de adsorção;

À doutoranda Iara Fernandes e à bolsista Emanuelle Araújo por todo trabalho dedicado nos ensaios de caracterização;

Aos funcionários dos laboratórios da Unisinos e da UFRGS e bolsistas do Nucmat que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus alunos da graduação do curso de Engenharia Ambiental da Unisinos por me provar a cada novo desafio que ser professora é minha essência;

Ao que tenho de mais precioso: minha família. Aos meus avós Flávio e Dica por valorizarem uma vida simples. À minha mãe Flávia e aos meus irmãos Leonardo e Laís pela companhia e amizade. Ao meu marido Pitágoras pelo carinho. Aos meus filhos Luíza e Vicente pelo amor incondicional e pela alegria diária da nossa relação.

A todos meus amigos e demais familiares que acreditaram na realização deste trabalho.

*“Ninguém caminha sem aprender a caminhar, sem aprender a fazer o caminho
caminhando, refazendo e retocando o sonho pelo qual se pôs a caminhar”*

Paulo Freire

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância
BET – Brunauer, Emmett e Teller
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CA – Carvão Ativado
CCA – Cinza de Casca de Arroz
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
CG - Cromatógrafo Gasoso
CT - Carbono Total
DG - Distribuição Granulométrica
DSL - Dual-site Langmuir
DRO – Diesel Range Organics
DRX - Difração de Raio-X
EPA – Environmental Protection Agency
FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations
FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler/RS
FID - Detector de Ionização de Chama
FRX - Fluorescência de Raios-X
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE – Gases de Efeito Estufa
GRO – Gasoline Range Organics
IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
ME - Massa Específica
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
MS – Ministério da Saúde
MSAM - Multispace Adsorption Model
PAH's - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
PCB's – Polychlorinated Biphenyl
PCZ - Ponto de Carga Zero
PF - Perda ao Fogo
PPGEC – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil
PPGEM – Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais
TPH – Total Petroleum Hydrocarbon
VMP – Valores Máximos Permitidos

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3 – óxido de alumínio
As (III) - arsênio trivalente
As (V) – arsênio pentavalente
C – carbono
Ca – cálcio
CaO - óxido de cálcio
Cd (II) – cádmio bivalente
 CH_4 – metano
Cl – cloro
 CO_2 – dióxido de carbono
Cr (VI) – cromo hexavalente
Cu – cobre
Fe – ferro
 Fe_2O_3 – óxido de férrico
K - potássio
 K_2O - óxido de potássio
 P_2O_5 - óxido fosfórico
Pb (II) - chumbo bivalente
Mg – magnésio
MgO – óxido de magnésio
Mn – manganês
Na – sódio
 Na_2O - óxido de sódio
Ni (II) – níquel bivalente
 SiO_2 - dióxido de silício ou sílica
 SO_2 – dióxido de enxofre
Zn – zinco
Zn (II) – zinco bivalente

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de Produção Anual de Cinza de Casca de Arroz- Ano base 2015	29
Tabela 2 – Composição química de CCA (%) obtidas por diferentes pesquisadores.	31
Tabela 3 – Aplicação da CCA como adsorvente.....	38
Tabela 4 - Diferenças entre Fisiossorção e Quimiossorção.	40
Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos BTEX.....	54
Tabela 6 – Propriedades do Carvão Ativado	60
Tabela 7 – Faixas de valores para o teste de expansão.	63
Tabela 8 – Equações das curvas de calibração para cada composto.	68
Tabela 9 – Área Superficial e Volume dos poros.	78
Tabela 10 – Massa específica e Porosidade.	79
Tabela 11 – Perda ao Fogo e Carbono Total.....	82
Tabela 12 – FRX Qualitativa.....	83
Tabela 13 – FRX Quantitativo da CCA.....	84
Tabela 14 – Cinética de adsorção para Benzeno monocomposto em CCA e CA.	90
Tabela 15 – Cinética de adsorção para Tolueno monocomposto em CCA e CA.	91
Tabela 16 – Cinética de adsorção para Etilbenzeno monocomposto em CCA e CA.	91
Tabela 17 – Cinética de adsorção para Xileno monocomposto em CCA e CA.	92
Tabela 18 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 1$ mg/L.....	95
Tabela 19 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 5$ mg/L.....	97
Tabela 20 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 10$ mg/L.....	99
Tabela 21 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 20$ mg/L.....	101
Tabela 22 – Variação do pH durante os ensaios cinéticos para monocompostos. ...	102
Tabela 23 – Teste ANOVA para monocompostos.	103
Tabela 24 – Teste Tukey comparando os resultados de remoção em cada tempo de contato para cada monocomposto.	104
Tabela 25 – Constantes para Pseudo-primeira ordem para monocompostos.....	107
Tabela 26 – Constantes para Pseudo-segunda ordem para monocompostos.	110
Tabela 27 – Constantes para Difusão intrapartícula para monocompostos.	114
Tabela 28 – Resultados da cinética de adsorção para Benzeno multicomponente.	116

Tabela 29 – Resultados da cinética de adsorção para Tolueno multicomponente. .	116
Tabela 30 – Resultados da cinética de adsorção para Etilbenzeno multicomponente.	117
Tabela 31 – Resultados da cinética de adsorção para Xileno multicomponente.	117
Tabela 32 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CCA na dosagem de 10 g/L.	119
Tabela 33 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CCA na dosagem de 20 g/L.	119
Tabela 34 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CA na dosagem de 10 g/L.	120
Tabela 35 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CA na dosagem de 20 g/L.	120
Tabela 36 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 1$ mg/L para mistura BTEX.....	124
Tabela 37 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 5$ mg/L para mistura BTEX.....	126
Tabela 38 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 10$ mg/L para mistura BTEX.....	128
Tabela 39 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 20$ mg/L para mistura BTEX.....	130
Tabela 40 – Variação do pH durante os ensaios cinéticos para mistura BTEX.	131
Tabela 41 – Teste ANOVA para mistura BTEX.	132
Tabela 42 – Teste Tukey comparando os resultados de remoção em cada tempo de contato para mistura BTEX.	133
Tabela 43 – Constantes para Pseudo-primeira ordem para mistura BTEX.	136
Tabela 44 – Constantes para Pseudo-segunda ordem para mistura BTEX.	139
Tabela 45 – Constantes para Difusão intrapartícula para mistura BTEX.....	143
Tabela 46 – Resultados das Isotermas experimentais para monocompostos.....	144
Tabela 47 – Parâmetros dos modelos para monocompostos.....	149
Tabela 48 – Resultados das Isotermas experimentais para mistura BTEX.	151

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Frações resultantes da segregação da CCA.	36
Figura 2 – Micrografias das frações segregadas (aumento 80x).....	36
Figura 3 - Etapas do mecanismo de adsorção.	42
Figura 4 – Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938).....	46
Figura 5 – Etapas da Metodologia.....	59
Figura 6 – Adsorventes CCA e CA.	60
Figura 7 – Curva de calibração do Benzeno.	67
Figura 8 – Curva de calibração do Tolueno.....	67
Figura 9 – Curva de calibração do Etilbenzeno.....	68
Figura 10 – Curva de calibração do Xileno.....	68
Figura 11 - Sistema utilizado para realização dos ensaios de adsorção.	69
Figura 12 – Tempo de equilíbrio e Percentual de remoção.	70
Figura 13 – Tempo de equilíbrio e percentual de remoção.	72
Figura 14 – Segregação da CCA.	76
Figura 15 – Distribuição Granulométrica dos Adsorventes.....	77
Figura 16 – Porosidade dos Adsorventes.....	79
Figura 17 – Ponto de Carga Zero.....	81
Figura 18 – Micrografias da CCA.	85
Figura 19 – Micrografias do CA.....	86
Figura 20 – Difratoograma da CCA.....	87
Figura 21 – Difratoograma do CA.....	88
Figura 22– Curvas de FTIR.....	89
Figura 23 - Remoção de Benzeno monocomposto para $C_o = 1$ mg/L.	94
Figura 24 - Remoção de Tolueno monocomposto para $C_o = 1$ mg/L.	94
Figura 25 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_o = 1$ mg/L.	94
Figura 26 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_o = 1$ mg/L.....	94
Figura 27 – Remoção de Benzeno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.....	96
Figura 28 – Remoção de Tolueno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.	96
Figura 29 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.	96
Figura 30 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.....	96
Figura 31 – Remoção de Benzeno monocomposto para $C_o = 10$ mg/L.....	98

Figura 32 – Remoção de Tolueno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.	98
Figura 33 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.	98
Figura 34 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.	98
Figura 35 – Remoção de Benzeno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.	100
Figura 36 – Remoção de Tolueno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.	100
Figura 37 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.	100
Figura 38 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.	100
Figura 39 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Benzeno monocomposto com CCA 10 g/L.	105
Figura 40 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Tolueno monocomposto com CCA 10 g/L.	105
Figura 41 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Etilbenzeno monocomposto com CCA 10 g/L.	105
Figura 42 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Xileno monocomposto com CCA 10 g/L.	105
Figura 43 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Benzeno monocomposto com CA 10 g/L.	106
Figura 44 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Tolueno monocomposto com CA 10 g/L.	106
Figura 45 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Etilbenzeno monocomposto com CA 10 g/L.	106
Figura 46 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Xileno monocomposto com CA 10 g/L.	106
Figura 47 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Benzeno monocomposto com CCA 10 g/L.	108
Figura 48 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Tolueno monocomposto com CCA 10 g/L.	108
Figura 49 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Etilbenzeno monocomposto com CCA 10 g/L.	108
Figura 50 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Xileno monocomposto com CCA 10 g/L.	108
Figura 51 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Benzeno monocomposto com CA 10 g/L.	109

Figura 52 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Tolueno monocomposto com CA 10 g/L.	109
Figura 53 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Etilbenzeno monocomposto com CA 10 g/L.	109
Figura 54 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Xileno monocomposto com CA 10 g/L.	109
Figura 55 – Difusão intrapartícula para Benzeno monocomposto com CCA 10 g/L.	112
Figura 56 – Difusão intrapartícula para Tolueno monocomposto com CCA 10 g/L.	112
Figura 57 – Difusão intrapartícula para Etilbenzeno monocomposto com CCA 10 g/L.	112
Figura 58 – Difusão intrapartícula para Xileno monocomposto com CCA 10 g/L	112
Figura 59 – Difusão intrapartícula para Benzeno monocomposto com CA 10 g/L.	113
Figura 60 – Difusão intrapartícula para Tolueno monocomposto com CA 10 g/L.	113
Figura 61 – Difusão intrapartícula para Etilbenzeno monocomposto com CA 10 g/L.	113
Figura 62 – Difusão intrapartícula para Xileno monocomposto com CA 10 g/L.....	113
Figura 63 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_o = 1$ mg/L.	123
Figura 64 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para $C_o = 1$ mg/L.	123
Figura 65 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_o = 1$ mg/L.	123
Figura 66 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para $C_o = 1$ mg/L.	123
Figura 67 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_o = 5$ mg/L.	125
Figura 68 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para $C_o = 5$ mg/L.	125
Figura 69 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_o = 5$ mg/L.	125
Figura 70 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para $C_o = 5$ mg/L.	125

Figura 71 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para Co = 10 mg/L.	127
Figura 72 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para Co = 10 mg/L.	127
Figura 73 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para Co = 10 mg/L.	127
Figura 74 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para Co = 10 mg/L.	127
Figura 75 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para Co = 20 mg/L.	129
Figura 76 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para Co = 20 mg/L.	129
Figura 77 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para Co = 20 mg/L.	129
Figura 78 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para Co = 20 mg/L.	129
Figura 79 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para Co = 1 mg/L de cada composto.	134
Figura 80 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para Co = 5 mg/L de cada composto.	134
Figura 81 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para Co = 10 mg/L de cada composto.	134
Figura 82 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para Co = 20 mg/L de cada composto.	134
Figura 82 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para Co = 1 mg/L de cada composto.	135
Figura 83 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para Co = 5 mg/L de cada composto.	135
Figura 84 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para Co = 10 mg/L de cada composto.	135
Figura 85 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para Co = 20 mg/L de cada composto.	135

Figura 86 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.	137
Figura 87 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.	137
Figura 88 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.	137
Figura 89 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.	137
Figura 90 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.	138
Figura 91 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.	138
Figura 92 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.	138
Figura 93 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.	138
Figura 94 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.	141
Figura 95 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.	141
Figura 95 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.	141
Figura 96 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.	141
Figura 97 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.	142
Figura 98 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.	142
Figura 99 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.	142
Figura 100 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.	142

Figura 101 – Isotermas de adsorção de Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	145
Figura 102 – Isotermas de adsorção de Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	145
Figura 103 – Isotermas de adsorção de Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	145
Figura 104 – Isotermas de adsorção de Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	145
Figura 105 – Modelo de Langmuir para Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	146
Figura 106 – Modelo de Langmuir para Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	146
Figura 107 – Modelo de Langmuir para Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	146
Figura 108 – Modelo de Langmuir para Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	146
Figura 109 – Modelo de Freundlich para Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	147
Figura 110 – Modelo de Freundlich para Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	147
Figura 111 – Modelo de Freundlich para Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	147
Figura 112 – Modelo de Freundlich para Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	147
Figura 113 – Modelo de Sips para Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	148
Figura 114 – Modelo de Sips para Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	148
Figura 115 – Modelo de Sips para Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	148
Figura 116 – Modelo de Sips para Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.	148
Figura 117 – Isotermas de adsorção da mistura BTEX com CCA 10 g/L.	151
Figura 118 – Isotermas de adsorção da mistura BTEX com CA 10 g/L.	151

Figura 119 – Comparação das Isotermas de adsorção de Benzeno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.	152
Figura 120 – Comparação das Isotermas de adsorção de Tolueno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.	152
Figura 121 – Comparação das Isotermas de adsorção de Etilbenzeno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.....	152
Figura 122 – Comparação das Isotermas de adsorção de Xileno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.	152
Figura 123 – Comparação das Isotermas de adsorção de Benzeno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.....	153
Figura 124 – Comparação das Isotermas de adsorção de Tolueno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.....	153
Figura 125 – Comparação das Isotermas de adsorção de Etilbenzeno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.	154
Figura 126 – Comparação das Isotermas de adsorção de Xileno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.....	154

RESUMO

Um grande passivo ambiental da atualidade refere-se à contaminação dos recursos hídricos por hidrocarbonetos. Os atuais sistemas de remediação buscam a utilização de adsorventes alternativos para remoção destes poluentes. O objetivo desta tese de doutorado foi avaliar o uso da cinza de casca de arroz (CCA) e de carvão ativado (CA) na adsorção de BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em soluções aquosas. A CCA foi gerada a partir do processo de queima de casca de arroz para aproveitamento energético e o CA obtido comercialmente. As propriedades físicas, químicas e microestruturais da CCA e do CA foram caracterizadas através de análises de distribuição granulométrica, área superficial, porosidade, massa específica, capacidade de hidratação, pH, ponto de carga zero, perda ao fogo, carbono total, composição química elementar, determinação de fases cristalinas, determinação de grupos funcionais e análise de imagem. Estudos de adsorção cinéticos e de equilíbrio (isotermas) foram efetuados com soluções padrões de benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno em sistemas monocompostos e em misturas BTEX. A quantificação foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Na cinética de adsorção, foram avaliadas as variáveis: tempo de contato adsorvente-adsorbato (15, 30, 60, 120 e 240 minutos); concentração inicial do adsorbato (1, 5, 10 e 20 mg/L) e dosagem do adsorvente (10 e 20 g/L). Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula foram ajustados aos dados experimentais. Isotermas experimentais foram obtidas para cada composto e para a mistura BTEX. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram ajustados aos resultados experimentais para os sistemas com monocompostos. A caracterização das amostras indicou que o CA apresenta microestrutura uniforme com grande área superficial formada por micro e mesoporos e alto teor de carbono. Já a CCA apresenta uma microestrutura heterogênea formada por macroporos e com alto teor de sílica. Os estudos cinéticos demonstraram que a CCA e o CA apresentam capacidades de adsorção altas e semelhantes no tempo de equilíbrio de 120 minutos. De forma geral, a remoção de cada composto na mistura foi menor que a remoção obtida quando em sistemas de monocompostos, onde a capacidade de adsorção se deu na seguinte ordem (em massa de adsorbato por massa de adsorvente): etilbenzeno > xileno > tolueno > benzeno. O modelo cinético de Pseudo-segunda ordem apresentou a melhor correlação para todos os ensaios. As isotermas experimentais obtidas para os monocompostos caracterizam a adsorção em superfícies porosas com formação de monocamada. Os ajustes aos modelos teóricos não apresentaram unanimidade, observando em algumas situações uma correlação adequada para Langmuir e Freundlich. Nas misturas BTEX, as isotermas experimentais para a CCA indicam uma competição pelos sítios ativos do adsorvente entre benzeno/tolueno e entre etilbenzeno/xileno. Os resultados obtidos sugerem que a adsorção de BTEX ocorre preferencialmente através de efeito hidrofóbico já que o CA é um material carbonoso e a CCA configura-se como uma matriz de sílica com fração carbonosa. Os valores de remoção ficaram entre 78,8 e 100%, demonstrando que a CCA apresenta-se como um material alternativo para a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno presente em solução aquosas.

Palavras-chaves: cinza de casca de arroz, BTEX, adsorção

ABSTRACT

The contamination of water resources by hydrocarbons is considered a significant environmental impact. The remediation systems currently search alternative adsorbents to remove this pollutants. The aim of this work was to investigate the use of rice husk ash (RHA) and activated carbon (AC) in the removal of BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene) from aqueous solutions. The RHA used was generated as a byproduct of the combustion of rice husk for energy generation, while AC was purchased from the market. Samples of both materials were characterized based on physical, chemical, and microstructural standards (grain size distribution, surface area, porosity, specific weight, hydration capacity, pH, zero load test, loss on ignition, total carbon, chemical composition, crystalline phases, functional groups, and image analysis). The adsorption assays were carried out using standard benzene, toluene, xylene, and ethylbenzene individually and mixed. Quantification of compounds was conducted by gas chromatography with Flame Ionization Detector. Adsorption kinetics was evaluated based on the variables contact time between adsorbent and adsorbate (15, 30, 60, 120, and 240 min), initial adsorbate concentration (1, 5, 10, and 20 mg/L), and adsorbent dose (10 and 20 g/L). The kinetic models pseudo 1st order, pseudo 2nd order, and intra-particle diffusion were adjusted to experimental data. Experimental isotherms were obtained for each compound and for the BTEX mixture. The Langmuir, Freundlich, and Sips models were adjusted to the experimental results for the systems that used one compound at a time. Sample characterization revealed the differences in composition, microstructure, surface area, and pore size between RHA and AC. Kinetic studies showed that RHA and AC have high and similar adsorption capacities at the equilibrium time of 120 min. Generally, the amount of each hydrocarbon removed from the mixture was lower than the removal achieved in the single-compound systems, for which removal rate followed the sequence (adsorbate mass/ adsorbent mass) ethylbenzene > xylene > toluene > benzene. The pseudo 2nd order kinetics model presented the best correlation for all assays. The experimental isotherms obtained for single-compound systems characterized the adsorption on porous surfaces, forming monolayers. No overall concordance was observed in the adjustment of the theoretical models, and in some situations the Langmuir and Freundlich models presented appropriate correlation coefficients. Considering the BTEX mixtures, the experimental isotherms constructed for RHA indicated the existence of competition for active sites of the adsorbent material between benzene and toluene and between ethylbenzene and xylene. The results obtained suggest that BTEX adsorption occurs preferentially through the hydrophobic effect, since AC is a carbonaceous material, while RHA is composed mainly of silica, with a carbonaceous fraction. Removal rates were between 78.8% and 100%, indicating that RHA is an interesting alternative in the removal of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene from aqueous solutions.

Keywords: adsorption, BTEX, rice husk ash.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. JUSTIFICATIVA	22
3. OBJETIVOS	25
3.1 OBJETIVO GERAL	25
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
4.1 BIOMASSA.....	26
4.2 CASCA DE ARROZ.....	27
4.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ	29
4.3.1 Características da Cinza de Casca de Arroz	30
4.4 VALORIZAÇÃO DO COPRODUTO CINZA DE CASCA DE ARROZ.....	33
4.4.1 Adequação da cinza de casca de arroz	35
4.5 APLICAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE	37
4.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO	39
4.6.1 Cinética de Adsorção	41
4.6.1.1 <i>Cinética de Pseudo-primeira ordem (Lagergren)</i>	42
4.6.1.2 <i>Cinética de Pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay)</i>	43
4.6.1.3 <i>Difusão intrapartícula (Weber e Morris)</i>	44
4.6.2 Isotermas de Adsorção	45
4.6.2.1 <i>Isoterma de Langmuir</i>	47
4.6.2.2 <i>Isoterma de Freundlich</i>	48
4.6.2.3 <i>Isoterma de Langmuir - Freundlich</i>	49
4.6.2.4 <i>Isotermas de Adsorção para Misturas</i>	50
4.6.3 Análise de regressão aplicada à adsorção	51
4.7 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS	52
4.7.1 Características dos Hidrocarbonetos	53
4.7.2 Remoção de Hidrocarbonetos	55
4.7.3 Adsorção de Hidrocarbonetos	56
5. MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	59
5.1.1 Segregação da Cinza de Casca de Arroz	61
5.1.2 Distribuição Granulométrica	61

5.1.3	Área Superficial	61
5.1.4	Porosidade	62
5.1.5	Massa Específica Aparente e Real	62
5.1.6	Capacidade de Hidratação	63
5.1.7	Determinação do pH	63
5.1.8	Ponto de Carga Zero	64
5.1.9	Perda ao Fogo	64
5.1.10	Carbono Total	64
5.1.11	Análise Elementar por FRX	65
5.1.12	Microscopia Eletrônica de Varredura	65
5.1.13	Determinação das Fases Cristalinas	65
5.1.14	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	66
5.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	66
5.2.1	Soluções e Curvas de Calibração	67
5.2.2	Cinética de Adsorção	68
5.2.2.1	<i>Influência do Tempo de Contato</i>	69
5.2.2.2	<i>Influência da Concentração Inicial</i>	71
5.2.2.3	<i>Influência da Dosagem</i>	71
5.2.2.4	<i>Ajustes aos Modelos Cinéticos</i>	71
5.2.3	Isotermas de Adsorção	72
5.2.4.1	<i>Isotermas para Sistema Monocomposto</i>	73
5.2.4.2	<i>Isotermas para Mistura</i>	73
5.2.4	Condições Cromatográficas	73
5.2.5	Ferramentas Estatísticas aplicadas aos experimentos	74
5.2.5.1	<i>Influência das Variáveis do Processo</i>	74
5.2.5.2	<i>Ajustes aos Modelos Cinéticos e às Isotermas de Adsorção</i>	75
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	76
6.1.1	Segregação da Cinza de Casca de Arroz	76
6.1.2	Distribuição Granulométrica	77
6.1.3	Área Superficial, Porosidade e Massa Específica	78
6.1.4	Capacidade de Hidratação	80
6.1.5	pH e Ponto de Carga Zero	81
6.1.6	Perda ao Fogo e Carbono Total	82

6.1.7 Análise Química	83
6.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura	85
6.1.9 Determinação das Fases Cristalinas	87
6.1.10 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	88
6.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO	90
6.2.1 Cinética de Adsorção	90
6.2.2.1 <i>Remoção em Sistemas Monocompostos</i>	90
6.2.2.2 <i>Influência do Tempo de Contato para Monocompostos</i>	94
6.2.2.3 <i>Variação do pH em Sistemas Monocompostos</i>	102
6.2.2.4 <i>Influência das Variáveis do Processo para Monocomponentes</i>	103
6.2.2.5 <i>Ajustes aos Modelos Cinéticos para Monocompostos</i>	104
6.2.2.6 <i>Remoção em Mistura BTEX</i>	115
6.2.2.7 <i>Influência do Tempo de Contato para Mistura BTEX</i>	122
6.2.2.8 <i>Variação do pH em Mistura BTEX</i>	131
6.2.2.9 <i>Influência das Variáveis do Processo para Mistura BTEX</i>	131
6.2.2.10 <i>Ajustes aos Modelos Cinéticos para Mistura BTEX</i>	133
6.2.2 Isotermas de Adsorção	144
6.2.2.1 <i>Isotermas para Sistema Monocomposto</i>	144
6.2.2.2 <i>Isotermas para Mistura BTEX</i>	150
7. CONCLUSÕES	155
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	157
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

1. INTRODUÇÃO

A agricultura é uma das principais atividades econômicas do Brasil, sendo fundamental para a produção de alimentos. No entanto, estas atividades agroindustriais geram uma grande quantidade de resíduos que são classificados como biomassa. O aproveitamento destes resíduos é uma necessidade cada vez maior na indústria moderna, devido à crise energética mundial que leva à busca de fontes alternativas de energia renovável.

Uma biomassa bastante abundante no Estado do Rio Grande do Sul é a casca de arroz. Removida durante o beneficiamento do arroz, a casca representa 23% do grão. (AMICK, 1982). Por apresentar poder calorífico adequado para combustão e um alto conteúdo de materiais voláteis, a casca de arroz pode ser utilizada como combustível. (ARMESTO et al., 2002).

Após a queima da matéria orgânica contida na casca de arroz, sobram 20 % de cinza de difícil degradação e com pouquíssimos nutrientes para o solo, contendo alto teor de sílica. (DELLA et al., 2005). Considerando que a minimização deste tipo de resíduo é tecnicamente bastante limitada, a reciclagem apresenta-se como a melhor alternativa para solucionar o destino deste material.

A cinza de casca de arroz apresenta características indicativas que não há periculosidade, que torna potencialmente segura a sua reciclagem como coproduto. Por ser composta basicamente de sílica, apresenta potencial para ser utilizada como matéria-prima na elaboração de diversos materiais, em diferentes segmentos industriais, tais como o da construção civil, cerâmica, química e siderurgia. Uma aplicação da CCA que tem despertado o interesse de pesquisadores é o seu uso como material adsorvente.

Neste sentido, Foletto et al. (2005) coloca que muitos estudos com o uso da CCA para fins adsorventes têm sido desenvolvidos em diferentes áreas. Como exemplo, o autor cita a remoção de metais em efluentes e em soluções aquosas sintéticas, a remoção de matéria orgânica e corantes de efluentes e a purificação de alimentos líquidos. Foo e Hameed (2009) enfatizam o uso da cinza de casca de arroz como um novo adsorvente que pode ser utilizado em diferentes aplicações.

O processo de adsorção é muito utilizado para retirar contaminantes presentes na água, uma vez que processos tradicionais (coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção) não são suficientes para garantia da qualidade da água, principalmente devido à dificuldade de remoção de componentes como metais e hidrocarbonetos dissolvidos.

A contaminação por hidrocarbonetos derivados dos combustíveis tem alterado a qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Conforme Tiburtius et al. (2005), o potencial poluente da gasolina está vinculado aos hidrocarbonetos aromáticos de maior solubilidade em água, ou seja, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Desta forma, as tecnologias de remediação para estas áreas degradadas apresentam a etapa de adsorção como uma alternativa para remover a fração dissolvida destes compostos para atender aos parâmetros preconizados pela legislação vigente.

Por seu desempenho reconhecido, utiliza-se em grande escala o carvão ativado (CA) como adsorvente. Contudo, devido ao impacto ambiental gerado pela sua produção industrial, observam-se estudos sobre adsorventes alternativos como alguns resíduos industriais e agrícolas. Neste sentido, a cinza de casca de arroz apresenta-se como um material alternativo para a adsorção de BTEX.

2. JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos passivos ambientais, principalmente com respeito à preservação do solo e das águas superficiais e subterrâneas, o que pode gerar também riscos à saúde da população. Um dos grandes passivos ambientais refere-se à contaminação por hidrocarbonetos resultantes de vazamentos de combustível. Desta forma, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente, obrigando os locais que apresentam este tipo de passivo ambiental a se adequarem às normas vigentes.

Recentemente, a Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357/2005 foi alterada parcialmente pela Resolução CONAMA nº 430/2011, que inclui padrões para BTEX. Nesta resolução, os padrões de lançamento em recursos hídricos referentes aos parâmetros benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno, são respectivamente: 1,2 mg/L, 0,84 mg/L, 1,2 mg/L e 1,6 mg/L.

Neste contexto, é crescente o número de pesquisas relacionadas à remediação de áreas atingidas por hidrocarbonetos que visam restaurar a qualidade dos solos e das águas subterrâneas contaminadas. Vários métodos podem ser empregados para remover hidrocarbonetos de águas contaminadas incluindo processos químicos, físicos e biológicos.

O alto custo de algumas tecnologias existentes motivou a empresa Projeconsult Engenharia Ltda¹ a desenvolver uma metodologia própria para tratar este tipo de passivo ambiental. O sistema consiste em captar a água contaminada em uma caixa separadora onde a fase livre oleosa é coletada e destinada para refinamento e a fase dissolvida é tratada em um sistema de sucção seguido por um filtro de adsorção com carvão ativado.

Embora classificada como um resíduo não-perigoso, a cinza de casca de arroz representa um problema para as empresas geradoras, principalmente quanto a sua disposição final em função do elevado volume de material gerado. Percebe-se a

¹ Empresa que atua na área de remediação de passivos ambientais de postos de combustíveis, e vem desenvolvendo em parceria com a Companhia Brasileira de Petróleo Ipiranga, processos e equipamentos alternativos para descontaminação de áreas degradadas por hidrocarbonetos.

necessidade de incorporação de sistemas de gestão voltados para um desenvolvimento ambiental sustentável fazendo com que a empresa passe a considerar seu resíduo como um coproduto com grande potencial econômico e ambiental.

Considerando como uma oportunidade de aproveitamento do material, em 2010 a empresa Projeconsult aprovou o projeto “Sistemas de Remediação de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos utilizando Filtros para Adsorção composto por recheio de Cinza de Casca de Arroz” na chamada Publica Inova Pequena Empresa RS. O objetivo do projeto foi o desenvolvimento de um novo produto para utilização como meio adsorvente em sistemas de remediação em áreas contaminadas por hidrocarbonetos. O sistema da empresa utilizava como material adsorvente em seus filtros carvão ativado de casca de coco.

Tendo em vista que os sistemas de remediação devem levar em consideração a sustentabilidade, a Projeconsult buscou viabilizar a utilização de um resíduo industrial como um adsorvente de baixo custo mantendo a eficiência do sistema. Para tanto, a empresa, neste projeto, sugeriu o uso de cinza de casca de arroz (CCA) em seus filtros de adsorção. Além de diminuir o problema de destinação do resíduo, o uso da CCA reduz os impactos ambientais causados pela obtenção do carvão ativado.

Neste sentido, este estudo tem como objetivo complementar os resultados satisfatórios já obtidos pela empresa Projeconsult, ampliando as oportunidades para o emprego da cinza de casca de arroz. Estes resultados foram publicados por Caetano (2014), cujo trabalho apresenta o desenvolvimento de um equipamento compacto de tratamento aplicável ao tratamento de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos provenientes de postos de abastecimento. Embora os resultados obtidos potencializem o uso de cinza de casca de arroz na adsorção destes contaminates, os mecanismos de adsorção envolvidos precisam ser detalhados para otimizar o uso dos adsorventes cinza de casca de arroz e carvão ativado no sistema desenvolvido.

Este trabalho também se insere como um dos objetivos específicos do Projeto Ciclo da biomassa casca de arroz: aproveitamento energético, valorização de coprodutos e remediação de passivos ambientais, aprovado pelo Edital PRONEM/FAPERGS/CNPq n. 003/2011 - Programa de apoio a núcleos emergentes, no que se refere ao estudo da cinza de casca de arroz como adsorvente na remoção

de hidrocarbonetos, o qual teve vigência de 2011 a 2015, numa parceria entre o PPGEC/UNISINOS e PPGEM/UFRGS.

A proposta de utilizar a CCA como material adsorvente em sistemas de remediação de passivos ambientais apresenta-se como alternativa de reciclagem para o resíduo gerado no Rio Grande do Sul. Ao mesmo tempo, esta aplicação tem como premissa básica reduzir os altos custos despendidos com a aquisição de carvão ativado, pelo mesmo propiciar alto custo de produção e de impacto ambiental do seu processo. Neste sentido, este estudo contribuirá para o estudo da viabilidade técnica de recuperação de um resíduo industrial, objetivando transformá-lo num coproduto para a empresa geradora. Desta forma, importa, tanto quanto possível, valorizar os materiais contidos nas cinzas produzidas para promover seu uso como adsorvente.

Numa visão mais abrangente, ressalta-se ainda que a presente proposta é mais uma contribuição visando ampliar o uso da cinza de casca de arroz, através da agregação de valor e importância estratégica ao resíduo de uma cadeia produtiva, já estabelecida no Estado, numa conjuntura de desenvolvimento regional.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar o uso da cinza de casca de arroz (CCA) e do carvão ativado (CA) como adsorvente na remoção dos hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos têm-se:

- Realizar a caracterização física, química e microestrutural dos adsorventes cinza de casca de arroz (CCA) e carvão ativado (CA);
- Compreender a cinética de adsorção dos adsorventes CCA e CA para cada hidrocarboneto e para mistura BTEX, considerando variáveis tanto do adsorvente quanto do adsorbato que interferem no processo de adsorção;
- Construir isotermas de adsorção dos adsorventes CCA e CA para sistemas de monocompostos e para a mistura BTEX nas condições otimizadas resultantes dos ensaios cinéticos;
- Entender os mecanismos envolvidos no processo de adsorção de BTEX na CCA e no CA;

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo apresenta-se o referencial teórico, compreendendo conceitos e estudos importantes que orientaram o desenvolvimento deste trabalho.

4.1 BIOMASSA

A biomassa é reconhecida como uma importante fonte de energia, pois pode ser utilizada para reduzir a dependência de fontes energéticas importadas e conservar o abastecimento limitado dos combustíveis fósseis. (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000). Segundo Couto et al. (2004), dentre todas as utilizações possíveis para biomassa, a geração de energia pode ser considerada a mais expressiva.

De forma geral, a biomassa é considerada uma fonte renovável de energia. No entanto, Guardabassi (2006) chama a atenção que nem sempre ela é utilizada de maneira sustentável. Desta forma, alguns trabalhos classificam a biomassa de acordo com a tecnologia de conversão aplicada no seu aproveitamento. (KAREKESI et al., 2005).

São consideradas “biomassas modernas” os biocombustíveis (etanol e biodiesel), madeira de reflorestamento, bagaço de cana-de-açúcar e outras fontes desde que utilizadas de maneira sustentável em processos tecnológicos avançados e eficientes. Já as chamadas “biomassas tradicionais” são aquelas não sustentáveis, utilizadas de maneira rústica, em geral para suprimento residencial (cocção e aquecimento de ambientes) em comunidades isoladas. Pode-se destacar a madeira de desflorestamento, resíduos florestais e dejetos de animais. (KAREKESI et al., 2004).

No Brasil, a biomassa tradicional (lenha) é utilizada principalmente para a produção de carvão vegetal e cocção no setor industrial. A biomassa moderna é utilizada como biocombustível no setor de transporte (etanol anidro e hidratado) para autogerarção de energia através de resíduos agroindustriais. (GUARDABASSI, 2006). Desta forma, a utilização de biomassa como combustível em termelétricas substitui a geração de eletricidade a partir de gás natural ou carvão mineral. Tal aplicação

contribui para a diversificação da matriz energética nacional e diminui as emissões de compostos poluentes, como dióxido de enxofre (SO₂) e dióxido de carbono (CO₂), conseqüentemente, mitiga a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Do mesmo modo, a combustão controlada de resíduos agroindustriais faz com que esses não sejam depositados em aterros. (MAYER et al., 2006).

Outra classificação importante no aproveitamento de biomassa foi apresentada em Nogueira (2005), que caracteriza a sustentabilidade da biomassa a partir da relação entre oferta e demanda. Para o autor, a sustentabilidade não depende apenas do vetor energético em si, mas fundamentalmente do contexto de sua utilização. Desta forma, a biomassa só poderá ser sustentável quando a oferta for maior que a demanda, e que seu uso não comprometa a capacidade de regeneração da fonte.

Do ponto de vista energético, biomassa é toda matéria orgânica que pode ser utilizada na produção de energia. Portanto, os materiais lignocelulósicos representam a maior reserva natural renovável de carbono na natureza, armazenada nas plantas ou nas árvores na forma de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. (GOODMAN e WALTER, 1991).

O Brasil é um país extremamente rico nas diversas formas de biomassa apresentando excelentes potencialidades de expansão neste segmento industrial. Da mesma forma, o Estado do Rio Grande do Sul é assim considerado por suas extensões territoriais e vocação agrícola. Uma fonte de biomassa bastante abundante no Estado do Rio Grande do Sul são os resíduos agroindustriais como a casca de arroz.

4.2 CASCA DE ARROZ

O arroz é a segunda cultura mais cultivada no mundo e a que produz a maior quantidade de resíduos. (NAKSHINIEV et al., 2014). O cereal tem demanda global de 499 milhões de toneladas/ano e consumo médio per capita de 54,7 kg/ano. (FAO, 2015). Mais de 90% da produção mundial de arroz se localiza na Ásia, sendo o Brasil o 9º maior produtor, maior fora da Ásia. O país colheu, em 2015, 12,3 milhões de toneladas de arroz em casca. O estado brasileiro que se destaca é o Rio Grande do Sul, que é responsável por cerca de 70% da referida safra. (IBGE, 2015).

Durante o crescimento do arroz, há a formação da casca de arroz como revestimento ou capa protetora dos grãos, que após remoção é considerada um resíduo agroindustrial produzida como subproduto da indústria do arroz. (WILLIAMS e NUGRANAD, 2000).

Hounston (1972) define a casca de arroz como uma dura capa lenhosa, com elevado teor de sílica, composta aproximadamente por 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de resíduos inorgânicos. O resíduo inorgânico contém um alto teor de sílica (em média, 95 a 98%), na forma amorfa hidratada.

Devido à intensa produção de arroz, o volume de casca produzido é bastante elevado. Durante muito tempo, o destino primário para este resíduo agroindustrial era a compostagem, reduzindo sua carga orgânica. Este método já foi muito empregado pela maioria dos produtores de arroz, já que grande parte da casca gerada era depositada no solo. Um problema deste tratamento é o tempo que a casca de arroz leva para se decompor, aproximadamente 5 anos, outro é o grande volume de metano (CH₄) liberado. Além disso, a casca apresenta baixa densidade, em torno de 130 kg/m³, resultando num grande volume a ser disposto. (MAYER et al., 2006).

De acordo com estudo desenvolvido por Rucatti e Kaiser (2004), nesta época 60% do total gerado de cascas de arroz no Rio Grande do Sul não tinham utilização e estavam sendo depositadas inadequadamente.

Lim et al. (2012) ressaltam que devido à crescente preocupação com o meio ambiente, a prática de descarte aleatório e queima a céu aberto tem diminuído e diversos usos alternativos de casca de arroz foram explorados e desenvolvidos. A busca por soluções ambientalmente corretas para este resíduo fez com que empresas investissem no seu uso como fonte energética. A queima controlada da casca de arroz pode ser utilizada diretamente na secagem do arroz em casca, através da utilização de gases quentes. Outra alternativa, é na produção de vapor para utilização na parboilização do arroz. (MAYER et al., 2007). Além desta utilização, o vapor produzido pode ser empregado na geração de eletricidade. (HOFFMANN et al., 2002).

Um destaque sobre o suprimento é que um produto sazonal - o arroz - gera um insumo energético - a casca - de forma praticamente homogênea no curso do ano. Isso se deve ao fato do arroz em casca ser a melhor maneira de armazenar o produto que é beneficiado durante o ano inteiro. (AMATO, 2002).

Este cenário fez com que a partir do ano 2000 o Rio Grande do Sul ampliasse o uso de casca de arroz em pequenas centrais termelétricas. Atualmente, existem empresas no Rio Grande do Sul que negociam seus créditos de carbono com projetos de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL). O estudo de viabilidade para adoção de MDL através da geração de energia a partir de resíduos de casca de arroz justifica-se pela redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE), bem como pelo seu potencial em atender a critérios de desenvolvimento sustentável. No entanto, estas empresas devem estar cientes de que após empregar a casca de arroz na geração de energia, estarão produzindo o resíduo cinza de casca de arroz, cujo destino final também deve estar previsto no projeto.

4.3 CINZA DE CASCA DE ARROZ

No processo de combustão da casca de arroz, a matéria orgânica (lignina e celulose) é perdida e cerca de 20% da casca é convertido em cinza. (REGO, 2001). O potencial de geração de cinza no Rio Grande do Sul é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Potencial de Produção Anual de Cinza de Casca de Arroz- Ano base 2015

Produção de Arroz em casca no RS¹ (toneladas)	8,6 milhões
Geração de casca de arroz no beneficiamento² (toneladas)	1,9 milhão
Geração de cinza de casca de arroz na queima de casca³ (toneladas)	380 mil

Fontes: 1 – IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2015).

2 – AMICK (1982): as cascas representam 23% do grão.

3 – REGO (2001): na combustão 20% da casca é convertido em cinza.

Se toda essa cinza for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, fecha-se o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que farelo, quirera e outras partes já são comercializadas no mercado. (HOFFMANN et al., 2002).

A ampliação do uso da casca de arroz como fonte alternativa para gerar energia em centrais termelétricas no Rio Grande do Sul, somada à geração de cinza de casca de arroz, fez com que a FEPAM (Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique

Luís Roessler/RS) criasse a Diretriz Técnica Nº 02/2011. O documento orienta as empresas para o desenvolvimento de um plano de gestão para os resíduos casca de arroz e cinza de casca de arroz, objetivando a destinação final ambientalmente correta dos mesmos. (FEPAM, 2011).

Diante do exposto, o não-aproveitamento desse material deve ser questionado pela sociedade. A necessidade de agregar valor a este resíduo tem motivado vários pesquisadores a viabilizar o emprego de cinza de casca de arroz em diferentes segmentos industriais. Uma das aplicações da cinza de casca de arroz que tem despertado o interesse de pesquisadores é o seu uso como material adsorvente, conforme será apresentado no item 4.5.

4.3.1 Características da Cinza de Casca de Arroz

A cinza apresenta uma estrutura celular, porosa, com alta superfície específica e grande quantidade de sílica (85 a 95%). (REGO, 2001). Além do alto teor de sílica, essas cinzas geralmente contêm C (carbono), K (potássio), P (fósforo), Ca (cálcio) e pequenas quantidades de Mg (magnésio), Fe (ferro) e Na (sódio). (ARMESTO et al., 2002).

Della, Kühn e Hotza (2002) reforçam que os elementos traço mais comumente encontrados na cinza são o sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) e, que diferenças na composição podem ser devido a fatores geográficos, ano de colheita, preparação de amostras e métodos de análise. As principais impurezas da CCA são óxido de potássio (K_2O) e óxido de sódio (Na_2O), seus teores estão relacionados ao tipo de solo e quantidade de fertilizantes utilizados durante o processo de crescimento da planta. (CORDEIRO, 2009).

A Tabela 2 apresenta a análise química, mostradas na base óxidos mais estáveis, com os principais elementos presentes nas CCAs obtidas e/ou usadas por vários pesquisadores, originadas por diferentes processos de queima, e que sofreram ou não tratamento químico anterior para remoção de contaminantes.

Tabela 2 – Composição química de CCA (%) obtidas por diferentes pesquisadores.

Autor	Local (CCA)	Queima/ Tratamento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Cl	P ₂ O ₅	MgO	Na ₂ O	C	PF
Vayghan et al. (2013)	Iran	Controlada (700°C)/ Sem tratamento	94,4	0,03	0,25	1,69	1,01	0,09	0,36	0,37	1,25	–	1,72
Vayghan et al. (2013)	Iran	Controlada (700°C)/ Lixívia ácida	97,9	0,02	0,16	0,18	0,27	0,02	0,13	0,09	0,18	–	1,23
Feng et al. (2004-a)	Japão	Controlada (350-1100°C)/ Sem tratamento	92,4	0,3	0,4	2,54	0,7	0,11	0,51	0,3	0,07	–	2,31
Feng et al. (2004-a)	Japão	Controlada (350-1100°C)/ Lixívia ácida	96,0	0,1	0,2	0,16	0,2	0,01	0,18	<0,1	0,03	–	2,65
Ferro et al. (2007)	Brasil	Controlada (300-600°C)/ Sem tratamento	91,9	0,09	0,06	1,5	0,52	0,01	0,25	0,33	–	–	4,8
Della et al. (2006)	Brasil	Controlada (700°C)/ Sem tratamento	94,9	0,39	0,26	0,94	0,54	–	0,74	0,9	0,25	–	0,85
Zhang et al. (1996)	Canadá	Controlada/ Sem tratamento	87,2	0,15	0,16	3,68	0,55	0,45	0,5	0,35	1,12	5,91	8,55
Armesto et al. (2002)	Espanha	Leito fluidizado (834°C)/ Sem tratamento	95,9	1,7	0,77	0,35	0,24	–	0,17	0,13	0,05	0,06	–
Nehdi et al. (2003)	Egito	Leito fluidizado (750°C)/ Sem tratamento	94,6	0,3	0,3	1,3	0,4	–	0,3	0,3	1,3	1,0	1,8
Zain et al. (2011)	Malásia	Fogo-30min, O ₂ -60min e resfriamento-2dias	86,5	0,01	0,91	2,7	0,5	–	0,69	0,13	–	3,21	8,45
Calheiro (2011)	Brasil	Grelha/ Sem tratamento	76,4	–	–	0,6	0,05	–	0,12	–	–	–	7,94

Fonte: MORAES (2014).

Em relação à composição da cinza, Pouey (2006) salienta que a sílica é o maior constituinte variando de 72,1 a 94,7%. Além disto, os baixos teores de sílica (72,1% e 78,6%) encontrados em algumas cinzas se refletem no elevado percentual de perda ao fogo (24,3% e 11,8%, respectivamente) e não num acréscimo das impurezas. Isto indica que são cascas incombustas com grande quantidade de carbono residual, que podem ser segregadas. (KIELING, 2009).

O processo de combustão não apresenta grande influência na composição qualitativa da cinza. Por outro lado, algumas propriedades da CCA dependem

fortemente das condições de combustão responsáveis pelas modificações ocorridas na casca. A temperatura vai afetar as características físicas e químicas da cinza tanto pela sua magnitude quanto pelo tempo de exposição a que a amostra é submetida.

Santos (2006) salienta que as mudanças de cor da cinza de casca de arroz estão associadas à presença de impurezas, ao processo de combustão e às transformações estruturais ocorridas no material, decorrentes da variação da temperatura de combustão. Neste sentido, Krishnarao et al. (2001) descrevem que a coloração das cinzas pode variar de cinzenta a preta dependendo do teor de impurezas inorgânicas e carbono presentes.

Tashima (2006) salienta que a influência do tempo e da temperatura de combustão está relacionada com a morfologia da sílica presente no material, visto que independentemente do tipo de processo aplicado a quantidade de sílica varia de 74 a 97%. Desta forma, a temperatura e o tempo de combustão são importantes fatores que também definem o teor de sílica amorfa e/ou cristalina, presente na cinza. (DELLA et al., 2005).

Estudos experimentais realizados na Universidade da Califórnia mostram que, quando a temperatura de combustão da casca de arroz é baixa e o tempo de exposição à alta temperatura é pequeno, a sílica contida na cinza é amorfa. (PRUDÊNCIO et al., 2003).

Hasparik (1999) recomenda uma temperatura entre 550 e 700°C para produzir uma sílica amorfa, corroborado por Oda (2003) que afirma que para obter uma cinza amorfa é necessário que o processo de combustão da casca ocorra numa temperatura máxima de 700°C. Payá (2001) sugere que, quando a temperatura é superior a 600°C, já é obtida uma cinza parcialmente cristalina. Enquanto Hasparik (1999) salienta que temperaturas acima de 900°C levam à formação das formas cristalinas.

Além de influenciar no grau de cristalinidade, as condições do processo de combustão também afetam o tamanho e a área superficial específica da cinza de casca de arroz através da diminuição da microporosidade superficial das partículas. (AL-KHALAF; YOUSIF, 1996).

Conforme alguns autores abordados em Rodrigues (2004), a área superficial específica depende da morfologia da sílica presente na cinza de casca de arroz obtida em diferentes temperaturas. Considerando o mesmo tempo, em temperaturas mais

baixas (400 – 600°C), onde predomina a fase amorfa, o diâmetro médio permanece constante com o aumento da temperatura, enquanto que a área superficial específica aumenta devido à destruição do silanol (uma das formas de ligação da sílica). Após esta temperatura (600 - 900°C), observa-se que o diâmetro médio aumenta com o aumento da temperatura, enquanto que a área superficial específica diminui devido ao colapso da microporosidade superficial das partículas de CCA e da coalescência destas irregularidades formando a rede de poros. Acima de 900°C, com a formação da cristobalita, o decréscimo marcante da área superficial ocorre em função do aumento dos cristais. Além disto, os autores colocam que a área superficial específica também está relacionada com a quantidade de carbono presente na amostra que por serem partículas finas e porosas contribuem para o seu aumento.

4.4 VALORIZAÇÃO DO COPRODUTO CINZA DE CASCA DE ARROZ

A necessidade de pesquisas no campo da valorização de resíduos sólidos industriais é uma realidade no contexto brasileiro e mundial. A crescente demanda de sistemas seguros de destino final dos mesmos tem estimulado o estudo de alternativas tecnológicas e econômicas para que resíduos possam ser introduzidos como matéria-prima, carga e agregados a outros ciclos de produção. Desta forma, é possível diminuir os custos de tratamento e disposição final e oferecer matéria-prima alternativa ao mercado. (TEIXEIRA, 2001).

Quando um resíduo ingressa na cadeia produtiva como material alternativo com valor econômico importante, a empresa passa a classificá-lo como um coproduto. Esta inserção à cadeia pode ser feita através do processo de reciclagem ou recuperação. A reciclagem é o reaproveitamento do resíduo, com ou sem beneficiamento, como matéria-prima do mesmo processo de fabricação que o gerou. Já a recuperação é o reaproveitamento do resíduo, normalmente após beneficiamento, como matéria-prima de processos diversos do usado na sua fabricação. (MONTEIRO et al., 2001).

No entanto, o aproveitamento adequado de resíduos como matéria-prima, independentemente da aplicação, deve envolver um completo conhecimento dos processos que os originam, das unidades de geração dos resíduos e da caracterização completa dos resíduos. Além disto, é necessário que se faça a

identificação do potencial de aproveitamento, apontando as características limitantes do uso e da aplicação. (ROCHA; CHERIAF, 2003).

É importante ainda salientar que a utilização de resíduos sólidos requer pesquisas bem estruturadas que garantam: conhecimento aprofundado da composição do resíduo, avaliação da viabilidade técnica e econômica, avaliação ambiental ao longo do uso e do pós-uso do produto, responsabilidade técnica e logística operacional. (BONET, 2002).

Em relação à cinza de casca de arroz, destaca-se a importância de pesquisas que buscam o aproveitamento do resíduo originalmente produzido pela combustão da casca de arroz em caldeira. A utilização de pré-tratamentos da casca de arroz antes da combustão e pós-tratamentos da cinza deveriam ocorrer apenas para ajustes de parâmetros em aplicações específicas, minimizando assim os impactos ambientais negativos ocasionados por estes tratamentos que geralmente são químicos e térmicos.

Considerando as pesquisas que propõem o aproveitamento de cinza de casca de arroz como adsorvente, observa-se que as metodologias para obtenção da CCA utilizada nos programas experimentais classificam-se basicamente em três grupos: tratamento químico, tratamento térmico e tratamento físico.

É importante destacar que algumas pesquisas (GUO et al., 2002; FENG et al., 2004-b; BISHNOI et al., 2004; KRISHNANI et al., 2008; ZHAO et al., 2010; VLAEV et al., 2011) sugerem o uso de cinza de casca de arroz na obtenção de carvão ativado, aplicando tratamentos de ativação química e física com a casca de arroz ou com a própria cinza de casca de arroz residual. Desta forma, embora apresentem resultados satisfatórios para a aplicação, os custos para obtenção do material ainda são muito elevados.

Outras pesquisas (WANG; LIN, 2008; ROZAINEE et al., 2008; TAVLIEVA et al., 2013) realizam a calcinação da casca de arroz em condições controladas e depois estudam as características e a eficiência de adsorção das cinzas produzidas. Estes estudos seguem a linha de desenvolvimento de processo para obtenção do adsorvente como matéria-prima de baixo custo.

Em relação ao tratamento físico, pesquisas (BISHNOI et al., 2004; GUO et al., 2002; KIELING, 2009) ainda realizam a moagem da cinza obtida para obter uma área superficial maior.

Mais recentemente, outros autores (BHATTACHARYA et al., 2006; BHATTACHARYA et al., 2008; CHAVES et al., 2009; MANE et al., 2007; NAIYA et al., 2009; KIELING, 2009; KIELING et al., 2009; LAKSHMI et al., 2009; LATAYE et al., 2008; LATAYE et al., 2009; SAHA et al., 2001; SRIVASTAVA et al., 2006; SRIVASTAVA et al., 2008; SRIVASTAVA et al., 2009) têm estudado a eficiência de adsorção de cinza de casca de arroz residuais, ou seja, oriundas da combustão da casca de arroz para produção de energia em empresas. Entende-se que estas pesquisas por sua vez objetivam o aproveitamento de um resíduo industrial na busca de um adsorvente de baixo custo.

4.4.1 Adequação da cinza de casca de arroz

A metodologia utilizada para viabilizar a reciclagem ou a recuperação de um determinado resíduo considera que a segregação dos resíduos na fonte geradora apresenta-se como um aspecto extremamente importante, junto com o desenvolvimento de técnicas de caracterização, elevando a sua potencialidade de reaproveitamento. Além disso, as etapas de segregação e caracterização podem contribuir para o aumento da qualidade dos resíduos que possam ser recuperados ou reciclados. (KIELING, 2009; KIELING et al. 2015).

Neste sentido, Kieling (2009) apresenta uma metodologia para segregação de cinzas de casca de arroz, objetivando transformá-lo num coproduto para a empresa geradora. No trabalho, é avaliada a influência do processo de segregação granulométrica no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e adsorventes. Na Figura 1 são apresentadas as frações segregadas a partir da amostra de cinza de casca de arroz.

Figura 1 - Frações resultantes da segregação da CCA.

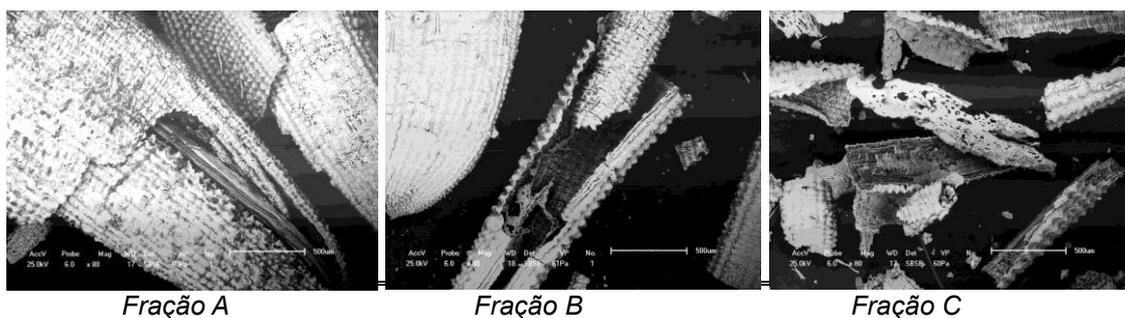


Fração A: retida na peneira 1,2mm, representa 3% da amostra de CCA
 Fração B: retida na peneira de 0,6mm, representa 21% da amostra de CCA
 Fração C: passante pela peneira de 0,6mm, representa 76% da amostra de CCA

Fonte: KIELING (2009).

A partir dos resultados obtidos no estudo de Kieling (2009), o processo de segregação apresenta-se relevante dentro da metodologia proposta para viabilizar a reciclagem de cinza de casca de arroz, contribuindo na valorização da CCA sem acarretar em alto custo e, principalmente, em impactos ambientais. Além disto, o processo garante a uniformidade do material, retirando do mesmo partículas indesejáveis, como as cascas não queimadas que podem voltar ao processo de queima. Os resultados dos ensaios de caracterização evidenciaram diferenças nas frações. Desta forma, as diferenças constatadas visualmente, quando realizada a segregação do material, foram confirmadas através da caracterização. Tal ocorrência sugere que o processo de segregação pode originar cinzas com qualidade superior à amostra original que conduzem a um melhor desempenho do material nas aplicações. Na Figura 2 são apresentadas micrografias das frações obtidas pelo processo de segregação da cinza de casca de arroz.

Figura 2 – Micrografias das frações segregadas (aumento 80x).



Fonte: KIELING (2009).

4.5 APLICAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADSORVENTE

Vários materiais adsorventes têm sido estudados para a adsorção de contaminantes orgânicos e metais pesados. O carvão ativado tem sido um dos mais empregados, principalmente por apresentar grande capacidade de adsorção. No entanto, seu custo é elevado. (BASÍLIO et al., 2005). Segundo Santiago et al. (2005), isto ocorre porque os processos de produção industrial de carvão ativado consistem em projetos de alto investimento envolvendo ativação física e química a elevadas temperaturas e pressão, sob condições controladas.

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida (adsorbato) e uma sólida (adsorvente), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorrendo a acumulação de uma substância sobre a superfície da outra. (FRANCISCHETTI, 2004). Salienta-se que para esta aplicação devem ser consideradas como variáveis o pH, o tempo de contato, a concentração inicial do adsorbato, a temperatura, a dosagem e a natureza do adsorvente. Segundo Pino (2005), a adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações na indústria.

A escolha dos adsorventes é imprescindível para o processo de adsorção, sendo que vários materiais têm sido desenvolvidos para uma ampla faixa de situações. Adsorventes comerciais são divididos em quatro classes principais: zeólitas, alumina ativada, sílica gel e carvão ativado. A faixa típica de área superficial é de 100 até 3000 m²/g, mas os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de 300 até 1200 m²/g. Dentre estes, o carvão ativado é o mais comumente utilizado. (COSTA, 2005).

As características mais procuradas num adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos. Desta forma, muitos materiais de baixo custo têm sido estudados devido às suas vantagens econômicas (COSSICH, 2000). A cinza de casca de arroz possui como características a insolubilidade em água, estabilidade química, alta resistência e uma estrutura granular e porosa, apresentando-se como um possível material adsorvente. (NGAH e HANAFIAH, 2008).

Conforme apresentado na Tabela 3, estudos já realizados demonstram que a cinza de casca de arroz, sem pré-tratamento ou apenas tratamentos físicos, apresenta boas propriedades adsorventes e pode ser utilizada na remoção de diferentes adsorbatos.

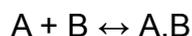
Tabela 3 – Aplicação da CCA como adsorvente.

Autor	Tratamento da CCA	Aplicação	Resultado
BHATTACHARYA et al., 2006	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de Zn (II)	Remoção de até 95,8%
BHATTACHARYA et al., 2008	Moagem	Soluções aquosas de Cr (VI)	Remoção de até 95,2%
CHAVES et al., 2009	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de Zn (II)	Remoção de até 99%
MANE et al., 2007	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de corante verde brilhante	Remoção de até 98,8%
NAIYA et al., 2009	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de Pb (II)	Remoção de até 99,7%
KIELING et al., 2009	Separação granulométrica e moagem	Soluções aquosas de Cr (VI)	Remoção de aproximadamente 80%
LAKSHMI et al., 2009	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de corante índigo-carmim	Remoção de aproximadamente 94%
LATAYE et al., 2008	Lavagem com água quente, secagem e segregação granulométrica	Soluções aquosas de piridina	Remoção de até 97%
LATAYE et al., 2009	Lavagem com água quente, secagem e segregação granulométrica	Soluções aquosas de picolina	Remoção de até 100%
SRIVASTAVA et al., 2009	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de Cd (II) e Ni (II) monocomponentes e misturas binárias	Remoção de até 91,3% para Cd (II) e 93,9% para Ni (II), e até 76,4% para mistura
SAHA et al., 2001	Sem pré-tratamento	Soluções aquosas de As (III) e As (V)	Remoção de 5% para As (III) e 12% para As (V)

Fonte: elaborada pela autora.

4.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO

Segundo Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



Onde A é o adsorbato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente pela ação de diversos tipos de forças intermoleculares. A adsorção é termodinamicamente explicada pelas forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida (adsorvente), pelas quais as moléculas presentes na fase líquida (adsorbato) são atraídas. (GURGEL, 2007).

Para Borba (2006), a migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o adsorbato presente na fase líquida e a superfície do adsorvente, até que ocorra a saturação dos sítios de adsorção. Como o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta área superficial, mais eficiente será a adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas.

Dependendo da força das ligações entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material sólido adsorvente, é possível diferenciar dois tipos de adsorção: Fisiossorção (Adsorção Física) e Quimiossorção (Adsorção Química). Na Tabela 4 são apresentadas as principais diferenças entre os dois processos.

Os mecanismos de adsorção, geralmente, fazem um paralelo com os mecanismos operantes em todas as interações intermoleculares, eletrostáticas, dipolares, de Van der Waals, além do efeito hidrofóbico, mais específico com a área de atividade superficial. São classificados em: (i) troca iônica, (ii) pareamento iônico, (iii) interação ácido-base, (iv) adsorção por forças de dispersão (v) e ligações hidrofóbicas. (MEYERS, 1988).

Tabela 4 - Diferenças entre Fisiossorção e Quimiossorção.

Fisiossorção	Quimiossorção
Interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular, tornando o processo reversível.	Partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química que torna o processo irreversível.
Adsorção inespecífica, ocorrendo em toda a superfície do adsorvente.	Altamente específica, a adsorção só ocorre com as moléculas capazes de se ligar aos sítios ativos do adsorvente.
O calor envolvido na adsorção está situado, em geral, abaixo de 10 kcal/mol, ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização.	O calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto acima de 20 kcal/mol.
A adsorção física é, em geral, rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.	A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada.

Fonte: elaborada a partir de NASCIMENTO et al. (2014).

Segundo Stumm e Morgam (2008), as reações de adsorção entre átomos, moléculas e íons na superfície do adsorvente são avaliadas, principalmente, em termos de interações intermoleculares entre o soluto (adsorbato) e a superfície do adsorvente, incluindo:

- A) Reações de complexação (hidrólise na superfície, formação de ligações coordenadas na superfície com metais e com ligantes);
- B) Interações elétricas na superfície, que se estendem por distâncias superiores às forças químicas;
- C) Expulsão de substâncias hidrofóbicas (incluindo substâncias orgânicas apolares) que são, normalmente, moderadamente solúveis em água e tendem a reduzir o contato em água e unir-se em ambientes apolares, acumulando-se nas superfícies sólidas e tornando-se adsorvidas em adsorventes orgânicos;
- D) Adsorção de surfactantes (moléculas que contém uma fração hidrofóbica). A tensão superficial e a adsorção estão intimamente ligadas pela lei de Gibbs.

A adsorção depende de vários fatores como: a natureza do adsorvente, características do adsorbato e as condições operacionais do processo de adsorção. Para os adsorventes as principais características são: área superficial, distribuição do tamanho dos poros, teor de cinzas, massa específica, grupos funcionais presentes na

superfície e hidrofobicidade do material. A natureza do adsorbato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade das espécies, acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem a temperatura, polaridade do solvente (quando aplicável), velocidade de agitação, relação sólido-líquido, tamanho das partículas, concentração inicial, pH e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção.

Do (1998) apud Nascimento (2014) apresenta três mecanismos distintos para explicar o processo de adsorção: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorbatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos. O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes.

4.6.1 Cinética de Adsorção

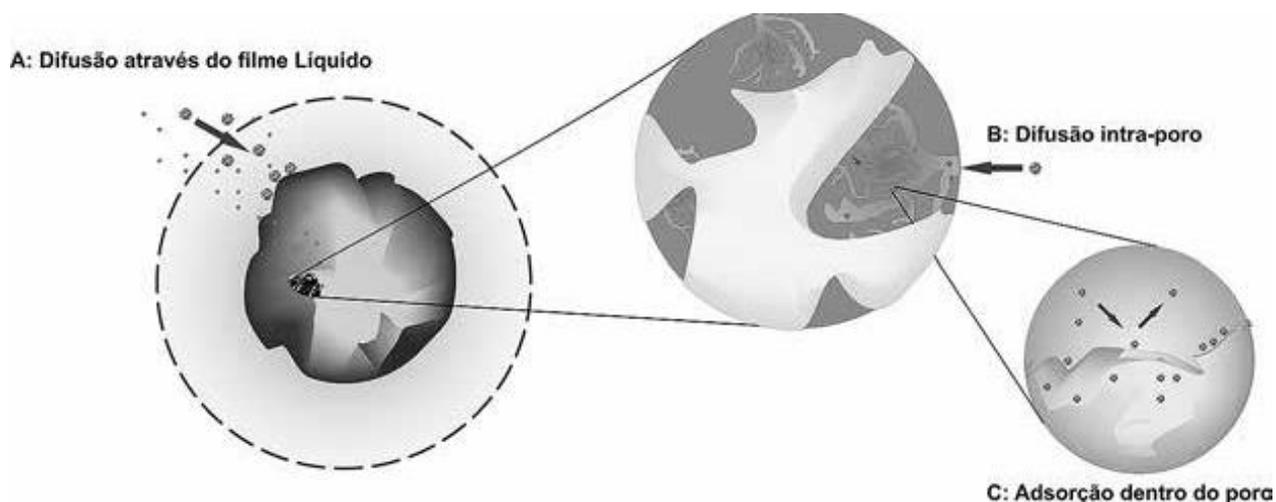
A cinética de adsorção apresenta a velocidade do processo, fornecendo o tempo mínimo necessário de contato entre o adsorbato e o adsorvente para se atingir o equilíbrio de adsorção. (HO e MCKAY, 1999). De acordo com Nascimento et al. (2014), o mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as etapas conforme observadas na Figura 3 e descritas na sequência.

A) Difusão através do filme Líquido: Difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente até a entrada dos poros, por intermédio de uma camada de fluido, denominada de camada-limite, que envolve a partícula (difusão externa);

B) Difusão intra-poro: ocasionada pela difusão de moléculas do adsorbato da fase fluida para o interior dos poros;

C) Adsorção dentro do poro: corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

Figura 3 - Etapas do mecanismo de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO et al. (2014).

A concentração do adsorbato e natureza das suas moléculas, bem como a agitação durante o processo de adsorção são fatores que afetam a primeira etapa. Assim, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão do mesmo da solução para a superfície do sólido. As demais etapas dependem das características do adsorvente, sendo a segunda etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos. (NASCIMENTO et. al, 2014).

A literatura apresenta diferentes modelos matemáticos para explicar os mecanismos que ocorrem no processo de adsorção, os quais descrevem a ordem da reação e se baseiam na concentração da solução remanescente. Neste trabalho serão abordados: Cinética de Pseudo-primeira ordem; Cinética de Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula.

4.6.1.1 Cinética de Pseudo-primeira ordem (Lagergren)

Este modelo, criado por Lagergren em 1898, descreve satisfatoriamente, na maioria dos casos, processos em que a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial. Entretanto, não fornece representação efetiva dos dados em períodos extensos de adsorção. Geralmente é aplicado no estágio inicial

do processo. (CARONI, 2009). A Equação 1 representa o modelo de Lagergren, baseado na capacidade dos sólidos. (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 1}$$

Onde k_1 é a constante da velocidade de adsorção Pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t é o tempo de adsorção (min); e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t , dados em (mg/g).

Após a integração para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se a Equação 2.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Equação 2}$$

A Equação 2 é uma das equações mais utilizadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida. Nesta equação, a constante de velocidade k_1 pode ser calculada por meio do coeficiente angular obtido da representação gráfica de $\log(q_e - q_t)$ versus t . No entanto, Petroni (2004) destaca a dificuldade de se utilizar este modelo pela necessidade de se determinar previamente, de alguma forma, o parâmetro q_e para isso. Neste caso, o autor sugere utilizar o modelo de Pseudo-segunda ordem para estimar q_e .

4.6.1.2 Cinética de Pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay)

O modelo de pseudo-segunda foi sugerido por Ho e Mckay em 1999 e também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Entretanto, diferentemente do modelo de Lagergren, este modelo prevê o comportamento cinético em todo o tempo do processo de adsorção e é coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante do processo. Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação Pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma da Equação 3. (HO e MCKAY, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 2, a equação 3 pode ser apresentada na forma da Equação 4.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{Equação 4}$$

A Equação 4 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Equação 5}$$

Onde k_2 e q_e podem ser obtidos do gráfico de t / q_t versus t . A variável k_2 é a constante da velocidade de adsorção Pseudo-segunda ordem (g.min/mg); q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

A velocidade de adsorção inicial, h , (mg/g.min) pode ser calculada pela Equação 6.

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Equação 6}$$

4.6.1.3 Difusão intrapartícula (Weber e Morris)

Nascimento et al. (2014) destacam que o mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos de primeira e segunda-ordem, sendo necessário o emprego dos modelos da Difusão intrapartícula. Geralmente a adsorção é controlada pela difusão, se sua taxa for dependente da taxa em que os componentes difundem para os poros adsorventes. (SOUZA, 2013). No modelo de Weber e Morris (1963), se a Difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do

adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada (Equação 7).

$$q_t = k_{in}t^{1/2} + C \quad \text{Equação 7}$$

Onde q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg/g) em um tempo t (min); K_{in} é coeficiente de Difusão intrapartícula (mg.min^{1/2}/g); C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g).

O valor de K_{in} pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico qt versus $t^{1/2}$. Os valores de C dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. (NASCIMENTO et al., 2014).

4.6.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção têm uso extensivo para descrever o comportamento e a capacidade de adsorção em vários processos de remoção de compostos orgânicos em água. As isotermas são comumente usadas para selecionar o melhor adsorvente em relação a outros, estimar a vida útil do adsorvente e testar a sua capacidade de adsorção. (OXENFORD; LYNKINS JR.,1989).

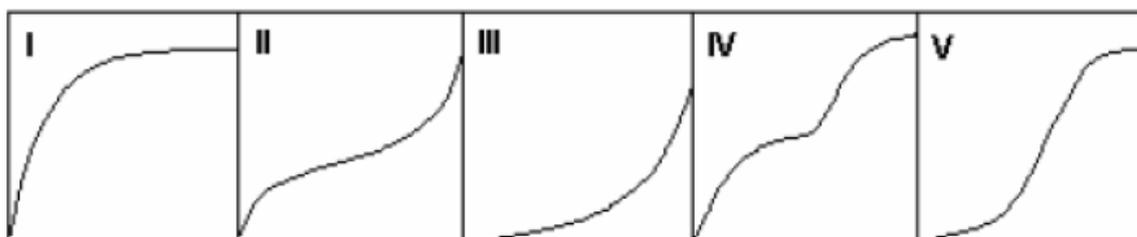
O comportamento da adsorção pode ser descrito com o uso de isotermas, as quais apresentam a adsorção do material frente à concentração dos analitos no equilíbrio. Conforme Souza (2013), as isotermas podem ser representadas por modelos que relacionam diretamente a massa de adsorbato adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida a temperatura constante. A quantidade de soluto adsorvido varia com a concentração na solução, por unidade de adsorvente. Porém, na maioria dos casos essa dependência é não linear.

Segundo Luz (2009), quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida Q_e e a concentração da fase fluida C_e a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Equilíbrio de Adsorção, e indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; e
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de cinco tipos principais que foram sugeridas por Brunauer *et al.*, em 1938. (VIGNOLA, 2011). A Figura 4 apresenta os tipos de isotermas.

Figura 4 – Isotermas de adsorção classificadas por Brunauer et al. (1938).



Fonte: VIGNOLA (2011).

A isoterma do tipo I é classificada como do tipo Langmuir e indica a adsorção em superfícies porosas, nas quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato. Apresenta curvatura inicial côncava relativamente ao eixo da concentração, devido à diminuição de sítios ativos disponíveis para adsorção que ocorre em monocamadas. A isoterma do tipo II é caracterizada pela teoria de adsorção em multicamada (BET) sugerindo a presença de superfícies não porosas ou macroporosas. A inflexão na curva ocorre quando a primeira camada superficial é completada. A isoterma do tipo III também origina-se de superfícies não porosas ou macroporosas que interagem muito fracamente com as moléculas de adsorvente em multicamadas, caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. À medida que o processo ocorre, adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente. As isotermas do tipo IV e V são encontradas em sistemas com sólidos porosos. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro,

sendo este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato. Quando os efeitos de atração intermoleculares predominam, a isoterma do tipo V é observada. (BASTOS, 2012; SOUZA, 2013; VIGNOLA, 2011).

Segundo Guedes (2004), o comportamento da adsorção é esclarecido pela modelização do processo. Dentre os vários modelos que descrevem as isotermas de adsorção, destacam-se as equações de Langmuir e Freundlich. Além dessas, existem modelos que têm como base essas equações e que são muito utilizados na adsorção com superfícies heterogêneas como os modelos de Langmuir e Freundlich, Langmuir com dois sítios (DSL) e Múltiplos espaços (MSAM), enquanto o restante são modelos homogêneos. (SOUZA, 2013).

Considerando os estudos existentes com adsorção de BTEX, percebe-se que os modelos tradicionais (Langmuir e Freundlich) são os mais aplicados e adequados para os sistemas. Neste sentido, neste trabalho serão abordados somente os modelos destacados na sequência.

4.6.2.1 *Isoterma de Langmuir*

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. Segundo Almeida (2010), o modelo considera que o adsorvente possui um número limitado de sítios de adsorção na superfície, todos com a mesma energia. As moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres até que todos estejam ocupados e, quando o equilíbrio é atingido, não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas e nem entre elas e o meio. O processo de adsorção atinge o equilíbrio quando a quantidade adsorvida permanece constante independentemente da quantidade do adsorbato.

A isoterma de Langmuir pode ser expressa pela Equação 8.

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Equação 8

Onde: Q_e - quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (mg/g); C_e – concentração no equilíbrio (mg/L). Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L (L/mg) e Q_0 (mg/g) refletem a natureza do material adsorvente e são utilizados para comparar o desempenho da adsorção. Q_0 está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L com as forças de interação adsorvente-adsorbato.

As constantes Q_0 e K_L são estimadas através da linearização da equação de Langmuir apresentada na Equação 9.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{K_L \cdot Q_0 \cdot C_e} \quad \text{Equação 9}$$

Souza (2013) destaca que a isoterma de Langmuir não correlaciona de forma exata os resultados experimentais em muitos aspectos e isso se deve, entre outros fatores, à heterogeneidade da superfície do adsorvente. No entanto, apesar das limitações, a equação se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas.

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela Equação 10, onde C_{ref} corresponde à concentração inicial do adsorbato na solução. Quando o adsorbato prefere a fase sólida à líquida, a adsorção é favorável ($0 < R_L < 1$). Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida, e a adsorção é desfavorável. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear, e quando $R_L = 0$ a isoterma é reversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_{ref}} \quad \text{Equação 10}$$

4.6.2.2 *Isoterma de Freundlich*

Trata-se de um modelo matemático introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais que considera a existência de uma estrutura em

multicamadas e não prevê a saturação da superfície, onde os sítios ativos possuem energias adsorptivas diferentes. Este modelo também não limita a capacidade de adsorção, deixando a quantidade adsorvida tender para o infinito quando a concentração do adsorbato aumenta. (SOUZA, 2013).

A isoterma de Freundlich pode ser expressa pela Equação 11.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação 11}$$

Onde K_F (mg/g)(L/mg)^{1/n} e n são as constantes de Freundlich. As constantes dependem de diversos fatores experimentais e estão relacionadas à distribuição dos sítios ativos de adsorção e a capacidade de adsorção do adsorvente, respectivamente. O expoente n fornece a indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois. (NASCIMENTO et al., 2014).

As constantes K_F e n são estimadas através da linearização da equação de Freundlich apresentada na Equação 12.

$$\text{Log}Q_e = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad \text{Equação 12}$$

4.6.2.3 Isoterma de Langmuir - Freundlich

O modelo, também conhecido como Sips, uniu a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich para melhor representar os resultados de adsorção especialmente de sólidos heterogêneos. Em baixas concentrações de adsorbato a isoterma de Sips é reduzida à isoterma de Freundlich, enquanto em altas

concentrações de adsorbato o modelo prediz uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir. (SANTOS, 2008; PINTO, 2010). O modelo de Sips é expresso pela Equação 13.

$$Q_e = \frac{Q_{m\acute{a}x} \cdot k_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + k_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad \text{Equação 13}$$

Onde Q_e e C_e têm os mesmos significados que nas isotermas anteriores, $Q_{m\acute{a}x}$ corresponde à máxima capacidade de adsorção (mg/g) teórica para formação de uma monocamada como no modelo de Langmuir; k_{LF} é a constante de equilíbrio de Sips (L/mg) que está relacionada com a energia de adsorção e assemelha-se ao parâmetro K_L do modelo de Langmuir, e m_{LF} é a constante do modelo. (SHINZATO et al., 2009).

Conforme Santos (2008), a equação que descreve o modelo de Sips pode ser também linearizada aplicando-se o logaritmo neperiano na equação (13), resultando em uma equação semelhante à de Freundlich, podendo construir a relação $\ln(Q_e)$ versus $\ln(C_e)$. Apesar desta equação não permitir o cálculo de alguns parâmetros, com os dados obtidos da linearização, é possível observar o comportamento do modelo na descrição dos dados na forma linear. A linearização da Equação 13 fornece a Equação 14.

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_{m\acute{a}x} - Q_e)k_{LF} + m_{LF} \cdot \ln(C_e) \quad \text{Equação 14}$$

4.6.2.4 Isotermas de Adsorção para Misturas

Chiang et al. (1996) descrevem que quando dois ou mais adsorbatos estão presentes em um único sistema podendo ocupar a mesma superfície do adsorbente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de adsorbato existentes na fase fluida devem ser consideradas. A obtenção de dados experimentais mesmo para sistemas multicomponentes mais simples é uma etapa limitante na obtenção das isotermas. Desta forma, as informações necessárias sobre

o equilíbrio são, na grande maioria dos casos, conseguidas a partir de isotermas monocomponentes.

No entanto, Carvalho (2011) salienta que não há um modelo com aplicabilidade universal para a adsorção de misturas de componentes, devido à considerável complexidade real destes sistemas. O modelo estendido de Sips tem sido usado para misturas binárias, sendo que a sua aplicação tem mostrado consistência termodinâmica apenas nos casos em que os valores das capacidades de adsorção máximas dos componentes são iguais.

4.6.3 Análise de regressão aplicada à adsorção

A análise de regressão é uma ferramenta estatística que investiga a relação entre variáveis através de um modelo matemático, podendo ser utilizada na forma linear ou não linear. Nos processos de adsorção, a análise de regressão é utilizada tanto nos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem e difusão como nos modelos de isotermas. (NASCIMENTO et. al, 2014).

Embora a literatura apresente discussões sobre o uso de modelos lineares no que se refere às possíveis alterações de erros estruturais, a regressão linear é mais comumente utilizada para ajustar um modelo para um conjunto de dados experimentais.

Nos modelos lineares, estimam-se os parâmetros através de um sistema de equações lineares com relação aos coeficientes de regressão desconhecidos. O R-quadrado e o erro padrão são muito utilizados para avaliar o ajustamento do modelo. O coeficiente de determinação (R-quadrado ou R^2) ou coeficiente de regressão é a proporção da variação explicada pela variável regressora. No entanto, nem sempre um valor de R próximo da unidade é garantia de uma boa correlação e um bom ajuste do modelo. O método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é a análise de variância (ANOVA) da regressão. (NASCIMENTO et. al, 2014; SANTOS, 2008).

4.7 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS

Uma grande questão ambiental da atualidade refere-se à contaminação dos recursos hídricos por hidrocarbonetos. Os constituintes da gasolina benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) são frequentemente encontrados em solos e águas subterrâneas devido aos vazamentos provocados por rachaduras e corrosão dos tanques de armazenamento dos postos de combustíveis. (KIELING et al., 2010).

O reconhecimento do potencial poluidor dos tanques de armazenamento subterrâneo levou a elaboração da Resolução CONAMA N° 273/2000, normatizando que a instalação e a operação de postos revendedores de combustíveis dependerão de licenciamento prévio do órgão ambiental. Além disso, também determina que em caso de acidentes ou vazamentos, que apresentem situações de perigo ao meio ambiente ou às pessoas, bem como na ocorrência de passivos ambientais, os responsáveis pelo estabelecimento, equipamentos, sistemas e os fornecedores de combustíveis que abastecem ou abasteceram a unidade, responderão pela adoção de medidas para controle da situação emergencial e para o saneamento das áreas impactadas.

Quanto às águas subterrâneas, foi criada a Resolução CONAMA N° 396/2008, que dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, prevenção e controle da poluição. Esta resolução apresenta uma lista de parâmetros com seus respectivos valores máximos permitidos (VMP) para cada um dos usos considerados como preponderantes, que são: consumo, dessedentação de animais, irrigação e recreação. Entende-se como VMP o limite máximo permitido de um dado parâmetro, específico para cada uso da água subterrânea.

Já a Resolução CONAMA N° 357/2005 dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de águas superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. São classificados corpos de água doce, águas salinas e águas salobras, sendo que os corpos de água doce são classificados em classe especial, classe 1, 2, 3 e 4.

Esta Resolução CONAMA n° 357/05 foi alterada parcialmente pela Resolução CONAMA n° 430/2011, que inclui padrões para BTEX. Para esta resolução 430/2011, os padrões de lançamento em recursos hídricos referente aos parâmetros benzeno,

Etilbenzeno, Tolueno e Xileno, são respectivamente: 1,2 mg/L, 0,84 mg/L, 1,2 mg/L e 1,6 mg/L.

No que se refere à potabilidade da água, a Portaria do Ministério da Saúde nº 2914/2011 regulamenta concentração máxima permitida de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno igual a 5 µg/L, 170 µg/L, 200 µg/L e 300 µg/L, respectivamente (BRASIL, 2004).

Em relação à contaminação por BTEX, é importante destacar que a Resolução CONAMA nº 420/2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Neste sentido, a resolução apresenta valores para as concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea. Para água subterrânea, os valores orientadores para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno são os mesmos preconizados pela Portaria MS nº 2914/2011.

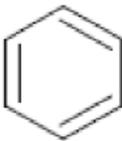
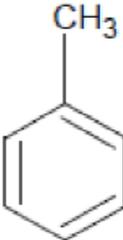
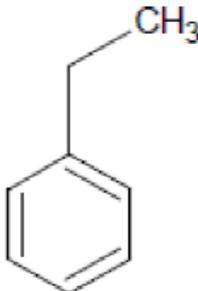
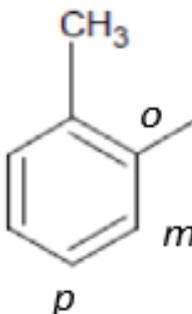
4.7.1 Características dos Hidrocarbonetos

Patnaik (1999) e Goes (1997) descrevem os hidrocarbonetos como uma importante classe de compostos orgânicos que contém diversos tipos de moléculas formadas de átomos de hidrogênio e carbono. Estes compostos, conforme Patnaik (1999), ocorrem em produtos de petróleo, óleos e graxas, gases naturais, hulha e alcatrão de hulha, e em gases no interior do solo.

Patnaik (1999) classifica em 3 categorias: compostos alifáticos de cadeia aberta (Ex. metano, etano, propano, etileno, buteno, etc); compostos cíclicos e alicíclicos (Ex. ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, etc) e aromáticos (Ex. Benzeno, tolueno, xileno, etc). Em relação às características, o autor destaca ainda que a toxicidade para humanos e animais, e reatividade dos compostos alifáticos e alicíclicos são muito baixas, tanto os gases gerados como em água; ao contrário dos compostos aromáticos os quais são muito agressivos para saúde humana e do meio ambiente.

Os hidrocarbonetos de petróleo são poluentes hidrofóbicos e menos densos que a água, formando uma massa que flutua sobre a parte superior do lençol freático, que pode ser denominada como fase livre. A gasolina se dissolve parcialmente quando em contato com a água subterrânea, sendo que os hidrocarbonetos monoaromáticos, os chamados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água e por este motivo são os primeiros a atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1992). Os hidrocarbonetos totais de petróleo - TPH [termo usado para descrever uma grande família de várias centenas de compostos químicos originados do refino do petróleo cru (PATNAIK, 1999)] podem ser divididos em TPH DRO, que indicam hidrocarbonetos na faixa do diesel (extraíveis, com 9 a 28 carbonos) e TPH GRO, que indicam hidrocarbonetos na faixa da gasolina (voláteis, com 2 a 9 carbonos). Na Tabela 5 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas desses componentes.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas dos BTEX.

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
Fórmula Estrutural				
Massa Molar	78,11g/mol	92,14g/mol	106,16g/mol	106,17g/mol
Temp. de Ignição	555°C	535°C	430°C	540°C
Solubilidade em Água	1,8g/L(20°C)	0,52g/L(20°C)	0,2g/L (20°C)	0,2g/L (25°C)
Ponto de Fusão	5,5°C	-95°C	-95°C	13,3°C
Densidade (20°C)	0,88g/cm ³	0,87g/cm ³	0,87g/cm ³	0,86g/cm ³
Ponto de Ebulição (ao nível do mar)	80, 1°C	110,6°C	136°C	138,4°C
Pressão de Vapor (20° C)	101 hPa	29 hPa	9,5 hPa	8,7 hPa
Limite de explosão	1,4-8% (v)	1,2-8% (v)	1,0-7,8% (v)	1,1-7% (v)
Ponto de Inflamação	-11°C	4°C	15°C	27,2°C

Fonte: MERCK, 2011.

Os hidrocarbonetos aromáticos são tóxicos e possuem maior mobilidade em sistemas solo-água, migrando mais rapidamente através das águas devido ao seu menor coeficiente de partição. Dentre estes compostos, o benzeno é o mais crítico. Em virtude de sua toxicidade, é de alto risco à saúde humana, sendo carcinogênico e mutagênico. Além do benzeno, tolueno e xileno também causam sérios danos à saúde tais como: distúrbios no modo de falar, na visão, na audição, no controle dos músculos e outros. (TIBURTIUS; ZAMORA, 2004).

4.7.2 Remoção de Hidrocarbonetos

Mariano et al. (2007) e Teixeira (2007) citam que existem inúmeras pesquisas com foco em estudos de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, objetivando a recuperação da qualidade dos solos e das águas subterrâneas destes locais aos níveis originais com a eliminação de fontes dos riscos toxicológicos.

No entanto, a implantação de um sistema de remediação de uma área deve ser projetada e executada de forma cuidadosa conforme será visto na sequência deste trabalho. Caetano et al. (2010) identificou e avaliou os aspectos e impactos ambientais associados a todo o processo de remediação utilizando método “*pump and treat*” e adsorção utilizando carvão ativado de uma área de posto de combustíveis contaminados por hidrocarbonetos. O resultado mostrou a existência de 99 aspectos e 149 impactos ambientais associados à atividade, sendo que destes 25 foram considerados significativos. Dentre os aspectos significativos destacam-se: incêndio e explosão, derramamento de óleo lubrificante, emissão de gases, geração de resíduos (carvão ativado e bailers).

Em função de problemas associados à remediação de áreas contaminadas por petróleo e o reconhecimento (da indústria, governo e sociedade) do perigo potencial à saúde humana e ao meio ambiente da mistura química complexa formada por TPH, BTEX, PCB's, PAH's, metais pesados e pesticidas, Khan et al. (2004) apresentam a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de remediação exequíveis, rápidas e aplicáveis às diversas variáveis de uma área contaminada por hidrocarbonetos.

De acordo com as condições da área a ser remediada, faz-se necessária a implantação de uma associação de procedimentos de forma a tornar a remediação

efetiva. Comumente utiliza-se uma combinação de tecnologias de tratamento considerando aspectos biológicos, físicos e químicos. (KHAN et al., 2004; TEIXEIRA, 2007).

A aplicação destes processos na remediação de solos e água subterrânea pode ser realizada através de tecnologias “in situ” (tratamento no próprio local da contaminação) e “ex situ” (remoção e tratamento em local separado). Como tecnologias “in situ” têm-se: Atenuação natural monitorada; Biorremediação de solos e água subterrânea; Extração de vapor; Injeção de ar na zona saturada (“Ar Sparging”); Bioventilação; Tratamento térmico (injeção de vapor, aquecimento por resistência elétrica, rádio frequência ou condução térmica); Oxidação química (Fenton, peróxido de cálcio, permanganatos, persulfatos, ozônio); Fitorremediação; Contenção; Barreiras reativas. Para as tecnologias “ex situ” citam-se: Remoção e redistribuição de solos; Biorremediação de solos e água subterrânea; Bombeamento e tratamento (“Pump and Treat”); Tratamento térmico; Oxidação química (Fenton, peróxido de cálcio, permanganatos, persulfatos, ozônio); Extração por solvente; Fitorremediação; Adsorção; Sistema de recuperação de fase livre; “Air Stripping”. (CAETANO, 2014).

4.7.3 Adsorção de Hidrocarbonetos

Dentre os processos de separação utilizados na remoção de BTEX, a adsorção tem despertado bastante interesse por ser um processo eficaz para tratamento de efluentes orgânicos de composição variada. Neste caso, carvões ativados e materiais com estruturas porosas se destacam a partir dos aspectos de estrutura química e distribuição de poros. (JIMENEZ et al., 2004).

Conforme Fernandes (2008), a capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua área superficial específica, presença, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície. Nunes (2009) destaca que o comportamento do adsorbato é determinado por fatores como polaridade, hidrofobicidade, tamanho e envergadura da molécula, solubilidade no meio fluido, acidez ou basicidade determinada pela natureza do grupo

funcional presente. Para Rocha et al. (2012) a adsorção depende, principalmente das propriedades do adsorbato e da estrutura química da superfície do adsorvente.

O carvão ativado é o material mais comum utilizado como adsorvente na remoção de BTEX. No entanto, Daifullah e Girgis (2003) destacam o elevado custo deste adsorvente na sua etapa de regeneração. Outros materiais como as argilas montmorilonitas, esmectitas e bentonitas, também já foram estudados. No entanto, por serem materiais hidrofílicos, precisam ser modificadas quimicamente com surfactantes para uma maior adsorção dos compostos orgânicos (CARVALHO et al., 2012; NOURMORADI et al., 2012). Outros adsorventes como: diatomita (AIVALIOTI et al., 2010; COSTA et al., 2012), lignite (AIVALIOTI et al., 2012), vermiculita expandida hidrofóbica (NOGUEIRA, 2006), sementes de Moringa oleífera (ALMEIDA, 2010), turfa e serragem de madeira de angico (COSTA et al., 2012), sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana (SANTOS et al., 2006), zeólita (VIDAL et al., 2012; SEIFI et al., 2011), resina polimérica (VIGNOLA, 2011), lama vermelha (SOUZA, 2013) também já foram estudados como adsorventes de BTEX.

Em relação ao uso de cinza de casca de arroz na adsorção de hidrocarbonetos destaca-se que Caetano (2014) desenvolveu um equipamento compacto para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por BTEX e TPH em postos de combustíveis. A última operação deste equipamento é composta por um filtro de adsorção composto por uma mistura de cinza de casca de arroz e carvão ativado. Para o sistema, foram obtidas eficiências de tratamento variando de 96,7% até 99,9% para BTEX e TPH. O filtro de adsorção alternativo composto pela mistura de adsorventes apresentou-se altamente eficiente para polimento do tratamento, principalmente em relação à remoção de TPH em substituição aos sistemas convencionais que utilizam apenas carvão ativado. O autor coloca que filtros compostos apenas com cinza de casca de arroz não foram viáveis devido a problemas de colmatação do adsorvente. Isto foi associado à granulometria mais fina da cinza.

Em paralelo ao estudo de Caetano (2014), Schneider (2012) avaliou a solidificação/estabilização de BTEX contidos na mistura de adsorvente (CCA + CA) em matriz de cimento Portland, onde a argamassa com 30% da mistura de adsorvente confirmou a estabilização dos contaminantes na matriz.

Já Berwanger Filho (2014) avaliou a eficiência de remoção de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) de um efluente petroquímico, através da utilização de cinza de

casca de arroz, como material adsorvente, por um sistema de filtração com pressão positiva. O autor coloca que a CCA apresenta-se como um bom adsorvente para remoção de BTEX em efluente petroquímico com baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$) destes contaminantes, chegando a resultados de eficiência superiores a 98%. No entanto, não foi possível verificar uma tendência nos resultados de eficiência provavelmente em função da faixa de concentração de BTEX contida no efluente ($\mu\text{g/L}$), das perdas por volatilização, pelo empacotamento das cinzas na coluna do sistema de tratamento e por se tratar de um efluente real.

Considerando os estudos que utilizam cinza de casca de arroz natural para remoção de BTEX, observa-se que, embora autores tenham atingidos resultados satisfatórios, não são apresentados estudos de cinética e isotermas de adsorção para este adsorvente. Além disto, são relatadas características limitantes do uso da cinza de casca de arroz em aplicações reais.

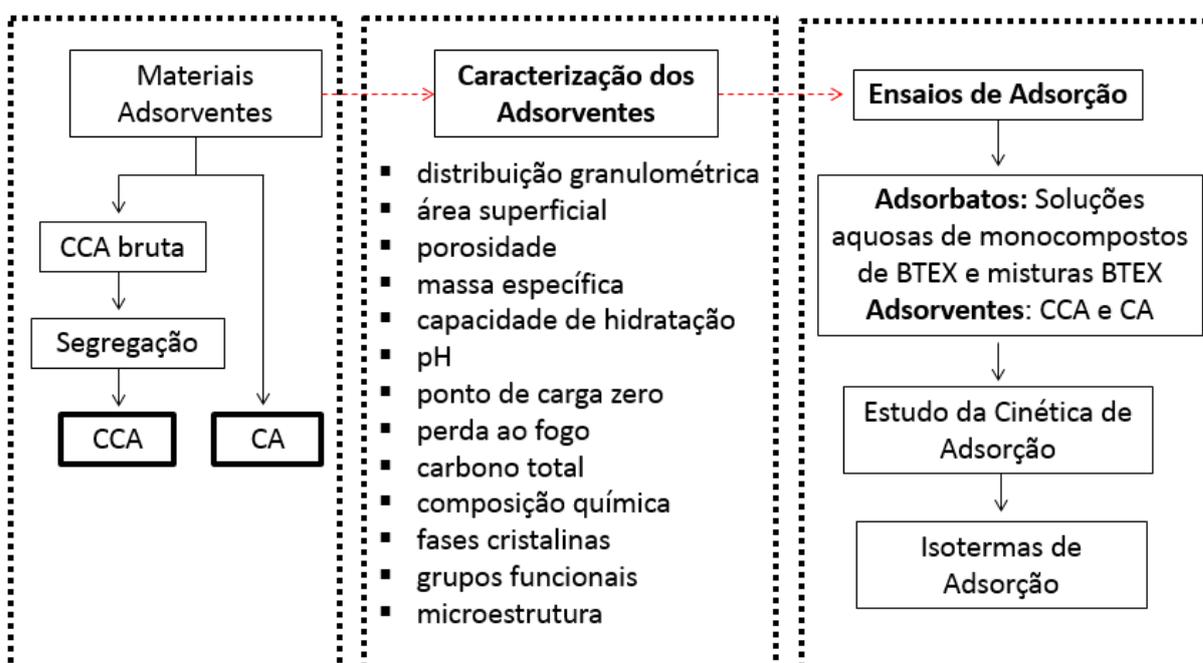
Desta forma, torna-se relevante estudar as características da cinza de casca de arroz comparando com o carvão ativado, por este ser amplamente utilizado em sistemas de adsorção. Salienta-se também a importância do estudo da cinética de adsorção da cinza de casca de arroz para sistemas monocompostos de cada hidrocarboneto (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), bem como para a mistura destes compostos.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para avaliar o potencial de uso da cinza de casca de arroz e carvão ativado na remoção de BTEX (benzeno; tolueno; etilbenzeno e xileno).

Na Figura 5 é apresentado um fluxograma das etapas desenvolvidas na metodologia deste trabalho que foi realizada em duas etapas: a caracterização dos materiais adsorventes e os ensaios de adsorção.

Figura 5 – Etapas da Metodologia.



Fonte: elaborada pela autora.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A cinza de casca de arroz é resultante do processo de combustão para caldeira de uma empresa gaúcha que utiliza casca de arroz como combustível. Neste sistema contínuo a casca de arroz é alimentada automaticamente, modulada de acordo com a pressão de vapor da caldeira. O material atravessa por meio de uma grelha deslizante a fornalha que está a 900°C durante 9 minutos. A velocidade da grelha

altera conforme a quantidade de casca que está sendo alimentada, bem como a vazão de ar que entra no sistema.

O carvão ativado utilizado é proveniente da empresa Brascarbo Agroindustrial Ltda., derivado da casca de coco. Algumas propriedades foram disponibilizadas pelo fabricante e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades do Carvão Ativado

Análises	Carvão ativado granulado (lote 51)
Número de lodo (mg/g)	1222,35
Umidade ao embalar (%)	3,91
Cinzas totais (%)	1,84
Densidade aparente (g/cm ³)	0,44
Retido #6 Mesh (%)	1,05
Passante #10 Mesh (%)	2,13

Fonte: Brascarbo Agroindustrial (2009).

Os adsorventes CCA e CA utilizados neste trabalho foram lavados com água deionizada para retirada dos finos e depois secos em estufa, a 105°C por um período de 24 horas antes de todas as análises realizadas. Na Figura 6 são apresentados os adsorventes.

Figura 6 – Adsorventes CCA e CA.



Fonte: elaborada pela autora.

5.1.1 Segregação da Cinza de Casca de Arroz

A amostra de cinza de casca de arroz bruta foi segregada por agitador de peneiras (Máquina vibratória e tamises quadradas para análises granulométricas; marca Telastem Peneiras para Análise Ltda.) durante 5 minutos, utilizando apenas malha de peneira de 1,2mm para retirar a fração mais grosseira, no Laboratório de Materiais de Construção, da UNISINOS. Empregou-se nos estudos somente a fração passante da cinza de casca de arroz.

5.1.2 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica (DG) da CCA e do CA foi determinada pelo método de peneiramento a seco, utilizando peneiras com abertura variando de 3,35 a 0,53 mm. Utilizou-se o agitador de peneiras pequeno tipo magnético, marca Bertel Ltda, localizado no Laboratório de Materiais de Construção, da UNISINOS.

5.1.3 Área Superficial

A determinação de área superficial foi realizada pelo método BET usando equipamento Quantachrome Nova Station A, instalado no Laboratório de Siderurgia (LaSid) na UFRGS. Este método utiliza a medição da adsorção de nitrogênio por toda a superfície do material. O gás N₂ utilizado nesta análise é não polar, formando somente uma monocamada de N₂.

Os volumes de micro (V_{mi}) e mesoporos (V_{mes}) nos adsorventes foram determinados através do volume adsorvido (V_{ads}) em $\frac{p}{p_0} = 0,10$ e $0,95$, conforme as Equações 15 e 16. (GOMES et al., 2006)

$$V_{mi} = V_{ads} \left(\frac{p}{p_0} = 0,1 \right)$$

Equação 15

$$V_{mes} = V_{ads} \left(\frac{p}{p_0} = 0,95 \right) - V_{ads} \left(\frac{p}{p_0} = 0,1 \right) \quad \text{Equação 16}$$

A determinação de área superficial foi realizada pelo método BET usando equipamento Quantachrome Nova Station A, instalado no Laboratório de Siderurgia (LaSid) na UFRGS. Este método utiliza a medição da adsorção de nitrogênio por toda a superfície do material. O gás N₂ utilizado nesta análise é não polar, formando somente uma monocamada de N₂.

5.1.4 Porosidade

A porosidade dos adsorventes foi realizada através da técnica de porosimetria de mercúrio, realizada no equipamento Poromaster da marca Quantachrome, com tempo de ensaio de 30 minutos, no Laboratório de Materiais de Construção, da UNISINOS.

Além disto, fez-se o cálculo da porosidade da partícula do adsorvente (ϵ_p) utilizando-se os resultados de densidade aparente e real, como mostra a Equação 17.

$$\epsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad \text{Equação 17}$$

5.1.5 Massa Específica Aparente e Real

A massa específica aparente dos adsorventes, que inclui a porosidade e os espaços vazios entre os mesmos, foi determinada pela medida da massa de material contida num recipiente de volume conhecido. A massa específica real dos adsorventes, que considera o real volume que os mesmos ocupam, foi realizada em equipamento picnômetro a hélio Micromeritics, Accupyc II 1340, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais da Unisinos.

5.1.6 Capacidade de Hidratação

Para avaliação da capacidade de hidratação dos adsorventes uma amostra de 0,5g do adsorvente foi colocada em proveta de 10 mL, em seguida o volume da proveta foi completado com água deionizada. A suspensão foi mantida em repouso e o volume de expansão dos materiais em água foi medido, em mililitros, após 5, 240 e 1440 minutos. Souza (2013) destaca que a realização desse teste é necessária, pois alguns adsorventes quando em contato com adsorbatos sofrem expansão, isto é, aumentam de volume, podendo acarretar fissuras e até mesmo rompimento de leitos ou de barreiras de contenção quando utilizados nestas aplicações.

Valenzuela-Díaz (1994) propôs critérios para classificação de inchamento ou expansibilidade de adsorventes utilizados por Souza (2013). As faixas relativas ao comportamento estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Faixas de valores para o teste de expansão.

Inchamento	Não-inchamento	Baixo	Médio	Alto
Faixa	≤ 2mL/g	3 a 5 mL/g	6 a 8 mL/g	> 8 mL/g

Fonte: VALENZUELA-DÍAZ (1994) apud SOUZA (2013).

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Análises Ambientais da UNISINOS.

5.1.7 Determinação do pH

O pH dos adsorventes foi determinado a partir de uma solução de 1% (m/m) de cada amostra em água destilada. A suspensão foi aquecida a aproximadamente 90°C e agitada por 20 minutos. Após esfriar, mediu-se o pH. (NG et al., 2002).

Os ensaios de pH foram realizados no Laboratório de Química da UNISINOS.

5.1.8 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos”, e foi descrita por Regalbutto e Robles (2004). O procedimento consistiu em fazer a mistura de 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6,7, 8, 9, 10, 11 e 12) e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa onde o pH final se mantém constante independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

Os ensaios de PCZ foram realizados no Laboratório de Análises Ambientais da UNISINOS.

5.1.9 Perda ao Fogo

A análise de Perda ao Fogo (PF) quantifica o material orgânico existente na amostra. A determinação de perda ao fogo foi realizada de acordo com CEMP 120 (ABIFA, 2003), que consiste em colocar 1g do material, previamente seco em estufa (105°C), em forno mufla a 950°C até atingir massa constante. A diferença da massa inicial e final é o resultado da análise. Esta análise foi realizada no Laboratório de Metalurgia Física na UNISINOS.

5.1.10 Carbono Total

O analisador de carbono é utilizado para a quantificação do Carbono Total (CT) contido no material. As amostras foram analisadas através de método de combustão total, em analisador de carbono da marca Leco, modelo LECO SC-144DR, no Laboratório do itt Fóssil da UNISINOS.

5.1.11 Análise Elementar por FRX

A Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica empregada para determinação da constituição química de materiais. Um espectro de fluorescência de Raios-X permite detectar a presença de átomos que participam das moléculas, permitindo sua determinação qualitativa e/ou quantitativa. A análise elementar da composição química dos adsorventes foi realizada comparativamente em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia dispersiva, modelo EDX 720 HS, marca Shimadzu, instalado no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais - LCVMat na UNISINOS.

Primeiramente, fez-se uma análise elementar qualitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e para a amostra de CCA realizou-se uma análise quantitativa com padrão secundário de cinza de casca de arroz, cuja composição elementar foi quantificada por outras técnicas.

5.1.12 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu avaliar a morfologia e a forma das amostras. Esta análise foi realizada em equipamento modelo EVO MA15, fabricante Zeiss em alto vácuo, com detectores SE (elétrons secundários) e BSD (elétrons retroespalhados) para imageamento e EDS (análise química qualitativa), instalado no Laboratório do itt Fóssil da UNISINOS.

5.1.13 Determinação das Fases Cristalinas

A Difração de Raios-X determina composição mineralógica do material. Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Física da UFRGS, no difratômetro Siemens D5000 com as amostras em forma de pó orientadas aleatoriamente. Os difratogramas foram obtidos utilizando uma fonte de $\text{CuK}\alpha$, cujas medições foram de 5 a 140° Tetha, passo de 0,050 e tempo de 1s em cada passo. A identificação dos

picos obtidos no difratograma foi realizada com o *X'Pert High Score* e sua respectiva base de dados.

5.1.14 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constantes movimentos axiais e angulares e a radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. Durante o funcionamento do equipamento, a radiação infravermelha contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes. Um destes percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável. A passagem da radiação pela amostra submete-a a uma faixa larga de energias e a análise desta faixa dá origem ao espectro completo da amostra.

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um equipamento Spectrum 100 Perkin Elmer no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) na UFRGS. Espectros de FTIR foram obtidos através de registros de varreduras de 400 a 4000 cm^{-1} . A análise foi realizada utilizando-se o acessório ATR (Reflectância Total Atenuada) do equipamento, dispensando preparação prévia das amostras.

5.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados com soluções padrões preparadas com benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno. O uso de soluções padrões é importante para compreender o processo de adsorção destes hidrocarbonetos, visto que, na maioria das vezes, o efluente apresenta variabilidade nas suas características, impossibilitando o controle de variáveis importantes.

Os reagentes utilizados neste estudo foram de pureza analítica ou grau cromatográfico: Benzeno (Vetec, 99,5% de pureza); Tolueno (Vetec, 99,5% de

pureza); Etilbenzeno (Vetec, 98% de pureza); Xileno (Vetec, 98% de pureza); Metanol (Merck, PA).

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata e utilizando o método de batelada. Neles, todas as soluções, bem como as diluições necessárias, foram preparadas com água de Milli-Q a partir de uma solução estoque de cada hidrocarboneto em metanol. A determinação dos hidrocarbonetos foi realizada por cromatografia gasosa, no Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais (LCVMat) da UNISINOS.

5.2.1 Soluções e Curvas de Calibração

A solução padrão de cada analito (BTEX) foi preparada numa concentração inicial de 10.000 mg/L em metanol. A partir desta solução estoque foram preparadas, a partir da diluição em água de Milli-Q, as soluções para curva de calibração de cada analito e as demais soluções utilizadas nos experimentos de adsorção (solução de cada analito e solução da mistura de todos os analitos). O preparo de todas as soluções foi realizado em sala climatizada, à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

As curvas de calibração para cada analito foram preparadas a partir da diluição da solução estoque com concentrações variando de 0,1 mg/L até 20 mg/L. As Figuras 7, 8, 9 e 10 representam as curvas de calibração obtidas para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente.

Figura 7 – Curva de calibração do Benzeno. Figura 8 – Curva de calibração do Tolueno.

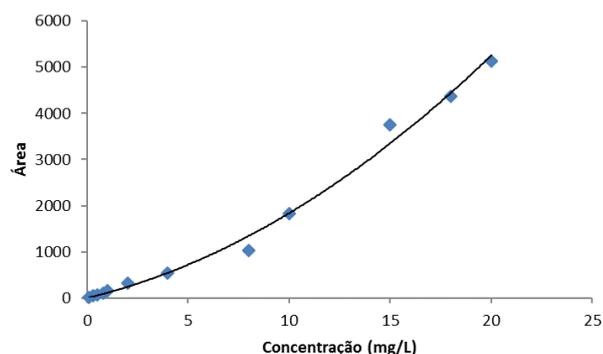
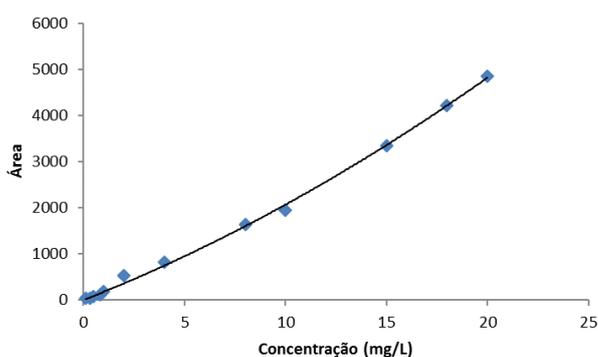


Figura 9 – Curva de calibração do Etilbenzeno.

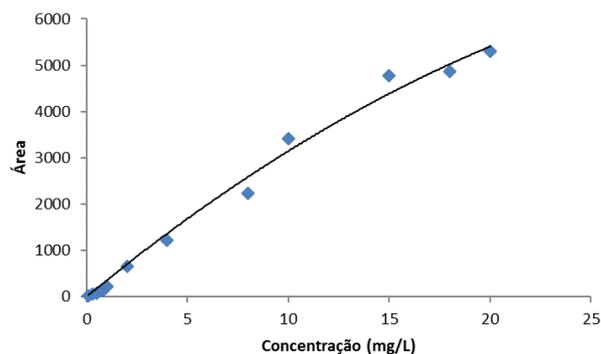
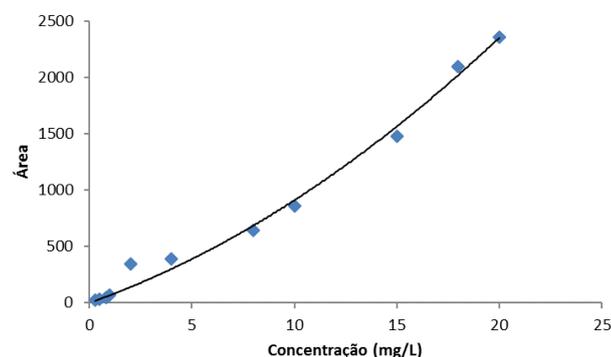


Figura 10 – Curva de calibração do Xileno.



Fonte: elaboradas pela autora.

Na Tabela 8 são apresentadas as equações e seus respectivos coeficientes de correlação das curvas obtidas para os compostos, sendo o ajuste à equação polinomial o que apresentou o maior coeficiente de correlação conforme proposto por Almeida (2004).

Tabela 8 – Equações das curvas de calibração para cada composto.

Composto	Equação	Coefficiente de correlação (R ²)
Benzeno	$y = 3,4367x^2 + 172,22x$	R ² = 0,9984
Tolueno	$y = 7,885x^2 + 104,81x$	R ² = 0,9925
Etilbenzeno	$y = -4,4279x^2 + 358,65x$	R ² = 0,9905
Xileno	$y = 2,6667x^2 + 64,443x$	R ² = 0,9905

y = Área do pico , x = concentração do adsorbato (mg/L)

Fonte: elaborada pela autora.

5.2.2 Cinética de Adsorção

Testes de cinética de adsorção são realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, conhecido como equilíbrio de adsorção.

O estudo da cinética de adsorção foi conduzido em sistema estático agitando-se 200 mL de solução orgânica e com uma dosagem de adsorvente a 170 rpm, à

temperatura ambiente (20 ± 2 °C). Conforme Barros (2001), a agitação faz com que a espessura da camada limite diminua, aumentando assim o coeficiente de transferência de massa.

A Figura 11 apresenta o sistema utilizado neste trabalho para os estudos dos monocomponentes e da mistura BTEX. (LUZ, 2009; VIGNOLA, 2011).

Figura 11 - Sistema utilizado para realização dos ensaios de adsorção.



Fonte: autora.

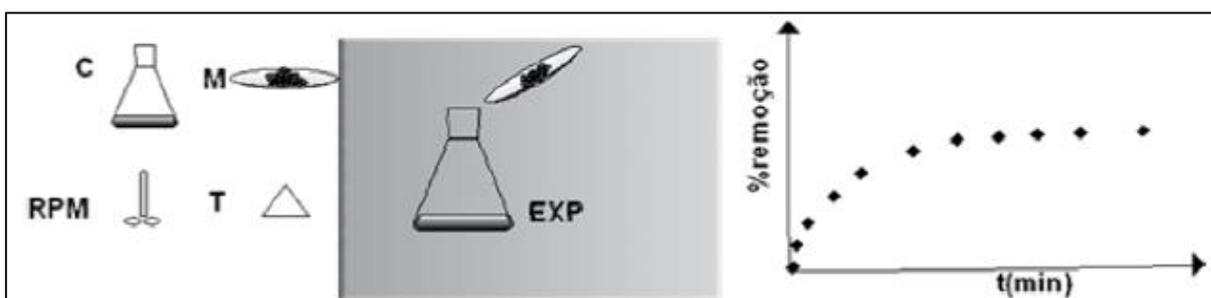
No estudo da cinética de adsorção foram avaliadas as seguintes variáveis: tempo de contato adsorvente-adsorbato; concentração inicial do adsorbato e dosagem do adsorvente. É importante salientar que a variável pH não foi ajustada, visto que o pH não é uma variável que afeta consideravelmente a adsorção de hidrocarbonetos que são moléculas apolares. (STOFELA, 2014). Considerou-se apenas o pH inicial de cada solução preparada e pH final no tempo de equilíbrio. Além disto, em todos os ensaios a concentração do adsorbato foi controlada do início ao final do experimento, para verificar possíveis perdas.

5.2.2.1 *Influência do Tempo de Contato*

Para avaliar a influência do tempo de contato, alíquotas de 1mL foram retiradas da solução nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 120 e 240 minutos. Conforme Souza (2013), a retirada do volume durante os experimentos não pode ultrapassar 8% do

volume total, para que não haja influência da concentração da solução pela redução do volume. As alíquotas foram filtradas e o filtrado submetido à análise de cromatografia gasosa. A Figura 12 ilustra, que para um sistema sob agitação, com temperatura constante e com uma dada concentração inicial, pode-se obter o tempo de equilíbrio e o percentual de remoção.

Figura 12 – Tempo de equilíbrio e Percentual de remoção.



Fonte: adaptada de NASCIMENTO et al., 2014.

Para os sistemas monocompostos, a concentração do composto orgânico (q) em cada instante de tempo foi calculada pela Equação 18, enquanto a porcentagem de remoção ($\%Rem$) foi calculada pela Equação 19.

$$q = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad \text{Equação 18}$$

Onde q é a massa adsorvida do composto orgânico (mg/g), C_0 e C_t são as concentrações inicial e no instante t , em minutos, do composto orgânico (mg/L), respectivamente. V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente CCA ou CA (g).

$$\%Rem = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 19}$$

Onde C_e é a concentração do composto orgânico no tempo de equilíbrio (mg/L) e C_0 é a concentração inicial da solução (mg/L).

Para a Mistura de BTEX, a concentração de cada composto orgânico (q) em cada instante de tempo foi calculada pela Equação 18. No entanto, a percentagem de remoção total ($\%Rem_t$) foi calculada pela Equação 20.

$$\%Rem = \frac{\sum(C_0 - C_e)}{\sum C_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 20}$$

5.2.2.2 Influência da Concentração Inicial

Segundo Barros (2001), a velocidade de adsorção é proporcional à concentração inicial, uma vez que esta modifica o coeficiente de difusão. Para avaliar a influência da concentração inicial do adsorbato, foram preparadas soluções com cada adsorbato puro nas concentrações iniciais de 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L e 20 mg/L. Posteriormente estas mesmas concentrações iniciais de cada composto foram adicionadas para compor a mistura BTEX. Estes valores de concentrações iniciais foram escolhidos por ser a adsorção a etapa final do processo de tratamento que tem por objetivo remover a fração residual solubilizada destes compostos em água.

5.2.2.3 Influência da Dosagem

Para avaliar a influência da dosagem do adsorvente, foram realizados ensaios com cinza de casca de arroz e carvão ativado nas dosagens de 10g/L e 20g/L. Estas dosagens foram utilizadas em outros estudos de remoção de BTEX com outros tipos de adsorventes.

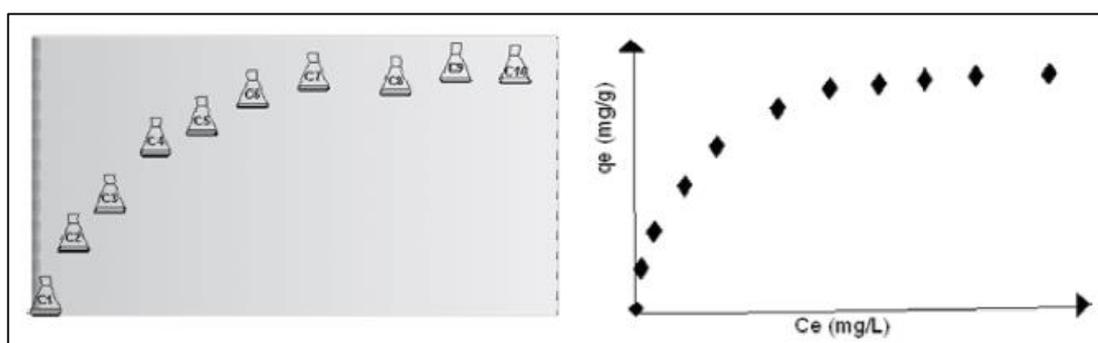
5.2.2.4 Ajustes aos Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula, apresentados no item 4.6.1 deste trabalho, foram ajustados aos dados experimentais para os monocompostos e para mistura BTEX.

5.2.3 Isotermas de Adsorção

Considerando os resultados do estudo cinético, foram realizados os experimentos para obtenção das isotermas para cada composto e para mistura BTEX. Nos ensaios foram colocados em contato 200 mL da solução aquosa contendo o composto orgânico, nas concentrações de 1, 3, 5, 10, 15 e 20 mg/L com 2g do adsorvente. A solução aquosa foi submetida à agitação constante de 170 rpm durante 2 horas, tempo suficiente para o equilíbrio, à temperatura de 20 ± 2 °C. Na Figura 13, observa-se que a isoterma relaciona concentração do adsorbato na fase líquida e na fase sólida variando-se a concentração inicial de soluto.

Figura 13 – Tempo de equilíbrio e percentual de remoção.



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Ao final da adsorção, uma alíquota de 1 mL da solução foi filtrada e a concentração da solução residual foi determinada por cromatografia gasosa.

A quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio q (mg/g), em cada Erlenmeyer, foi calculada pela Equação 18, apresentada anteriormente, através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

5.2.4.1 *Isotermas para Sistema Monocomposto*

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips apresentados no item 4.6.2 foram ajustados aos resultados experimentais para os sistemas com monocomposto.

5.2.4.2 *Isotermas para Mistura*

As soluções de compostos derivados de petróleo em sistemas reais contêm vários componentes. Neste sentido, o estudo de adsorção usando misturas de hidrocarbonetos torna-se fundamental. Considerando a complexidade dos ajustes das misturas aos modelos, compararam-se apenas as isotermas experimentais obtidas em monocompostos com as misturas BTEX.

5.2.4 Condições Cromatográficas

Neste estudo foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso (CG) com Detector de Ionização de Chama (FID), marca DANI, com Headspace Dinâmico Master DHS da mesma marca. Conforme Berwanger Filho (2014), o DHS dinâmico é um sistema de alta sensibilidade, se comparado a um HS estático, pois é cerca de cem vezes mais sensível, e as amostras são posicionadas individualmente em *vials*.

A coluna utilizada foi da marca DANI DN-WAX com as seguintes características: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 µm da espessura do filme, 40°C de limite inferior de temperatura e 250 °C de limite superior de temperatura.

O método utilizado para realização das análises foi uma adaptação da metodologia sugerida pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA, através do método nº 8260C. A modificação no método sugerido pela EPA foi necessária devido às condições da coluna utilizada e uma melhor qualidade do cromatograma.

Em todos os ensaios utilizaram-se *vials* com 5mL de solução de NaCl saturada, para aumentar a força iônica da solução, potencializando a distribuição dos

hidrocarbonetos na fase gasosa. Conforme Nogueira (2006), este efeito provoca a diminuição da solubilidade dos compostos orgânicos na fase aquosa enriquecendo a fase gasosa. A adição de um sal na fase aquosa altera o equilíbrio entre as fases, possibilitando que uma quantidade maior de analito se desloque para a fase gasosa.

As amostras foram injetadas automaticamente através de amostrador Headspace com temperatura do forno de 40°C, sem tempo de incubação e sem shaking, durante 11 minutos antes de ser injetada no CG.

As condições operacionais utilizadas no CG foram: Gás de arraste - Nitrogênio; taxa de fluxo – 0,7 mL/min durante 6 minutos, 2mL/min até o fluxo de 1mL/min; temperatura do injetor - 200°C; temperatura do detector FID - 280°C; Split ratio - 1:50; temperatura inicial de 40°C, isoterma de 1 min, 2°C/min até 70 °C e 50°C/min até 220°, para um volume injetado de amostra de 100 µL.

A identificação e quantificação das substâncias (BTEX), obtidas pelo DHS CG-FID, bem como o gerenciamento do DHS e do CG-FID, foram realizadas com o software para o sistema computacional Windows Clarity™ versão 4.0.04.987.

5.2.5 Ferramentas Estatísticas aplicadas aos experimentos

5.2.5.1 Influência das Variáveis do Processo

Os resultados obtidos experimentalmente foram tratados estatisticamente utilizando o software SPSS versão 22 para Windows. Em alguns casos, quando possível, foi realizado o teste ANOVA e teste de TUKEY de forma a verificar a variabilidade e significância dos resultados obtidos. A análise de variância testa a significância da diferença entre as médias dos grupos, baseando-se na relação da variabilidade das médias entre os grupos e da variabilidade das observações dentro dos grupos. Todas hipóteses foram testadas com um nível de confiança de 95%, ou seja, com uma probabilidade de erro de 5%.

5.2.5.2 *Ajustes aos Modelos Cinéticos e às Isotermas de Adsorção*

Os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção foram obtidos através de regressão linear. Os resultados foram gerados através de tabelas elaboradas em Microsoft Excel aplicando-se a ferramenta de regressão com um nível de confiança de 95%. As medidas de ajustamento do modelo de regressão foram: o coeficiente de determinação ou R-quadrado e o R-quadrado ajustado, que leva em consideração o número de graus de liberdade, erro padrão e o número de observações.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em cada etapa desenvolvida na elaboração deste trabalho. Serão apresentados os resultados da caracterização da cinza de casca de arroz e carvão ativado, bem como os estudos cinéticos e de equilíbrio para a remoção de BTEX.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

6.1.1 Segregação da Cinza de Casca de Arroz

O processo de segregação resultou na retirada de 3% de material indesejado como cascas de arroz incombustas e partículas fundidas da amostra de cinza de casca de arroz, conforme pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Segregação da CCA.



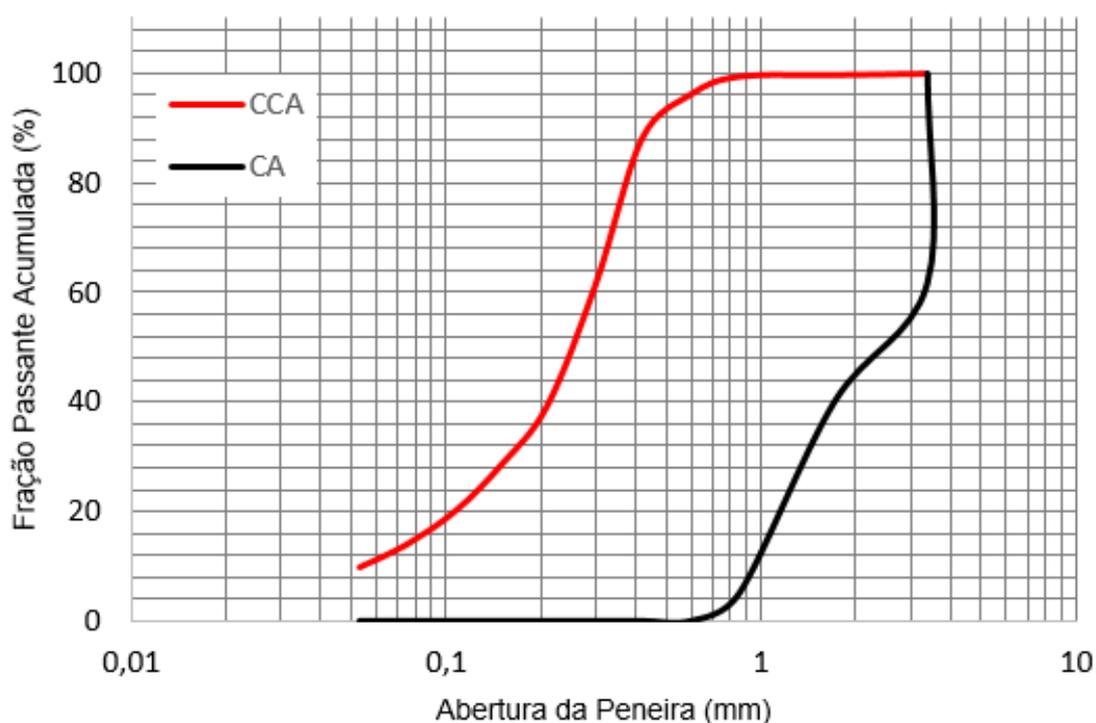
Fonte: autora.

Kieling (2009) utilizou esta mesma cinza de casca de arroz como adsorvente. A retirada desta fração contribuiu para uma maior homogeneidade granulométrica da amostra. Desta forma, esta fração foi retirada da amostra de CCA para os ensaios de adsorção desenvolvidos neste trabalho.

6.1.2 Distribuição Granulométrica

Na Figura 15 são apresentadas as distribuições granulométricas dos adsorventes.

Figura 15 – Distribuição Granulométrica dos Adsorventes.



Fonte: elaborado pela autora.

Observa-se que a cinza de casca de arroz apresenta-se mais fina em relação ao carvão ativado. O processo de adsorção depende da granulometria do adsorvente. Alguns estudos (Kieling et al., 2009; Niedersberg, 2012) relatam que adsorventes com granulometrias menores apresentam maior eficiência na remoção do contaminante.

Contudo, outras características dos adsorventes também interferem no processo de adsorção como porosidade e as possíveis interações entre adsorbato e adsorvente.

Esta menor granulometria da CCA pode ser favorável para o processo de adsorção. No entanto, conforme relatado por Caetano (2014) e Berwanger Filho (2014) esta baixa granulometria da cinza pode resultar em problemas de fluxo e de colmatação quando esta cinza foi utilizada em sistemas de filtração.

6.1.3 Área Superficial, Porosidade e Massa Específica

Os resultados de área superficial e volume dos poros estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Área Superficial e Volume dos poros.

	Área Superficial (m ² /g)	V _{microporos} (cm ³ /g)	V _{mesoporos} (cm ³ /g)
CCA	43,006	12,378	9,025
CA	573,462	185,014	34,083

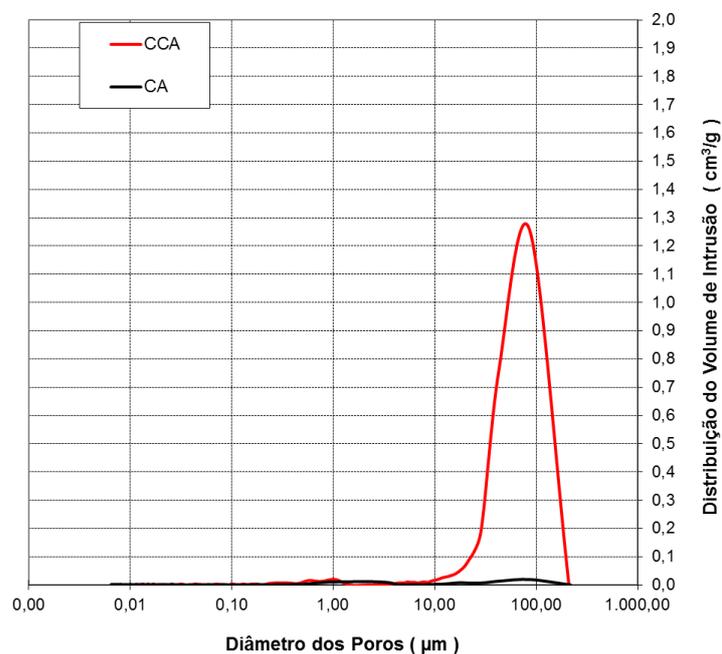
Fonte: elaborado pela autora.

O carvão ativado apresentou valores mais elevados para a área de superfície, bem como o volume dos microporos e mesoporos. Esta diferença ocorre uma vez que o carvão foi ativado para obtenção desta porosidade e a cinza de casca de arroz não sofreu nenhum processo que favorecesse o aumento da superfície.

Os valores de área superficial encontrados por outros autores para carvões ativados e cinzas de casca de arroz variam. Zago (2010) salienta que área superficial de carvões ativados é influenciada pelo método de ativação e pelo tipo de matéria-prima, e pode variar de 500 até 1500 m²/g. Já para cinza de casca de arroz, Silveira (1996) observou que existe uma tendência do crescimento da superfície específica com o aumento do tempo de moagem e a diminuição da temperatura de combustão na obtenção das cinzas.

Na Figura 16 são apresentados os resultados da distribuição de poros conforme a variação do volume de intrusão de mercúrio para os adsorventes.

Figura 16 – Porosidade dos Adsorventes.



Fonte: elaborado pela autora.

A técnica de intrusão de mercúrio é apropriada para determinação de macroporos. Neste sentido, apenas a cinza de casca de arroz apresentou um perfil de distribuição dos poros entre os diâmetros de 10 e 500 μm . Para o carvão ativado não se observou uma diferença no volume de mercúrio intrudido, indicando, conforme resultados anteriores uma maior distribuição de micro e mesoporos.

Os valores de massa específica real, massa específica aparente e porosidade estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Massa específica e Porosidade.

	Massa Específica Real (g/cm^3)	Massa Específica Aparente (g/cm^3)	Porosidade ε_p (%)
CCA	2,16	0,207	90,4
CA	2,08	0,425	79,6

Fonte: elaborado pela autora.

A massa específica real da cinza de casca de arroz teve valor médio de 2,16 g/cm³ e o carvão ativado foi de 2,08 g/cm³, sendo esta característica semelhante entre os adsorventes estudados. Para cinza de casca de arroz a literatura apresenta valores variados para a massa específica real, visto que esta característica está associada ao processo de combustão da casca de arroz. Della et al. (2001) obteve uma massa específica de 1,3 g/cm³. Já para o carvão ativado, a massa específica depende do material precursor, no caso deste obtido pela ativação de casca de coco. Zago (2010) em seu estudo obteve valores de 1,77 g/cm³ e 1,87 g/cm³ para carvões de casca de coco. Já o valor de massa específica aparente do carvão ativado (0,425 g/cm³) é superior ao valor determinado para cinza de casca de arroz (0,207 g/cm³), indicando que para um mesmo volume total que inclui os vazios entre as partículas, a massa de carvão é maior. Consequentemente, o somatório de porosidade com o volume de espaços vazios entre as partículas de cinza de casca de arroz foi superior ao do carvão ativado.

A análise simultânea de todos os dados obtidos sobre a porosidade dos adsorventes estudados indica a importância da realização de diferentes métodos que avaliem a ocorrência de micro, mesos e macroporos. Além disto, é importante destacar que o baixo grau de microporosidade de alguns materiais não limita sua aplicação como adsorvente, já que a adsorção ocorre em diferentes etapas.

6.1.4 Capacidade de Hidratação

Pelos testes de hidratação verificou-se que a cinza de casca de arroz e o carvão ativado não se expandiram em contato com a água em nenhum tempo de contato analisado (5, 240 e 1440 minutos). O experimento mostrou um volume de expansão na faixa inferior a 2 mL/g, representando uma não expansão ou não inchamento, conforme o critério de Valenzuela-Díaz (1994) apresentado na Tabela 5.

Conforme Zago (2010), quando a finalidade é a remoção de compostos orgânicos, o adsorvente com melhor desempenho é o hidrofóbico, pois em uma superfície não polar, onde haja água fracamente retida, esta é facilmente deslocada pelas espécies orgânicas.

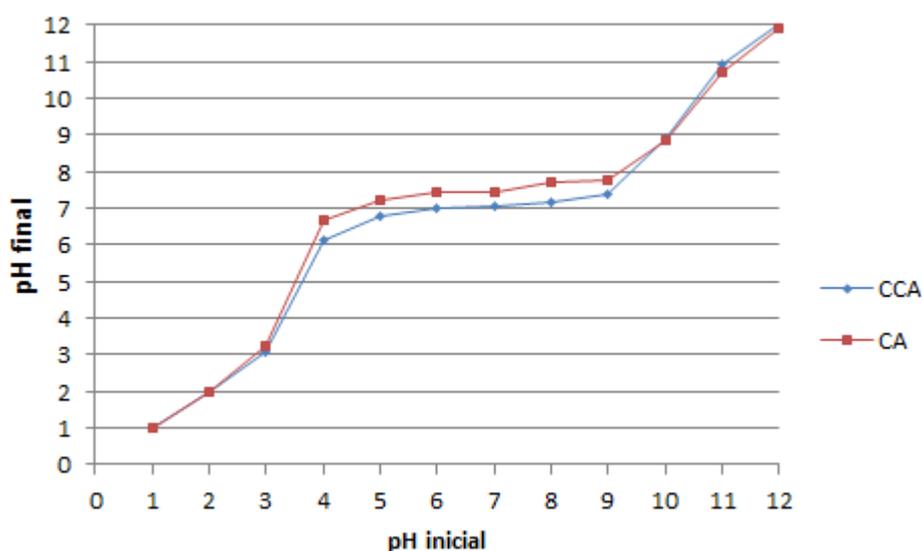
6.1.5 pH e Ponto de Carga Zero

O valor de pH para cinza de casca de arroz foi de 8,8 e para o carvão ativado foi de 9,3, ambas amostras apresentaram pH levemente alcalino. Lopes Ramon et al. (2009) destaca que na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas. As ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. Já as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão. Neste sentido, Claudino (2003) verificou nos seus estudos que o aumento da temperatura empregada torna os carvões gradativamente básicos, pois ocorre uma maior concentração de grupos que conferem caráter básico aos carvões.

O gráfico da Figura 17 apresenta a variação do pH inicial versus o pH final, obtido nos experimentos de determinação do ponto de carga zero (PCZ) da cinza casca de arroz e do carvão ativado.

Observa-se que a cinza de casca de arroz apresenta PCZ entre 6,7 e 7,4, enquanto que o carvão ativado apresentou PCZ entre 7,2 e 7,8. Quando a solução apresenta pH abaixo do PCZ, a superfície do adsorvente fica carregada positivamente, e negativamente quando o pH da solução é mais alto que o PCZ.

Figura 17 – Ponto de Carga Zero.



Fonte: elaborada pela autora.

Comparando com os valores de PCZ e seus valores de pH, observa-se que os valores de pH foram superiores aos valores de PCZ, confirmando o caráter básico dos adsorventes. Desta forma, em sistemas formados com CCA/Água e CA/Água, a tendência é que o sistema fique alcalino e as partículas negativamente carregadas. No entanto, Stofela (2014) destaca que o pH não é uma variável que afeta consideravelmente a adsorção de hidrocarbonetos. Em seus estudos utilizando argila como adsorvente, constatou que a adsorção do benzeno, tolueno e xileno foi satisfatória independente da carga da superfície (positiva, negativa ou neutra), determinada pelo PCZ. Isto ocorre porque os compostos BTX são moléculas apolares. Na ausência de cargas, a adsorção pode ocorrer por forças de van der Waals e efeito hidrofóbico.

6.1.6 Perda ao Fogo e Carbono Total

Os resultados obtidos para Perda ao Fogo e Carbono Total estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Perda ao Fogo e Carbono Total

	Perda ao Fogo (%)	Carbono Total (%)
CCA	14,3	11,8
CA	91,7	90,9

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores de perda ao fogo foram ligeiramente superiores aos valores de carbono total para os dois materiais, visto que na perda ao fogo todo material volátil é eliminado da amostra. Alguns autores (Santos, 2006; Tashima 2006; Tiboni, 2007) atribuem à perda ao fogo a quantidade de material carbonoso presente na amostra. No entanto, Calheiro (2011) salienta que na perda ao fogo quantificam-se carbono livre e dióxido de carbono proveniente dos hidratos e dos carbonatos, bem como água combinada.

Estes altos valores de perda ao fogo e carbono total encontrados para o carvão ativado ocorre em função do seu material precursor. Zago (2010) salienta que carvões

obtidos por ativação de casca de coco apresentam teores de carbono elevados. O valor encontrado neste estudo de 90,9% foi superior aos valores de 83,5% e 81,2% encontrados por Zago (2010) para os carvões ativados de casca de coco.

Diferentes valores de perda ao fogo são apresentados na literatura para cinza de casca de arroz. Pouey (2006) trabalhou com diferentes amostras de cinzas, cujos valores de perda ao fogo variaram de 0,8 a 34%, visto que esta característica é influenciada pelo processo de combustão. O aumento ou decréscimo da quantidade de carbono na CCA é resultante da quantidade de oxigênio livre na combustão da casca de arroz, sendo este carbono remanescente da decomposição térmica da celulose contida na casca. (FONSECA, 1999).

É importante salientar que o aumento do teor de sílica da cinza de casca de arroz está relacionado, conforme Pouey (2006), com o valor de perda ao fogo que é menor em amostras com percentuais elevados de sílica.

6.1.7 Análise Química

Na Tabela 12 são apresentados os elementos identificados através da análise de FRX qualitativa para cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Tabela 12 – FRX Qualitativa.

	Elementos majoritários (>50%)	Menor quantidade (5% > x > 50%)	Elementos Traços (< 5%)
CCA	Si	P, K, Ca, S	Fe, Zn, Mn
CA	Ca	K, Fe	Mn, S, Si

Fonte: elaborada pela autora.

Observa-se que o elemento predominante na amostra de cinza de casca de arroz é o silício como já era esperado. Como elementos secundários aparecem o potássio, cálcio e o enxofre, comumente encontrados em cinza de casca de arroz. Os elementos detectados corroboram com os valores apresentados por diferentes autores apresentados por Moraes et al. (2014).

Já para o carvão ativado o elemento majoritário detectado foi o cálcio. Como elementos secundários aparecem potássio e ferro. Estes elementos encontrados para o carvão ativado podem ser oriundos da sua matéria-prima. Oliveira (2010) apresenta no seu trabalho a composição da casca de coco, onde são evidenciados os elementos: potássio, nitrogênio, sódio, cálcio, magnésio, ferro, cobre, zinco e manganês.

É importante destacar que os elementos identificados para o carvão ativado correspondem a aproximadamente 10% da amostra. Desta forma, por apresentar um alto teor de carbono, não foi realizada análise quantitativa para o carvão ativado. Na Tabela 13 é apresentada a composição química elementar em percentual da cinza de casca de arroz.

Tabela 13 – FRX Quantitativo da CCA.

Elementos	%
Silício	81,7
Fósforo	1,4
Potássio	1,2
Enxofre	0,6
Cálcio	0,4
Ferro	0,1
Zinco	0,05
Manganês	0,05
Perda ao Fogo	14,3

Fonte: elaborada pela autora.

O valor de silício determinado para amostra foi de 81,7%. Geralmente os resultados encontrados na literatura ficam entre 72,1 a 94,7%. (POUEY, 2006).

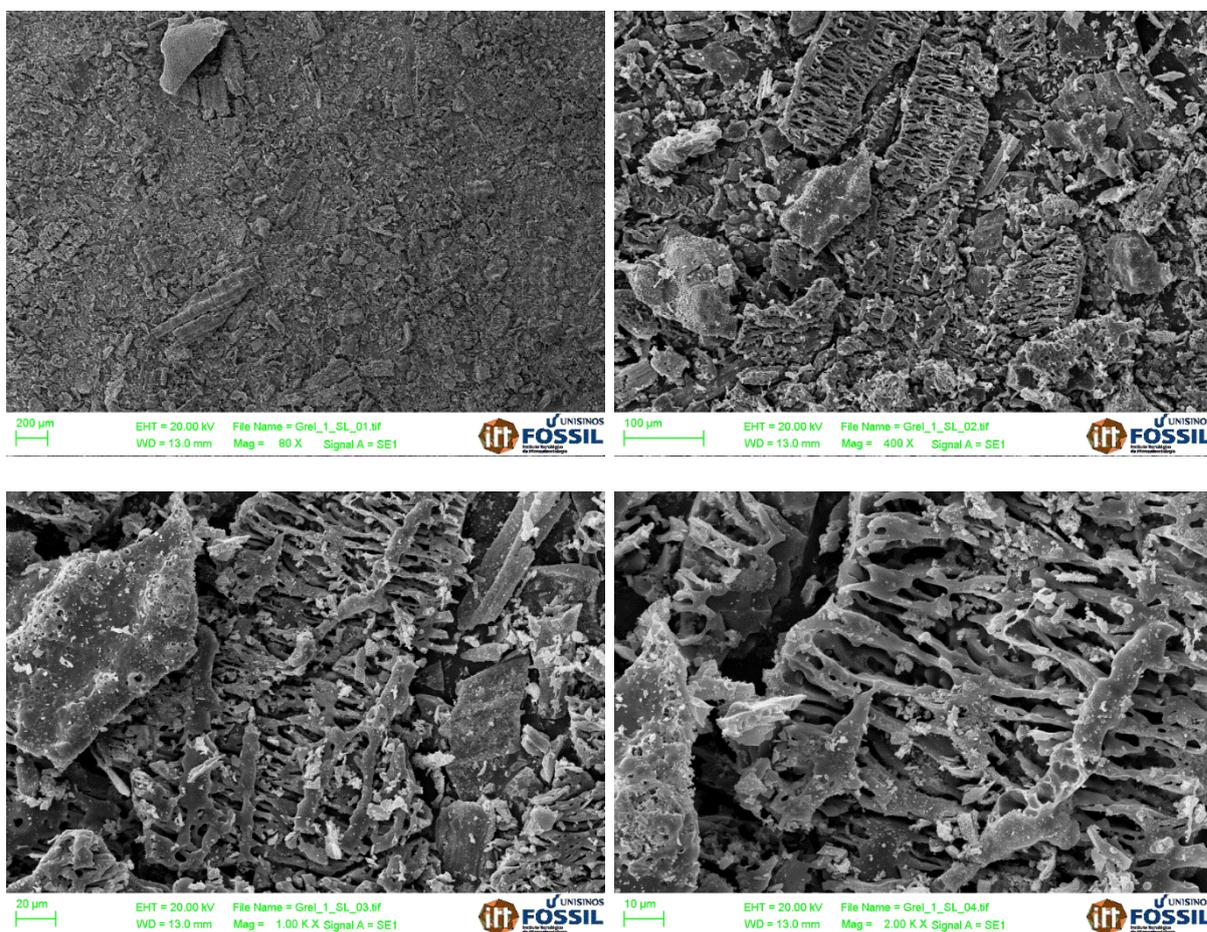
Entre os demais elementos, foi detectada uma maior presença de potássio e fósforo. De acordo com Krishnarao et al. (2001), o potássio é o principal responsável pela fixação de carbono na cinza de casca de arroz. Segundo Nakata et al. (1989), citado em Krishnarao et al. (2001), o óxido de potássio (K_2O) dissocia-se a $350^\circ C$ formando potássio elementar cujo ponto de fusão é de $64^\circ C$. Este potássio contido na CCA acelera tanto a fusão das partículas quanto a cristalização da sílica amorfa em cristobalita por abaixar o ponto de fusão do material. Este fenômeno pode confirmar a

presença de sílica cristalina no difratograma obtido nos ensaios de difração de raios-X apresentado no item 6.1.9.

6.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens da superfície da cinza de casca de arroz foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 80, 400, 1000 e 2000 vezes e são apresentadas na Figura 18.

Figura 18 – Micrografias da CCA.



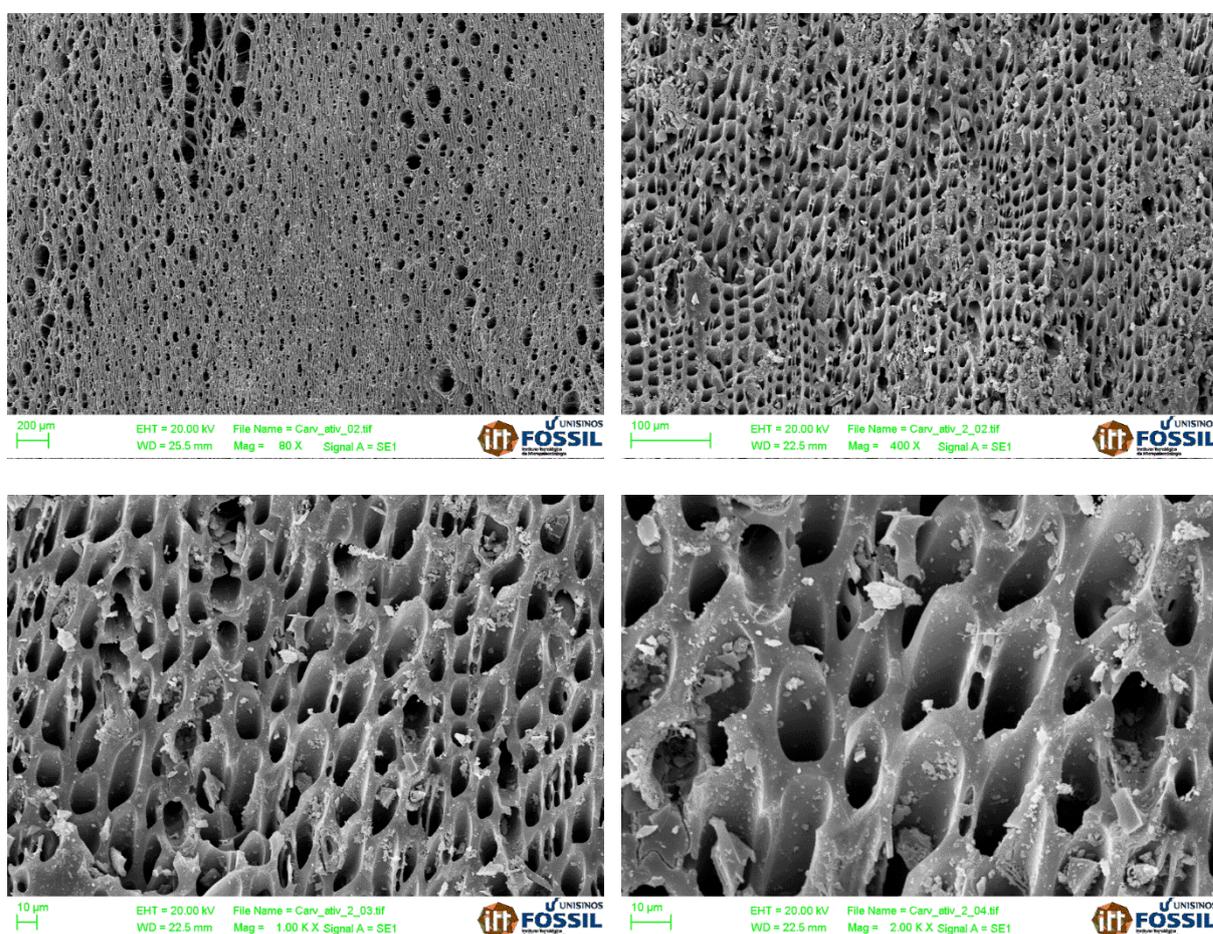
Fonte: elaborada pela autora.

Através das micrografias, verifica-se que das quatro camadas originais da casca de arroz apresentadas por Hounston (1972), a 3ª camada que corresponde à célula parênquima esponjosa de aspecto rendilhado é evidenciada na amostra

analisada. Observa-se também que a cinza de casca de arroz apresenta uma superfície irregular, com a presença de sulcos heterogêneos e desordenados, semelhantes a uma estrutura esponjosa.

As imagens da superfície do carvão ativado foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura também nas ampliações de 80, 400, 1000 e 2000 vezes e são apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – Micrografias do CA.



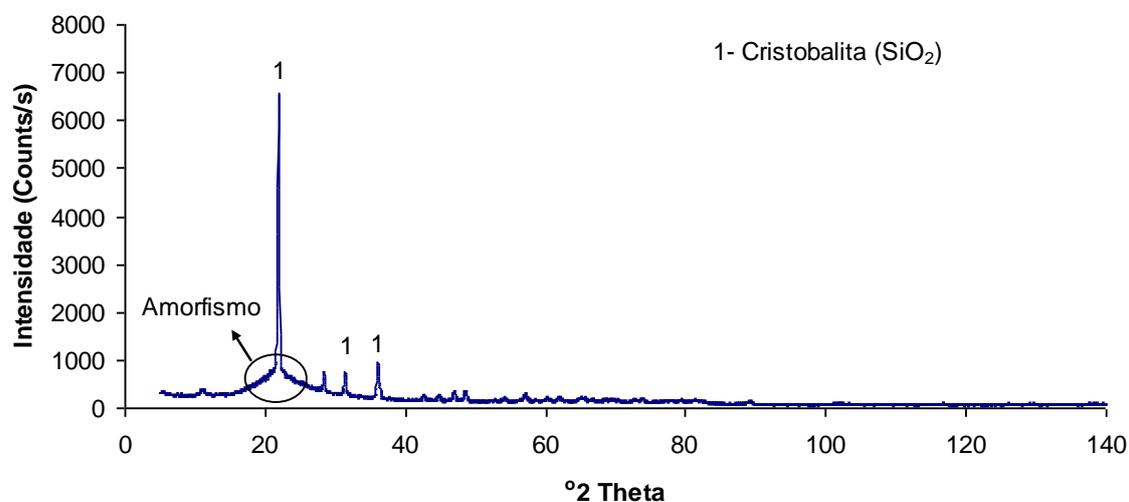
Fonte: elaborada pela autora.

O carvão ativado, diferentemente da cinza de casca de arroz, apresenta uma estrutura regular onde se evidencia a presença de estruturas tubulares (nanotubos). Conforme Luz (2009), esta uniformidade é resultante do processo de ativação.

6.1.9 Determinação das Fases Cristalinas

O difratograma de Raio-X obtido para a cinza de casca de arroz é apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Difratograma da CCA.

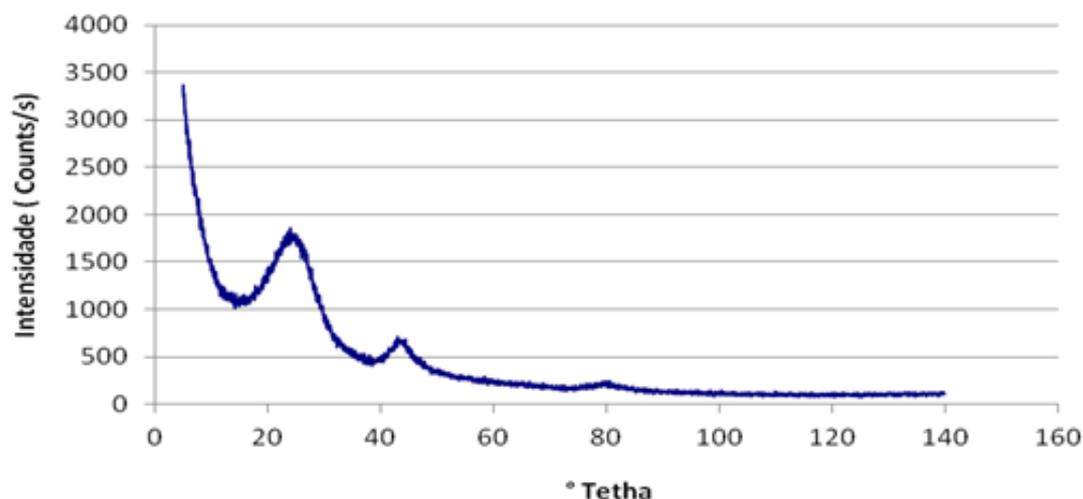


Fonte: elaborada pela autora.

Embora seja evidenciada a presença de picos no difratograma de Raios-X, observa-se que a CCA apresenta o halo de amorfismo que corresponde ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus, indicando, segundo Tashima (2006), a amorficidade do material.

A sílica desta cinza encontra-se na forma de cristobalita que tem uma estrutura cristalina formada a altas temperaturas. Estes resultados corroboram com os resultados de vários autores (Hasparik, 1999; Rodrigues, 2004; Tiboni, 2007) de que quando as cinzas são geradas em temperaturas acima de 900°C, ocorre a formação de cristobalita. Kieling (2009), ao utilizar esta mesma cinza de casca de arroz, evidenciou a presença de cristobalita. Já o difratograma do carvão ativado indica que o material é amorfo, conforme se observa na Figura 21.

Figura 21 – Difratoograma do CA.



Fonte: elaborada pela autora.

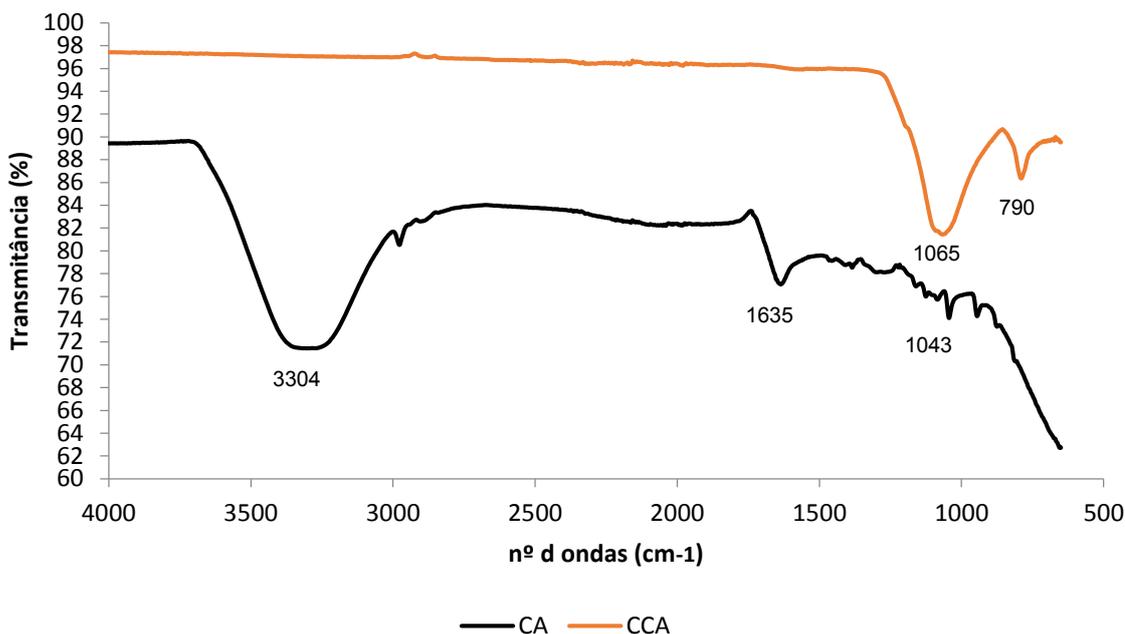
6.1.10 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 22 mostra o espectro de FTIR da cinza de casca de arroz e do carvão ativado. Observa-se que os materiais apresentam grandes diferenças entre os espectros.

Na CCA é possível ver uma banda estreita e bastante intensa próximo a 1065cm^{-1} referente a absorção da ligação Si–O, que de acordo com a literatura ocorre tipicamente entre 830 e 1110cm^{-1} . (MANIQUE et al., 2012; SILVERSTEIN et al., 2005). Há também uma banda estreita próximo a região de 790cm^{-1} , característica da vibração de Si–O–H, que ocorre entre 810 e 470cm^{-1} . (LIN et al., 2011; MANIQUE et al., 2012).

Embora a literatura também apresente uma banda larga característica da absorção referente à O–H dos grupos Si–OH na região entre 3700 e 3200cm^{-1} , não foi detectada no espectro obtido para a CCA estudada no presente trabalho.

Figura 22– Curvas de FTIR.



Fonte: elaborada pela autora.

Para o CA, observou-se uma banda larga centrada em aproximadamente 3304 cm^{-1} , atribuída aos grupos OH, das moléculas de água adsorvidas sobre a superfície do carvão (KRISHNA RAO, et al., 2006) ou dos grupos fenólicos ou lactônicos ligados à superfície do adsorvente. (COSTA JUNIOR, 2014).

Identificou-se também uma banda em torno de 1635 cm^{-1} que é característico do estiramento C=O em ácidos carboxílicos. Já a banda em torno de 1043 cm^{-1} identifica o estiramento C—O que indica a presença de grupos fenólicos. (PUZIY et al., 2005).

Estes resultados sobre grupos funcionais são relevantes para o estudo, visto que o adsorvente, quando em contato com a água, desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons π , nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis. (CASTILLA, 2004 apud LUZ, 2009).

6.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

6.2.1 Cinética de Adsorção

6.2.2.1 Remoção em Sistemas Monocompostos

Na sequência são apresentados os resultados de q (concentração do composto orgânico adsorvido em mg/g) e % **Remoção** (*percentual de remoção*) para cada monocomposto, em função do tempo de contato, da concentração inicial do adsorbato, do tipo de adsorvente e da dosagem do adsorvente. As Tabelas 14, 15, 16 e 17 apresentam os resultados para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente.

Tabela 14 – Cinética de adsorção para Benzeno monocomposto em CCA e CA.

Co inicial Benzeno (mg/L)	Adsorvente	Dosagem do Adsorvente (g/L)	q (mg/g)					% Remoção				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
1	CCA	10	0,0886	0,0929	0,0946	0,0952	0,0969	88,6	92,9	94,6	95,2	96,6
	CCA	20	0,0466	0,0479	0,0486	0,0492	0,049	93,2	95,8	97,3	98,4	98,2
	CA	10	0,0622	0,0808	0,0902	0,0954	0,0964	62,2	80,8	90,2	95,4	96,5
	CA	20	0,0395	0,0426	0,0462	0,0486	0,0496	79,1	85,3	92,3	97,3	99,3
5	CCA	10	0,4329	0,451	0,4645	0,4838	0,4883	86,6	90,2	92,9	96,8	97,7
	CCA	20	0,2293	0,2356	0,2416	0,2474	0,2495	91,7	94,3	96,7	98,9	99,8
	CA	10	0,3018	0,3852	0,443	0,4904	0,4971	60,4	77,1	88,6	98,1	99,4
	CA	20	0,1715	0,1973	0,2228	0,2426	0,2488	68,6	78,9	89,1	97,1	99,5
10	CCA	10	0,7706	0,7873	0,8732	0,913	0,9649	77,1	78,7	87,3	91,3	96,5
	CCA	20	0,4436	0,4495	0,4684	0,4856	0,4934	88,7	89,9	93,7	97,1	98,7
	CA	10	0,3517	0,4973	0,6695	0,8934	0,9695	35,2	49,7	66,9	89,3	96,9
	CA	20	0,2870	0,3362	0,4146	0,4281	0,4334	63,8	73,6	89,3	92,0	93,1
20	CCA	10	1,3946	1,518	1,5943	1,6772	1,7512	69,7	75,9	79,7	83,8	87,6
	CCA	20	0,8549	0,863	0,9193	0,9354	0,9598	85,5	86,3	91,9	93,5	95,9
	CA	10	0,5607	0,8471	1,2376	1,7083	1,9009	28,0	42,3	61,9	85,4	95,0
	CA	20	0,584	0,6998	0,8516	0,879	0,9162	58,4	69,9	85,1	87,9	91,6

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 15 – Cinética de adsorção para Tolueno monocomposto em CCA e CA.

Co inicial Tolueno (mg/L)	Adsorvente	Dosagem do Adsorvente (g/L)	q (mg/g)					% Remoção				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
1	CCA	10	0,0936	0,0975	0,0983	0,0990	0,0995	93,6	97,5	98,3	99,0	99,6
	CCA	20	0,0494	0,0496	0,0497	0,0498	0,0499	98,9	99,2	99,5	99,6	99,8
	CA	10	0,0809	0,0827	0,0921	0,0987	0,0991	80,9	82,7	92,1	98,7	99,1
	CA	20	0,0427	0,0440	0,0474	0,0496	0,0498	85,6	88,1	94,8	99,2	99,6
5	CCA	10	0,4347	0,4465	0,4630	0,4810	0,4892	86,9	89,3	92,6	96,2	97,8
	CCA	20	0,2337	0,2430	0,2455	0,2471	0,2474	93,5	97,2	98,2	98,8	98,9
	CA	10	0,3256	0,3416	0,4105	0,4754	0,4849	65,1	68,3	82,1	95,1	96,9
	CA	20	0,2029	0,2193	0,2349	0,2430	0,2468	81,2	87,7	94,0	97,2	98,7
10	CCA	10	0,8288	0,8910	0,9472	0,9559	0,9649	82,9	89,1	94,7	95,6	96,5
	CCA	20	0,4604	0,4789	0,4895	0,4918	0,4907	92,1	95,8	97,9	98,4	98,2
	CA	10	0,6061	0,7202	0,7979	0,9380	0,9745	60,6	72,0	79,8	93,8	97,5
	CA	20	0,3911	0,4367	0,4721	0,4894	0,4927	78,2	87,3	94,4	97,8	98,5
20	CCA	10	1,6248	1,7158	1,7800	1,8672	1,8636	81,2	85,8	89,0	93,4	93,2
	CCA	20	0,9024	0,9236	0,9572	0,9723	0,9813	90,3	92,4	95,7	97,2	98,2
	CA	10	0,7581	1,0810	1,5008	1,8776	1,9367	37,9	54,0	75,0	93,8	96,8
	CA	20	0,6157	0,7347	0,8644	0,9761	0,9786	61,6	73,5	86,5	97,6	97,9

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 16 – Cinética de adsorção para Etilbenzeno monocomposto em CCA e CA.

Co inicial Etilbenzeno (mg/L)	Adsorvente	Dosagem do Adsorvente (g/L)	q (mg/g)					% Remoção				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
1	CCA	10	0,0989	0,0991	0,0994	0,0998	0,1	98,9	99,1	99,4	99,8	100
	CCA	20	0,0491	0,0493	0,0496	0,0498	0,05	98,2	98,5	99,2	99,6	100
	CA	10	0,0783	0,0785	0,0894	0,0973	0,1	78,3	78,5	89,5	97,3	100
	CA	20	0,0376	0,0412	0,0447	0,0493	0,0493	75,3	82,5	89,5	98,6	98,7
5	CCA	10	0,493	0,4936	0,4956	0,4961	0,4965	98,6	98,7	99,1	99,2	99,3
	CCA	20	0,2474	0,2487	0,2491	0,2492	0,2493	98,9	99,5	99,6	99,7	99,7
	CA	10	0,3816	0,391	0,4567	0,4855	0,4952	76,3	78,2	91,3	97,1	99,0
	CA	20	0,2049	0,2293	0,2422	0,2467	0,2485	81,9	91,7	96,9	98,7	99,4
10	CCA	10	0,9601	0,9721	0,985	0,9888	0,9953	96,0	97,2	98,5	98,8	99,5
	CCA	20	0,4921	0,4957	0,4969	0,4972	0,4989	98,4	99,1	99,4	99,5	99,8
	CA	10	0,8056	0,8394	0,9104	0,9775	0,9866	80,6	83,9	91,4	97,7	98,7
	CA	20	0,4177	0,4422	0,4758	0,4889	0,4892	83,5	88,4	95,2	97,8	97,9
20	CCA	10	1,8323	1,8914	1,9543	1,966	1,9852	91,6	94,6	97,7	98,3	99,3
	CCA	20	0,9689	0,9885	0,9948	0,996	0,9971	96,9	98,8	99,5	99,6	99,7
	CA	10	1,707	1,7269	1,8674	1,9669	1,9933	85,4	86,3	93,4	98,4	99,7
	CA	20	0,8932	0,9385	0,9689	0,9931	0,9980	89,3	93,8	96,9	99,3	99,8

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 17 – Cinética de adsorção para Xileno monocomposto em CCA e CA.

Co inicial Xileno (mg/L)	Adsorvente	Dosagem do Adsorvente (g/L)	q (mg/g)					% Remoção				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
1	CCA	10	0,0961	0,1	0,1	0,1	0,1	96,1	100	100	100	100
	CCA	20	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	100	100	100	100	100
	CA	10	0,0664	0,0777	0,0836	0,0964	0,0984	66,4	77,7	83,6	96,4	98,4
	CA	20	0,0383	0,0436	0,04467	0,0476	0,0495	76,6	87,3	89,3	95,2	99,0
5	CCA	10	0,4778	0,4849	0,492	0,4978	0,5	95,5	97,0	98,4	99,6	100
	CCA	20	0,2459	0,2481	0,2492	0,25	0,25	98,4	99,2	99,7	100	100
	CA	10	0,3887	0,4436	0,4675	0,4882	0,5	77,7	88,7	93,5	97,7	100
	CA	20	0,1919	0,221	0,2294	0,2462	0,25	76,8	88,4	91,8	98,5	100
10	CCA	10	0,8803	0,9314	0,9707	0,9778	0,9866	88,0	93,1	97,1	97,8	98,7
	CCA	20	0,4795	0,4856	0,4932	0,498	0,4981	95,9	97,1	98,6	99,6	99,6
	CA	10	0,7832	0,8849	0,9213	0,9751	0,9937	78,3	88,5	92,1	97,5	99,4
	CA	20	0,4125	0,437	0,4729	0,4903	0,4966	82,5	87,4	94,6	98,1	99,3
20	CCA	10	1,446	1,6949	1,7957	1,9057	1,9279	72,3	84,7	89,8	95,3	96,4
	CCA	20	0,8711	0,9359	0,9557	0,9783	0,9942	87,1	93,6	95,6	97,8	99,4
	CA	10	1,478	1,5499	1,633	1,8608	1,9592	73,9	77,5	81,6	93,0	97,7
	CA	20	0,7703	0,832	0,9532	0,9778	0,9902	77,0	83,2	95,3	97,8	99,0

Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados apresentados nas tabelas indicam que remoções elevadas (próximas a 100%) foram obtidas para todos os compostos nas concentrações iniciais de 1 e 5 mg/L. Para os valores de concentrações iniciais de 10 e 20 mg/L, os percentuais de remoção também foram elevados e ligeiramente superiores para etilbenzeno e xileno.

Os percentuais de remoção obtidos foram satisfatórios quando comparados com outros adsorventes já estudados. Moura et al. (2011), ao utilizar uma argila organosilica modificada, obteve 60% de remoção para o tolueno e xileno e de 40% para o benzeno para uma concentração inicial de 10 mg/L. Já Stofela (2014), ao empregar argila organofílica, a porcentagem máxima de remoção foi de aproximadamente 95% para o benzeno, 89% para o tolueno e 96% para o xileno para uma concentração inicial próxima de 10 mg/L. Neste estudo, para a concentração inicial de 10 mg/L, os valores de remoção determinados para a cinza de casca de arroz na dosagem de 10g/L foram de 96,5 % para o benzeno e tolueno e de 98,7 % para o xileno.

Embora a cinza de casca de arroz adsorva mais rapidamente que o carvão ativado no início do processo, ao final do tempo de 240 minutos, suas capacidades máximas de adsorção se aproximam. Considerando que a etapa inicial do processo de adsorção corresponde à difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, esta maior eficiência inicial da CCA pode estar relacionada com a sua menor granulometria e maior quantidade de macroporos. À medida que o tempo de contato aumenta, o processo de adsorção passa a incluir as etapas de difusão nos poros. Neste sentido, observa-se uma equivalência de remoção entre a cinza de casca de arroz e o carvão ativado, uma vez que neste aspecto, a área superficial do carvão ativado é maior, favorecendo a adsorção nos mesos e microporos.

Em relação às dosagens utilizadas, observa-se também que no início do processo o percentual de remoção para todos os compostos foi maior na dosagem de 20 g/L para ambos adsorventes. No entanto, a partir de 120 minutos, verifica-se que, independentemente da dosagem utilizada, os valores de remoção são próximos.

Considerando a concentração inicial de 20 mg/L, para ambas as dosagens de carvão ativado e cinza de casca de arroz, após 240 minutos de tempo de contato, a maior capacidade de adsorção foi obtida na seguinte ordem: etilbenzeno \approx xileno > tolueno > benzeno. Este comportamento foi observado na maioria dos ensaios para monocompostos.

Estudos indicam que a adsorção de BTEX ocorre preferencialmente na seguinte ordem: xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno. A adsorção favorável nesta ordem dos compostos é explicada pela menor solubilidade e maior massa molecular. (NOURMORADI et al., 2012; MOURA et al., 2011; DAIFULLAH e GIRGIS, 2003). Além disto, a adsorção depende da fórmula estrutural dos compostos, onde as ramificações presentes no xileno e etilbenzeno aumentam a interação com a superfície do adsorvente. (SOUZA, 2013). Neste sentido, a proximidade entre os valores de massa molecular e solubilidade para o etilbenzeno e xileno justificam os valores próximos de eficiência entre os mesmos.

6.2.2.2 Influência do Tempo de Contato para Monocompostos

As Figuras 23, 24, 25 e 26 mostram, a partir de uma concentração inicial de 1 mg/L, a variação da concentração para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, todos em sistemas de monocompostos, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 23 - Remoção de Benzeno monocomposto para $C_0 = 1$ mg/L.

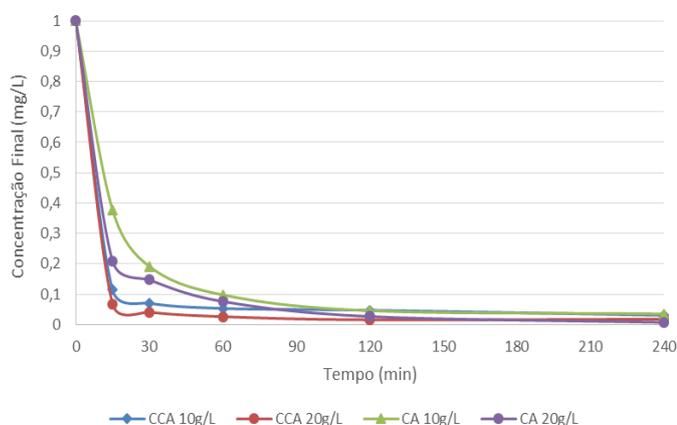


Figura 24 - Remoção de Tolueno monocomposto para $C_0 = 1$ mg/L.

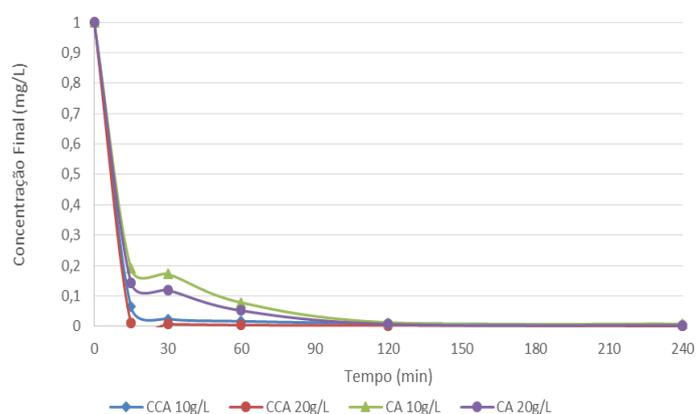


Figura 25 - Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_0 = 1$ mg/L.

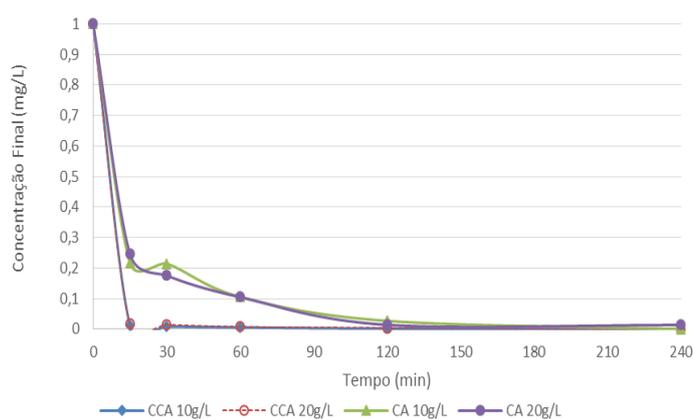
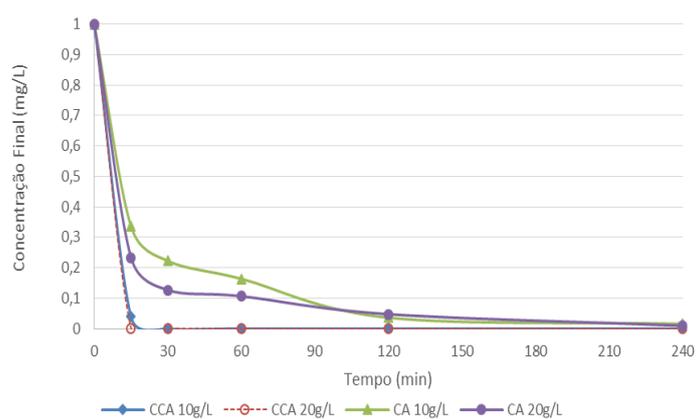


Figura 26 - Remoção de Xileno monocomposto para $C_0 = 1$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

A partir das curvas cinéticas apresentadas, que relacionam a concentração final do adsorbato com tempo de contato, pode-se observar para todos os compostos

(benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que a concentração inicial de 1 mg/L diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

Para CCA verifica-se pouca diferença entre as curvas obtidas nas dosagens de 10 e 20 g/L, ocorrendo inclusive uma sobreposição das mesmas para os compostos etilbenzeno e xileno.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 0,031 mg/L de benzeno; 0,0045 mg/L de tolueno e remoção total para etilbenzeno e xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,018 mg/L de benzeno; 0,0015 mg/L de tolueno e remoção total para etilbenzeno e xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,035 mg/L de benzeno; 0,0085 mg/L de tolueno; remoção total para etilbenzeno e 0,0153 mg/L de xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,0075 mg/L para benzeno; 0,0035 mg/L para tolueno; 0,0135 mg/L para etilbenzeno e 0,0095 mg/L para xileno. Na Tabela 18 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 18 – Valores de concentração final após adsorção de Co = 1 mg/L

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,031 mg/L	0,018 mg/L	0,035 mg/L	0,0075 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,0045 mg/L	0,0015 mg/L	0,0085 mg/L	0,0035 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0	0	0	0,0135 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0	0	0,0153 mg/L	0,0095 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados obtidos foram inferiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/201. Além disto, com exceção do benzeno, os demais resultados também estão abaixo da concentração máxima permitida pela portaria MS nº 2914/2011.

As Figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam, a partir de uma concentração inicial de 5 mg/L, a variação da concentração para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, todos em sistemas de monocompostos, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 27 – Remoção de Benzeno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.

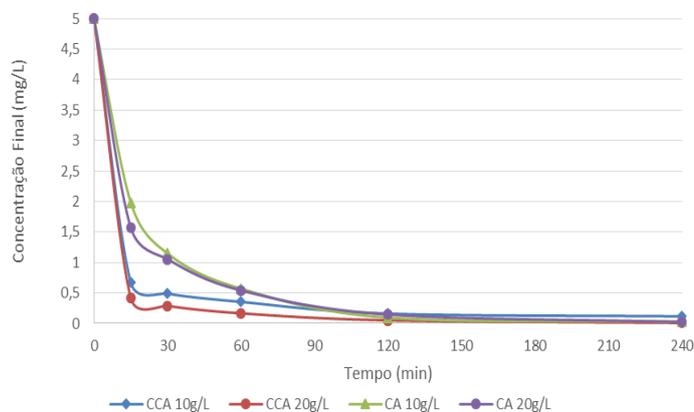


Figura 28 – Remoção de Tolueno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.

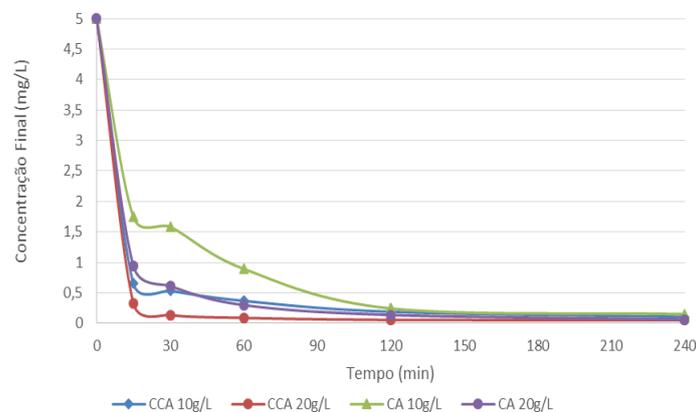


Figura 29 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.

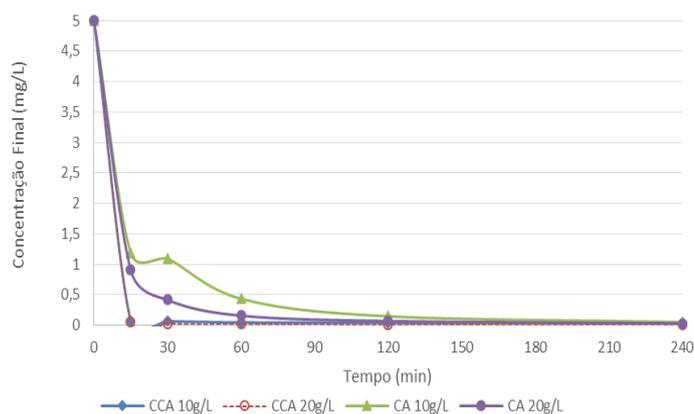
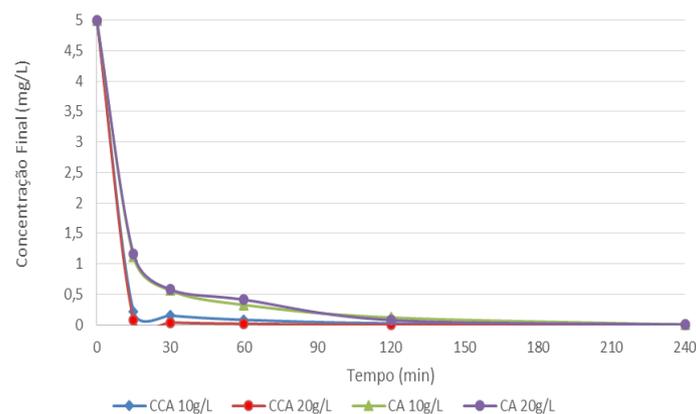


Figura 30 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_o = 5$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As curvas cinéticas demonstram que para todos os compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) a concentração inicial de 5 mg/L diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

Em relação às dosagens utilizadas, observa-se uma semelhança das curvas obtidas para o etilbenzeno quando utilizada a CCA como adsorvente. Para o xileno, em ambos adsorventes, observa-se que a dosagem apresentou baixa influência na adsorção.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 0,1165 mg/L de benzeno; 0,108 mg/L de tolueno; 0,0345 mg/L para etilbenzeno e remoção total para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,0095 mg/L de

benzeno; 0,0525 mg/L de tolueno; 0,013 mg/L para etilbenzeno e remoção total para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,029 mg/L de benzeno; 0,151 mg/L de tolueno; 0,048 mg/L para etilbenzeno e remoção total para xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,024 mg/L para benzeno; 0,0635 mg/L para tolueno; 0,0285 mg/L para etilbenzeno e remoção total para xileno. Na Tabela 19 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 19 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 5$ mg/L

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,1165 mg/L	0,0095 mg/L	0,029 mg/L	0,024 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,108 mg/L	0,0525 mg/L	0,151 mg/L	0,0635 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,0345 mg/L	0,013 mg/L	0,048 mg/L	0,0285 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0	0	0	0

Fonte: elaborada pela autora.

Estes valores determinados a partir da concentração inicial de 5 mg/L de cada monocomposto também foram inferiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011. Além disto, com exceção do benzeno, os demais resultados também estão abaixo da concentração máxima permitida pela portaria MS nº 2914/2011.

Nas Figuras 31, 32, 33 e 34, a partir de uma concentração inicial de 10 mg/L, observa-se a variação da concentração em função do tempo para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, todos em sistemas de monocompostos, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 31 – Remoção de Benzeno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.

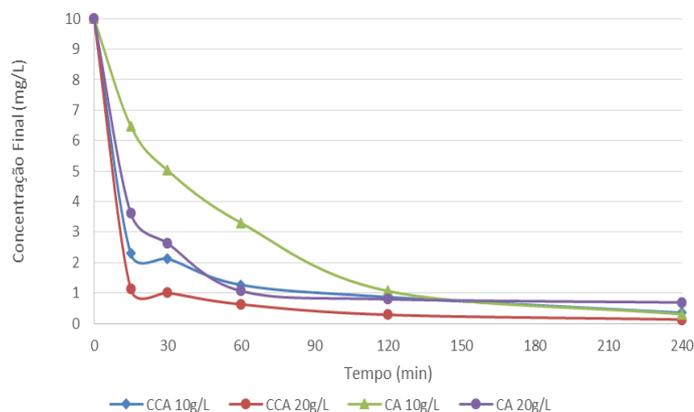


Figura 32 – Remoção de Tolueno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.

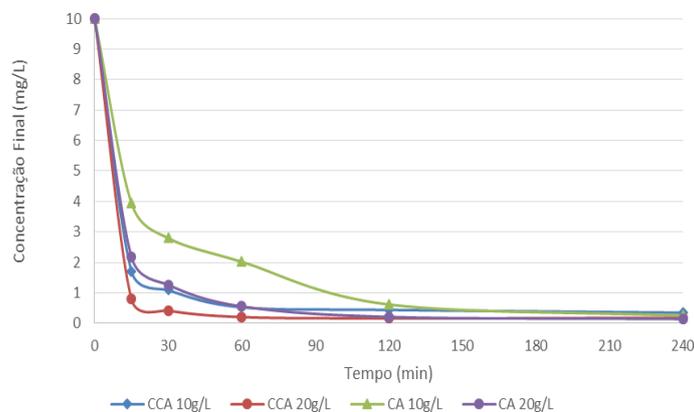


Figura 33 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.

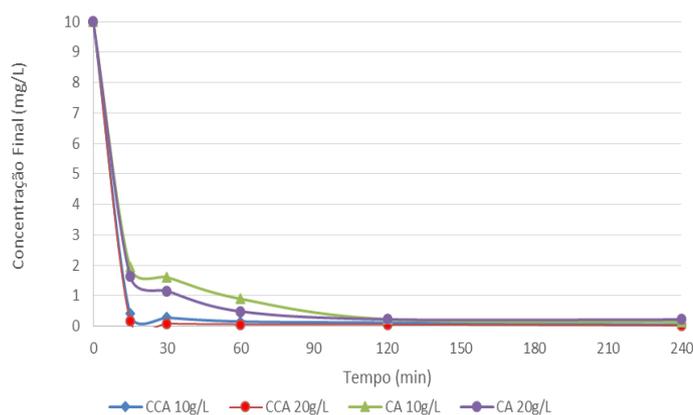
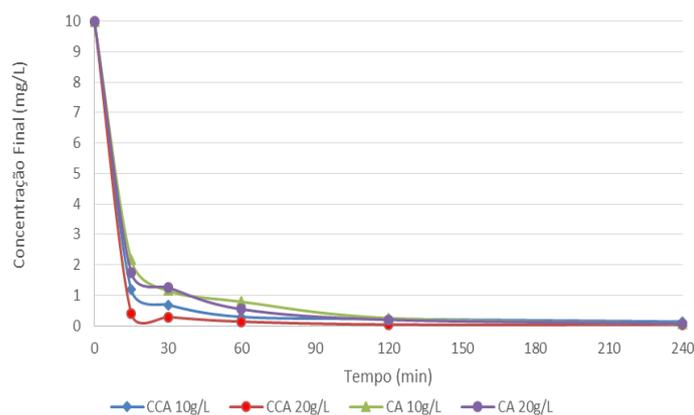


Figura 34 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_0 = 10$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As curvas cinéticas apresentam que para todos os compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) a concentração inicial de 10 mg/L diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

Para os compostos benzeno e tolueno, as curvas sofrem influência quanto ao tipo de adsorvente e dosagem sendo esta diferença bem mais evidenciada na concentração inicial de 10 mg/L do que nas concentrações iniciais de 1 e 5 mg/L.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 0,351 mg/L de benzeno; 0,352 mg/L de tolueno; 0,047 mg/L para etilbenzeno e 0,134 mg/L para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,131 mg/L de benzeno; 0,185 mg/L de tolueno; 0,0215 mg/L para etilbenzeno e 0,038 mg/L para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,305 mg/L de benzeno; 0,2545 mg/L de tolueno; 0,134 mg/L para etilbenzeno e 0,063 mg/L para xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,691 mg/L para benzeno; 0,145 mg/L para tolueno; 0,215 mg/L para etilbenzeno e 0,0685 mg/L para xileno. Na Tabela 20 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 20 – Valores de concentração final após adsorção de Co = 10 mg/L

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,351 mg/L	0,131 mg/L	0,305 mg/L	0,691 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,352 mg/L	0,185 mg/L	0,2545 mg/L	0,145 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,047 mg/L	0,0215 mg/L	0,134 mg/L	0,215 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0,134 mg/L	0,038 mg/L	0,063 mg/L	0,0685 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Estes valores determinados a partir da concentração inicial de 10 mg/L de cada monocomposto também foram inferiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011. Considerando os valores para concentração máxima permitidos para estes compostos pela portaria MS nº 2914/2011, apenas os resultados obtidos para o xileno não ultrapassam o limite estabelecido em todas as condições realizadas neste estudo.

Nas Figuras 35, 36, 37 e 38, a partir de uma concentração inicial de 20 mg/L, observa-se a variação da concentração em função do tempo para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, todos em sistemas de monocompostos, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 35 – Remoção de Benzeno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.

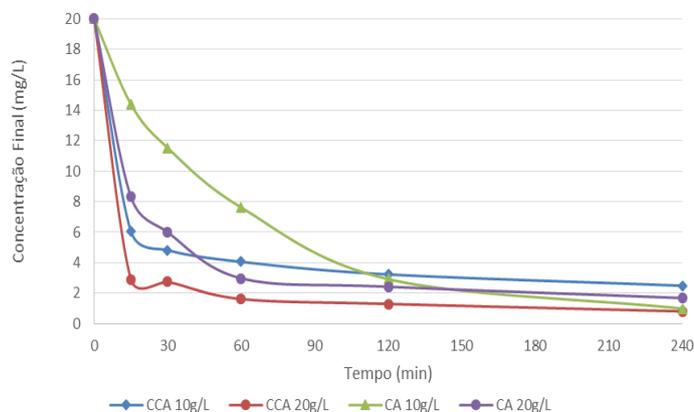


Figura 36 – Remoção de Tolueno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.

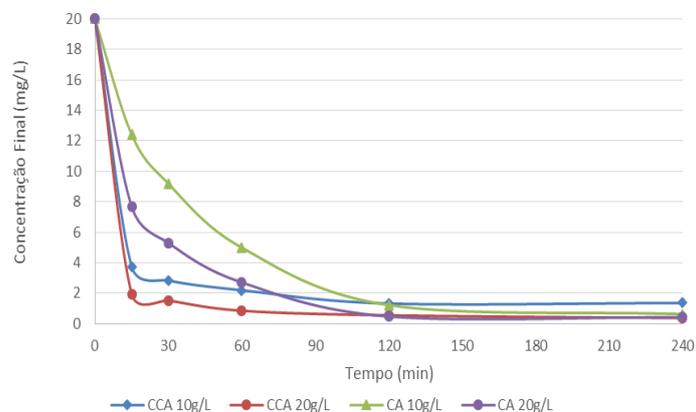


Figura 37 – Remoção de Etilbenzeno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.

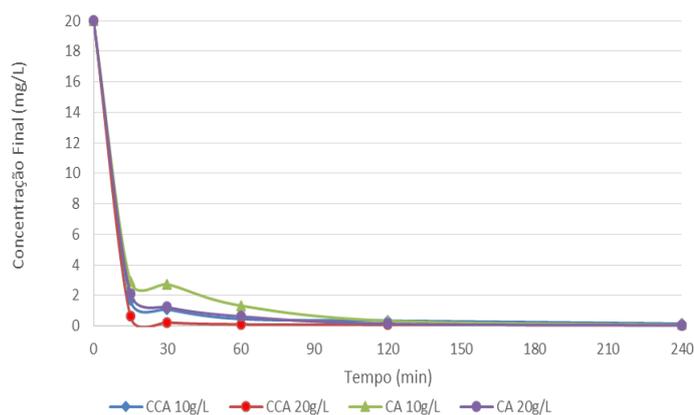
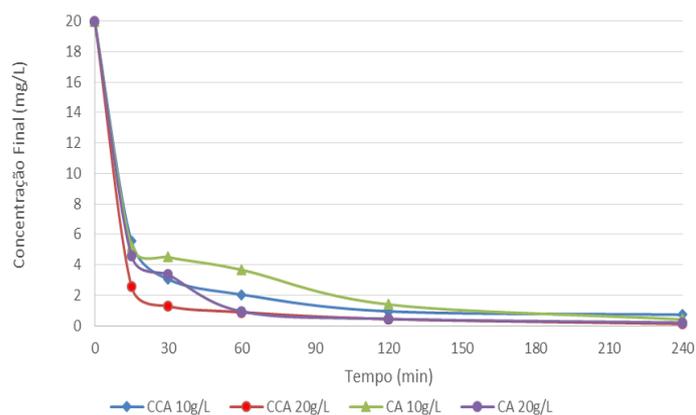


Figura 38 – Remoção de Xileno monocomposto para $C_0 = 20$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As curvas cinéticas demonstram que para todos os compostos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) a concentração inicial de 20 mg/L diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

No entanto, para a concentração de 20 mg/L, observa-se para todos os compostos uma maior influência do tipo de adsorvente e da dosagem utilizada, evidenciando que a concentração inicial é um parâmetro importante para o processo de adsorção.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 2,488 mg/L de benzeno; 1,3635 mg/L de tolueno; 0,148 mg/L para etilbenzeno e 0,721 mg/L para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,804 mg/L de benzeno; 0,3735 mg/L de tolueno; 0,057 mg/L para etilbenzeno e 0,116 mg/L para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,991 mg/L de benzeno; 0,6325 mg/L de tolueno; 0,067 mg/L para etilbenzeno e 0,407 mg/L para xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 1,676 mg/L para benzeno; 0,427 mg/L para tolueno; 0,0395 mg/L para etilbenzeno e 0,196 mg/L para xileno. Na Tabela 21 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 21 – Valores de concentração final após adsorção de Co = 20 mg/L

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	2,488 mg/L	0,804 mg/L	0,991 mg/L	1,676 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	1,3635 mg/L	0,3735 mg/L	0,6325 mg/L	0,427 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,148 mg/L	0,057 mg/L	0,067 mg/L	0,0395 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0,721 mg/L	0,116 mg/L	0,407 mg/L	0,196 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Considerando os valores estabelecidos pela legislação CONAMA nº 430/2011, observa-se que em algumas condições, os resultados obtidos para o benzeno e tolueno ultrapassam o limite máximo aceitável. Para os valores de concentração máximos permitidos para estes compostos pela portaria MS nº 2914/2011, apenas os resultados obtidos para o etilbenzeno não ultrapassam o limite estabelecido em todas as condições realizadas neste estudo.

Neste sentido, salienta-se que, embora os valores percentuais de remoção total sejam altos para a concentração inicial de 20 mg/L, a concentração máxima adsorvida é insuficiente para atender ao parâmetro, visto que a concentração inicial do composto é maior. Neste aspecto, Caetano (2014) sugere, no desenvolvimento de seu sistema de remediação, que etapas de tratamento preliminares devam ser incluídas, de forma que a adsorção seja utilizada quando níveis os de BTEX já estejam bastante baixas na ETE, atuando com forma de polimento. Segundo Luz (2009), a concentração inicial do soluto é um parâmetro importante visto que uma determinada massa de adsorvente pode adsorver somente uma quantidade limitada do contaminante. Portanto, quanto

maior a concentração inicial da solução, menor será o volume que uma dada massa de adsorvente pode purificar.

6.2.2.3 Variação do pH em Sistemas Monocompostos

Na Tabela 22 são apresentados os valores de pH durante os ensaios cinéticos para cada tipo de adsorvente utilizado.

Tabela 22 – Variação do pH durante os ensaios cinéticos para monocompostos.

Composto	Co inicial	pH inicial	pH final CCA	pH final CA
Benzeno	1	5,6	7,1	9,2
	5	5,6	7,1	9,3
	10	5,5	7,1	9,3
	20	5,6	7,1	9,4
Tolueno	1	5,7	7,1	9,9
	5	5,7	7,1	9,8
	10	5,5	7,1	9,8
	20	5,6	7,1	9,7
Etilbenzeno	1	5,7	7,1	9,9
	5	5,2	7,1	9,8
	10	5,6	7,1	9,7
	20	5,5	7,1	9,7
Xileno	1	5,5	7,0	9,8
	5	5,7	7,1	9,7
	10	5,8	7,1	9,8
	20	5,6	7,1	9,7

Fonte: elaborada pela autora.

Todas as soluções preparadas nas diferentes concentrações dos monocompostos apresentaram pH inicial semelhante e correspondente ao pH da água Milli-Q. No final dos ensaios de adsorção, o pH final das soluções com cinza de casca de arroz foi de aproximadamente 7, indicando uma neutralidade da solução. Já as soluções com carvão ativado apresentaram valores de pH levemente alcalinos.

Considerando os resultados obtidos de pH e PCZ dos adsorventes, é importante destacar que o sistema CA/água apresenta pH superior ao PCZ, próximo ao valor de pH do carvão ativado (9,3), favorecendo o carregamento negativo das partículas do adsorvente. Embora a cinza de casca de arroz também tenha um pH alcalino (8,8), o sistema CCA/água apresenta um pH correspondente ao PCZ, tornando as partículas neutras. Este resultado corrobora com as discussões feitas

sobre valor de pH e PCZ, indicando que a adsorção de BTEX pode ocorrer na ausência de cargas. (STOFELA, 2014). Segundo Almeida (2010), no PCZ, a densidade de cargas na superfície do adsorvente é igual a zero, apresentando interação mínima com a água, favorecendo uma maior adsorção de BTEX. Neste sentido, sugere-se que a adsorção entre os compostos BTEX e a cinza de casca de arroz pode ocorrer por interações hidrofóbicas.

Além disto, é importante destacar que esta variação do pH dos sistemas deve ser controlada nas operações de tratamento, já que a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece um pH entre 5 e 9 para lançamento de efluentes.

6.2.2.4 Influência das Variáveis do Processo para Monocomponentes

Considerando as diferentes variáveis estudadas no processo de adsorção e sua influência na remoção dos compostos, realizou-se uma análise ANOVA para cada monocomposto. Na Tabela 23 são apresentados os resultados desta análise estatística.

Tabela 23 – Teste ANOVA para monocompostos.

Variável	Significância Benzeno	Significância Tolueno	Significância Etilbenzeno	Significância Xileno
Adsorvente	0,035	0,132	0,766	0,250
Dosagem	0,283	0,282	0,243	0,630
Concentração Inicial	0,497	0,673	0,998	0,923
Tempo de contato	0,000	0,000	0,000	0,000

OBS.: Resultados abaixo de 0,05 (95% de intervalo de confiança) representam diferenças significativas

Fonte: elaborada pela autora.

O teste ANOVA realizado demonstra que o tipo de adsorvente teve influência significativa apenas na remoção de benzeno. A concentração inicial não influenciou significativamente na remoção dos compostos, uma vez que as remoções foram altas dentro da faixa de concentração inicial utilizada.

Como a dosagem também não apresentou influência significativa nos experimentos, todos os modelos cinéticos e isotermas de adsorção foram obtidos apenas para a dosagem de 10 g/L, visto que a remoção foi satisfatória dentro da faixa de concentração inicial utilizada.

O tempo de contato influenciou significativamente a remoção de todos os compostos. Neste sentido aplicou-se o teste de Tukey para avaliar as diferenças obtidas e determinar o tempo de equilíbrio. Na Tabela 24 são apresentados os resultados desta análise estatística.

Tabela 24 – Teste Tukey comparando os resultados de remoção em cada tempo de contato para cada monocomposto.

Tempo (min)	% Remoção Benzeno	% Remoção Tolueno	% Remoção Etilbenzeno	% Remoção Xileno
0	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
15	72,0 ^b	79,4 ^b	89,3 ^b	83,9 ^b
30	79,5 ^b	85,0 ^b	91,8 ^b	90,2 ^c
60	88,1 ^c	91,5 ^c	96,0 ^c	93,8 ^{c,d}
120	94,2 ^d	96,9 ^d	98,7 ^c	97,7 ^{d,e}
240	96,9 ^{d,e}	97,9 ^{d,e}	99,4 ^c	99,2 ^e

Valores com mesma letra (em coluna): não há diferença ao nível de 0,05 de significância.

Valores com letras diferentes (em coluna): diferença entre as médias é significativa ao nível de 0,05.

Fonte: elaborada pela autora.

Através do tratamento estatístico observa-se que para todos os compostos a remoção obtida no tempo de 120 minutos não apresentou diferença significativa com o valor de remoção obtido no tempo de 240 minutos, justificando a determinação do tempo de equilíbrio para obtenção das isotermas.

6.2.2.5 Ajustes aos Modelos Cinéticos para Monocompostos

Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula, apresentados no item 4.6.1 deste trabalho foram ajustados aos dados experimentais, através das Equações 2, 5 e 7.

As Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e

xileno em sistemas monocompostos, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L e utilizando cinza de casca de arroz na dosagem de 10 g/L.

Figura 39 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Benzeno monocomposto com CCA 10 g/L.

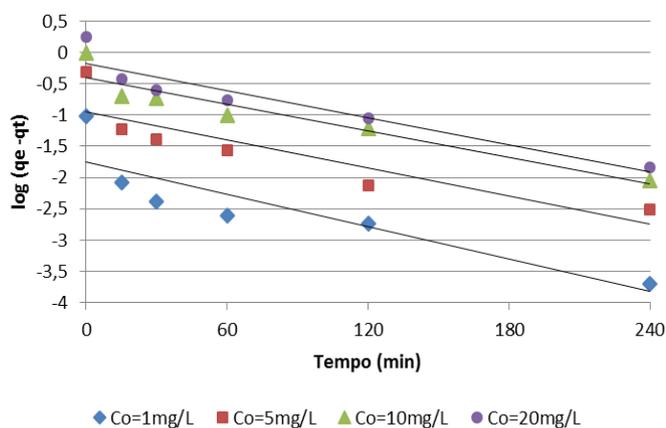


Figura 40 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Tolueno monocomposto com CCA 10 g/L.

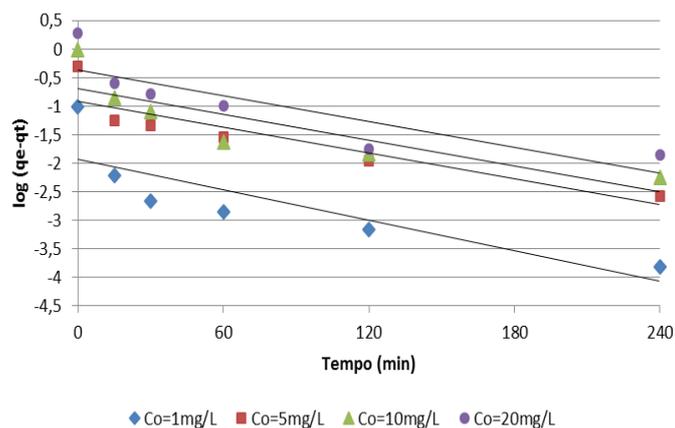


Figura 41 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Etilbenzeno monocomposto com CCA 10 g/L.

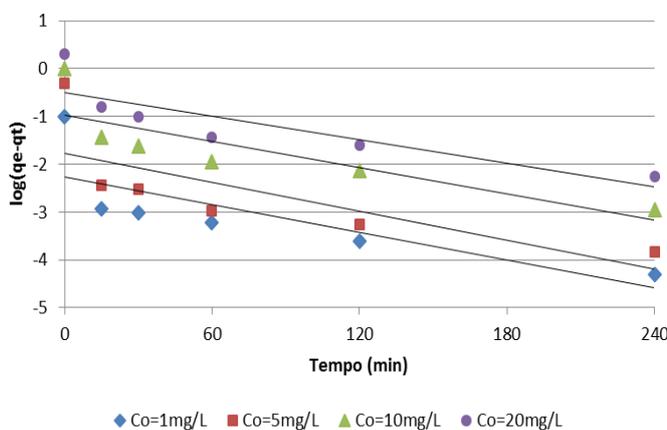
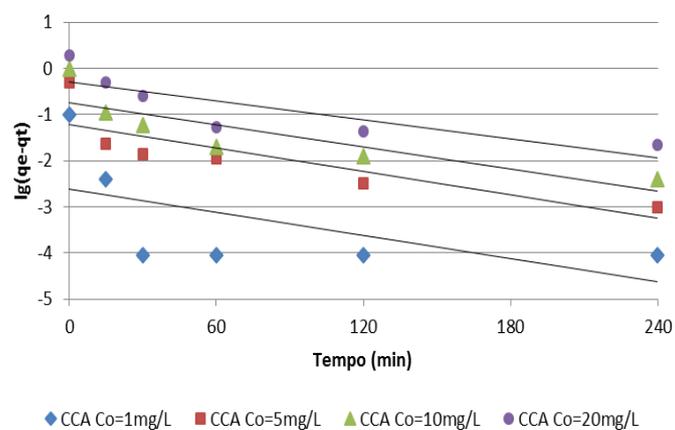


Figura 42 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Xileno monocomposto com CCA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As Figuras 43, 44, 45 e 46 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno etilbenzeno e xileno em sistemas monocompostos, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L e utilizando carvão ativado na dosagem de 10 g/L.

Figura 43 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Benzeno monocomposto com CA 10 g/L.

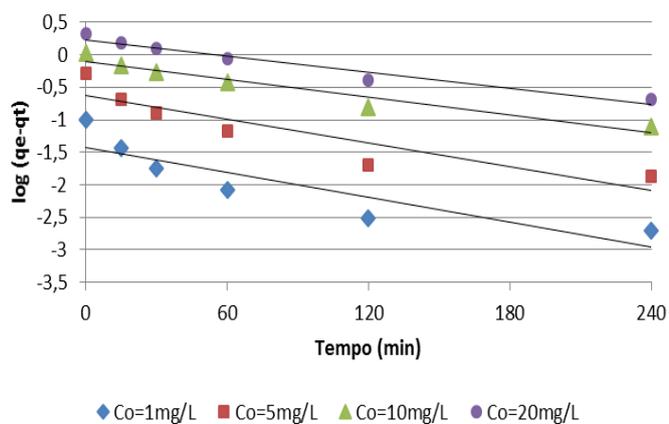


Figura 44 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Tolueno monocomposto com CA 10 g/L.

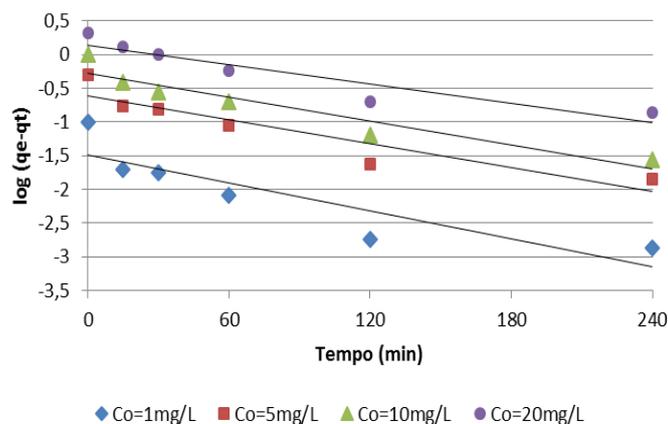


Figura 45 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Etilbenzeno monocomposto com CA 10 g/L.

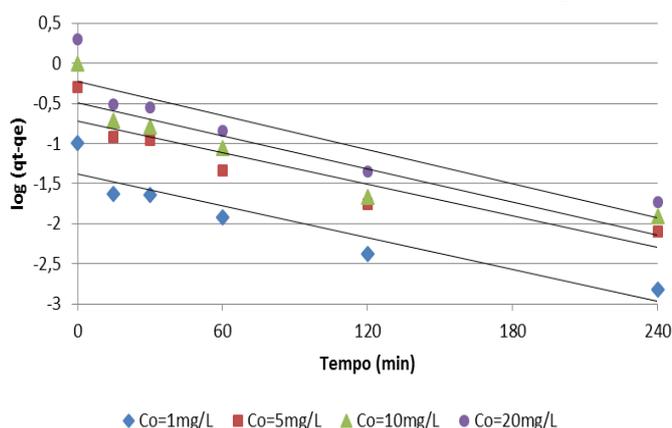
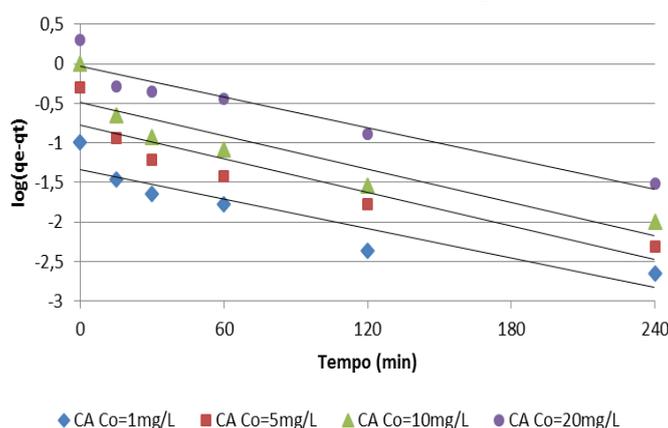


Figura 46 – Modelo Pseudo-primeira ordem para Xileno monocomposto com CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

A análise gráfica indica que as cinéticas de Pseudo-primeira ordem não possuem o comportamento linear esperado, resultando em baixos coeficientes de correlação linear para os monocompostos quando utilizados ambos adsorventes.

Na Tabela 25 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-primeira ordem (k_1 e q_e) para os ensaios realizados com os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em sistemas monocompostos, em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado e a quantidade estimada de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente.

Tabela 25 – Constantes para Pseudo-primeira ordem para monocompostos.

Composto	C ₀ (mg/L)	CCA				CA			
		q _e estimado (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _e estimado (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
Benzeno	1	0,0971	0,0198	0,0178	0,7804	0,0984	0,0147	0,0375	0,7869
	5	0,4914	0,0173	0,1137	0,779	0,5106	0,014	0,2343	0,8268
	10	0,9739	0,0163	0,398	0,8974	1,047	0,0106	0,7917	0,9429
	20	1,7658	0,0165	0,6572	0,8845	2,1083	0,0094	1,7116	0,9527
Tolueno	1	0,0997	0,0204	0,0118	0,7088	0,1005	0,0159	0,0321	0,778
	5	0,4919	0,0175	0,124	0,8155	0,4989	0,0138	0,87	0,8612
	10	0,9706	0,0175	0,2032	0,7314	1,0018	0,0135	0,5328	0,9043
	20	1,8814	0,0172	0,4282	0,7338	2,0759	0,011	1,4041	0,9924
Etilbenzeno	1	0,10005	0,0221	0,0054	0,6148	0,1015	0,0151	0,0412	0,8731
	5	0,4967	0,0232	0,0171	0,5681	0,5031	0,0151	0,1919	0,8397
	10	0,9964	0,0209	0,1057	0,7042	0,9989	0,0158	0,3236	0,8058
	20	1,9908	0,0188	0,3191	0,7341	2,012	0,0163	0,5908	0,8124
Xileno	1	0,10009	0,0191	0,0024	0,3392	0,1007	0,0143	0,0466	0,8647
	5	0,501	0,0195	0,0609	0,7001	0,5049	0,0163	0,1659	0,8403
	10	0,9906	0,0182	0,8412	0,7281	1,0039	0,0161	0,3244	0,8327
	20	1,95	0,0158	0,5217	0,6989	1,9896	0,0149	0,933	0,9127

Fonte: elaborada pela autora.

De forma geral, o modelo de Pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste aos dados obtidos nos ensaios de adsorção com carvão ativado, visto que os valores dos coeficientes de correlação para este adsorvente foram superiores em todos os monocompostos. É importante salientar que o modelo Pseudo-primeira ordem baseia-se no princípio de que a velocidade de remoção do adsorbato em relação ao tempo de contato é proporcional à diferença na concentração da saturação e ao número de sítios ativos no sólido. Neste sentido, em muitos casos, o modelo não se ajusta a toda faixa de tempo de contato, sendo geralmente aplicável apenas nos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção. (HO e MCKAY, 1998).

As Figuras 47, 48, 49 e 50 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-segunda ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em sistemas monocompostos, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L e utilizando cinza de casca de arroz.

Figura 47 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Benzeno monocomposto com CCA 10 g/L.

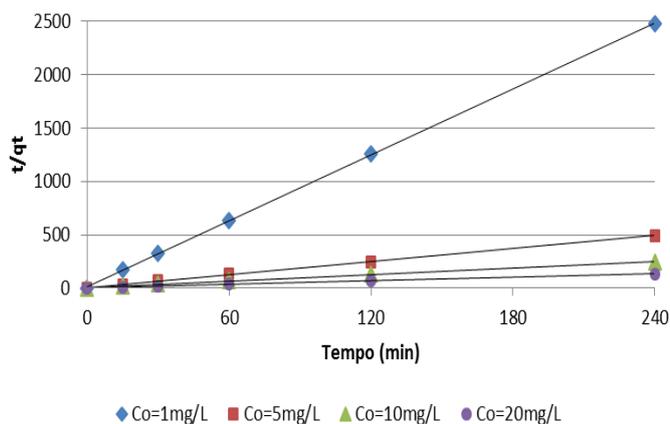


Figura 48 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Tolueno monocomposto com CCA 10 g/L.

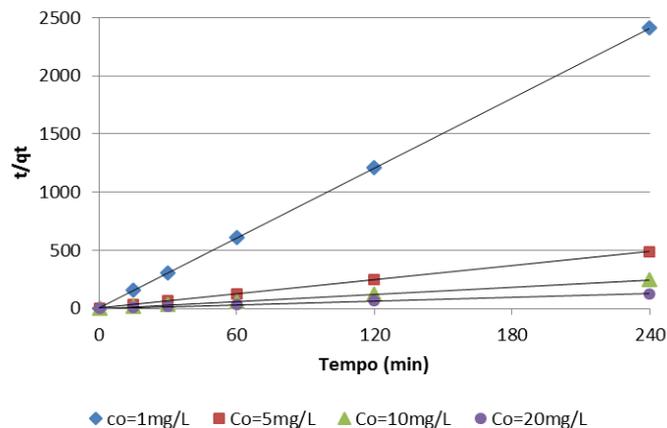


Figura 49 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Etilbenzeno monocomposto com CCA 10 g/L.

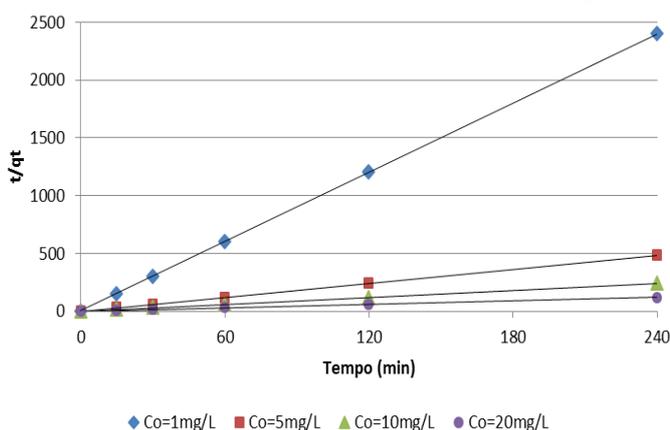
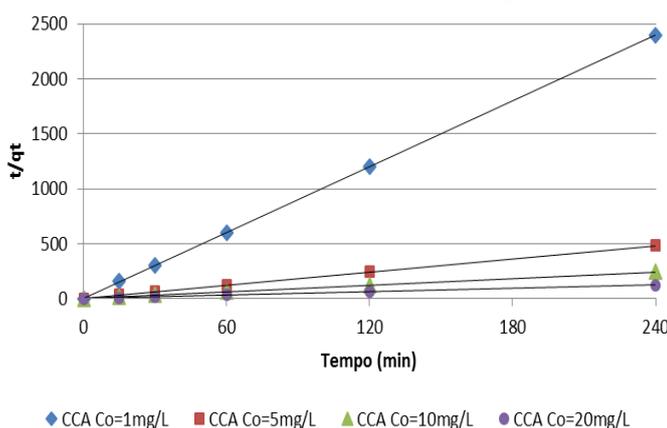


Figura 50 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Xileno monocomposto com CCA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As Figuras 51, 52, 53 e 54 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-segunda ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em sistemas monocompostos, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L e utilizando carvão ativado.

Figura 51 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Benzeno monocomposto com CA 10 g/L.

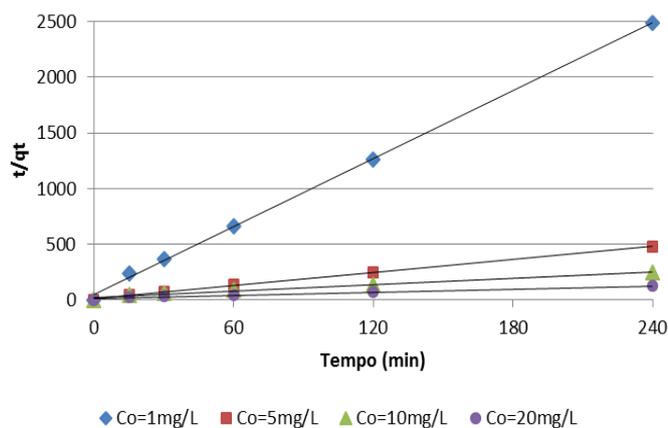


Figura 52 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Tolueno monocomposto com CA 10 g/L.

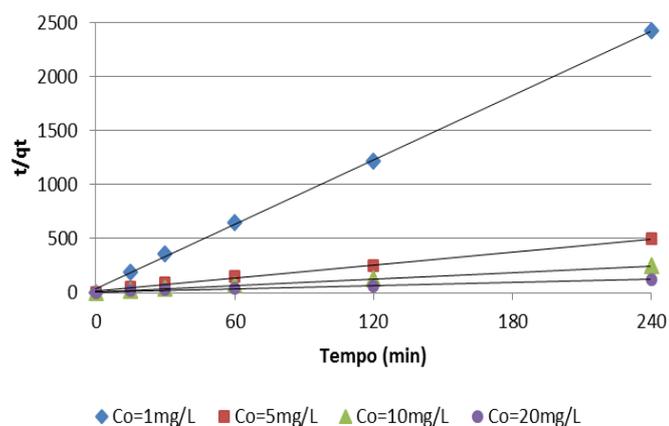


Figura 53 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Etilbenzeno monocomposto com CA 10 g/L.

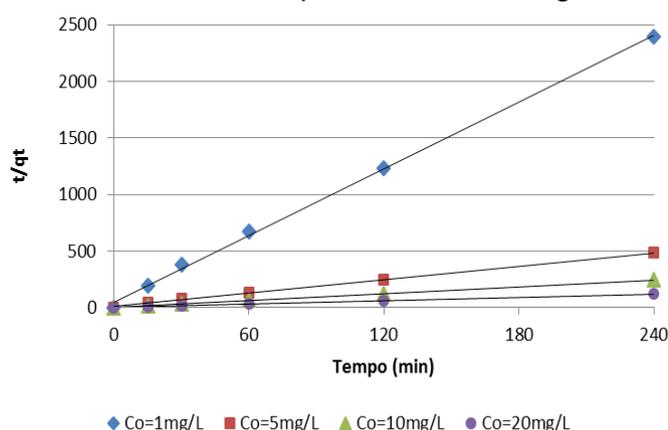
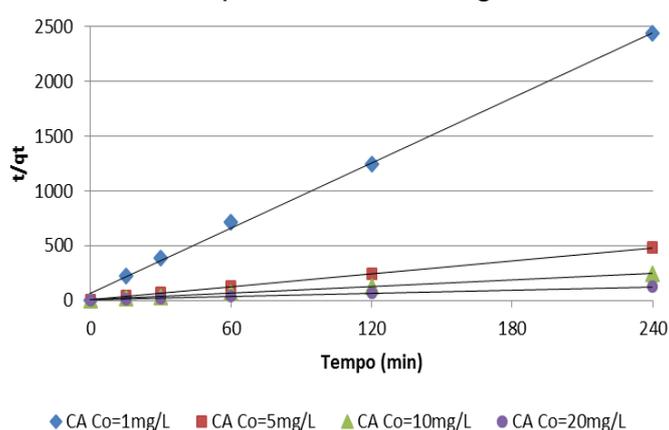


Figura 54 – Modelo Pseudo-segunda ordem para Xileno monocomposto com CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Através dos gráficos, é possível observar que, para todos os compostos, a cinética de Pseudo-segunda ordem apresentou ajuste satisfatório para cinza de casca de arroz e para o carvão ativado em todas concentrações estudadas.

Na Tabela 26 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-segunda ordem (k_2 , h e q_e) para os ensaios realizados com os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em sistemas monocompostos, em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Tabela 26 – Constantes para Pseudo-segunda ordem para monocompostos.

Composto	C ₀ (mg/L)	CCA				CA			
		q _e (mg/g)	K ₂ (g.min/mg)	h ₂ (mg/g.min)	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g.min/mg)	h ₂ (mg/g.min)	R ²
Benzeno	1	0,0971	8,5804	0,0809	0,9999	0,0984	2,0758	0,0201	0,9989
	5	0,4914	1,0647	0,2571	0,9998	0,5106	0,2880	0,0751	0,9981
	10	0,9739	0,218	0,2068	0,9988	1,047	0,0418	0,0459	0,9804
	20	1,7658	0,1434	0,4473	0,9992	2,1083	0,0156	0,0693	0,9665
Tolueno	1	0,0997	15,5431	0,1545	0,9999	0,1005	2,8415	0,0287	0,9994
	5	0,4919	0,9497	0,2298	0,9998	0,4989	0,2523	0,0628	0,9969
	10	0,9706	0,6154	0,5798	0,9999	1,0018	0,1157	0,1162	0,9967
	20	1,8814	0,2737	0,9688	0,9998	2,0759	0,0271	0,1168	0,987
Etilbenzeno	1	0,10005	48,8011	0,4885	0,9999	0,1015	0,1941	0,002	0,9987
	5	0,4967	18,9404	4,6728	0,9999	0,5031	0,4302	0,1089	0,999
	10	0,9964	1,8823	1,8688	0,9999	0,9989	0,2894	0,2888	0,9994
	20	1,9908	0,4864	1,9278	0,9999	2,012	0,1724	0,6979	0,9996
Xileno	1	0,10009	58,1652	0,5827	0,9999	0,1007	1,4989	0,0152	0,9979
	5	0,501	2,8581	0,7174	0,9999	0,5049	0,5962	0,152	0,9996
	10	0,9906	0,7963	0,7814	0,9999	1,0039	0,3043	0,3067	0,9996
	20	1,95	0,1811	0,6889	0,9996	1,9896	0,0776	0,3073	0,9975

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores de coeficientes de correlação indicam que o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem se ajustou satisfatoriamente aos dados cinéticos obtidos para os compostos BTEX em diferentes concentrações. Outros autores (LUZ, 2009; SOUZA, 2013; STOFELA, 2014; VIGNOLA, 2011), utilizando carvão ativado e adsorventes alternativos na remoção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, também identificaram este modelo como o mais representativo quando comparado com o Pseudo-primeira ordem.

Para os ensaios realizados em diferentes concentrações iniciais para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno observa-se que a constante de velocidade k_2 diminui à medida que a concentração aumenta, indicando que o parâmetro concentração influencia no comportamento desta constante. No entanto, não se verifica a mesma ordem de crescimento para k_2 nas diferentes concentrações. Observa-se uma grande variabilidade tanto para CCA quanto para o CA. Para a CCA, na concentração inicial de 1 mg/L, os valores de k_2 aumentam na ordem benzeno < tolueno < etilbenzeno < xileno. Para 5 mg/L, tem-se tolueno < benzeno < xileno < etilbenzeno. Para 10 mg/L a ordem foi benzeno < tolueno < xileno < etilbenzeno e

para 20 mg/L observa-se benzeno < xileno < tolueno < etilbenzeno. Nos ensaios com o CA na concentração de 1 mg/L a ordem crescente foi etilbenzeno < xileno < benzeno < tolueno. Para 5 mg/L, tem-se tolueno < benzeno < etilbenzeno < xileno. Para 10 mg/L observa-se benzeno < tolueno < etilbenzeno < xileno e para 20 mg/L, a ordem foi benzeno < tolueno < xileno < etilbenzeno.

Além disto, para as mesmas condições de adsorção, os valores de h , que corresponde à velocidade inicial de adsorção, foram sempre superiores para a cinza de casca de arroz, corroborando com os resultados já apresentados nos quais se observa uma adsorção mais rápida da CCA nos tempos iniciais do processo.

Considerando que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção (h), o etilbenzeno foi o composto que apresentou maior velocidade de adsorção quando utilizada CCA nas concentrações de 5, 10 e 20 mg/L e o xileno na concentração de 1 mg/L. Já para o CA, o xileno apresentou maior velocidade nas concentrações de 5 e 10 mg/L, o etilbenzeno para a concentração de 20 mg/L e o tolueno para concentração de 1 mg/L.

Apesar do modelo de Pseudo-segunda ordem descrever adequadamente o processo de adsorção, Luz (2009) indica que o modelo de Difusão intrapartícula deve ser aplicado para identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente.

Conforme Souza (2013), este modelo assume que a adsorção é controlada por 3 estágios: (I) estágio linear que começa com uma difusão rápida na superfície externa da partícula; (II) estágio linear que começa com uma adsorção gradual, no qual a Difusão intrapartícula é a etapa determinante e (III) estágio final no qual começa o equilíbrio e quando a Difusão intrapartícula diminui devido ao aumento da concentração do soluto na solução.

As Figuras 55, 56, 57 e 58 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Difusão intrapartícula, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em sistemas monocompostos, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L e utilizando cinza de casca de arroz.

Figura 55 – Difusão intrapartícula para Benzeno monocomposto com CCA 10 g/L.

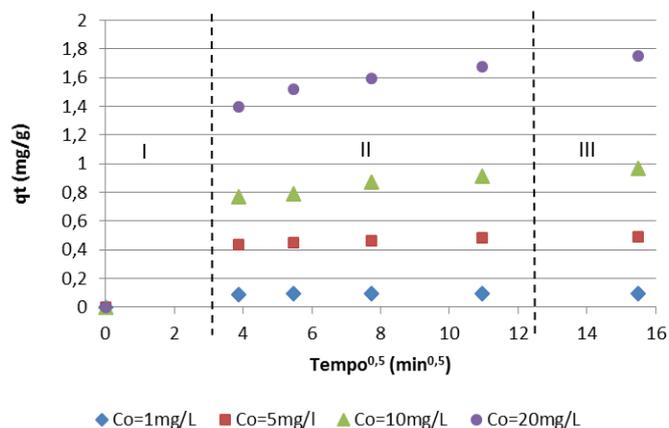


Figura 56 – Difusão intrapartícula para Tolueno monocomposto com CCA 10 g/L.

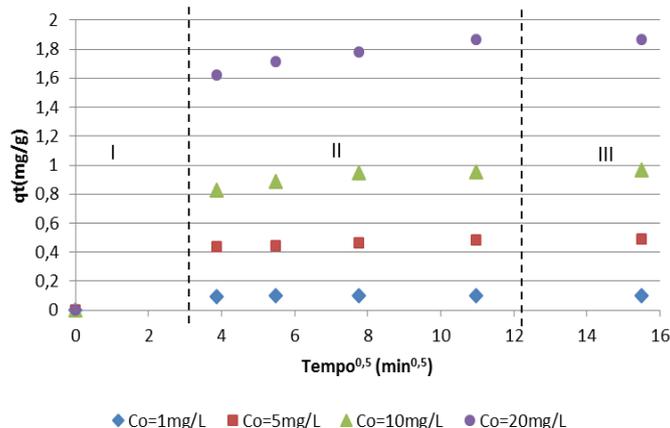


Figura 57 – Difusão intrapartícula para Etilbenzeno monocomposto com CCA 10 g/L.

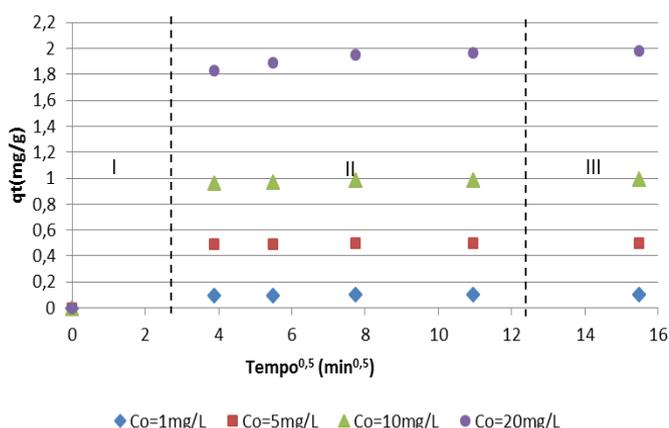
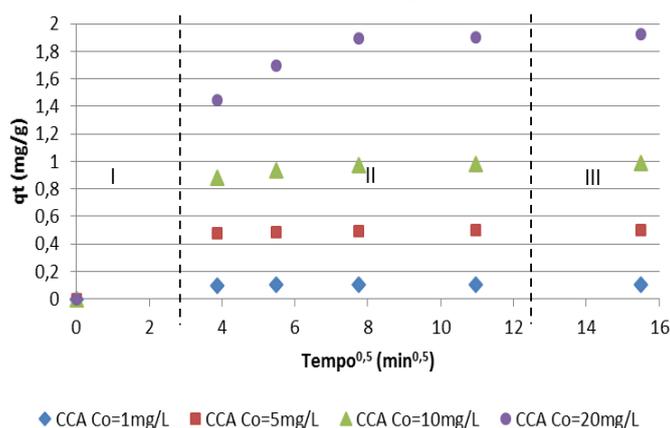


Figura 58 – Difusão intrapartícula para Xileno monocomposto com CCA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As Figuras 59, 60, 61 e 62 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Difusão intrapartícula, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em sistemas monocompostos, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L e utilizando carvão ativado.

Figura 59 – Difusão intrapartícula para Benzeno monocomposto com CA 10 g/L.

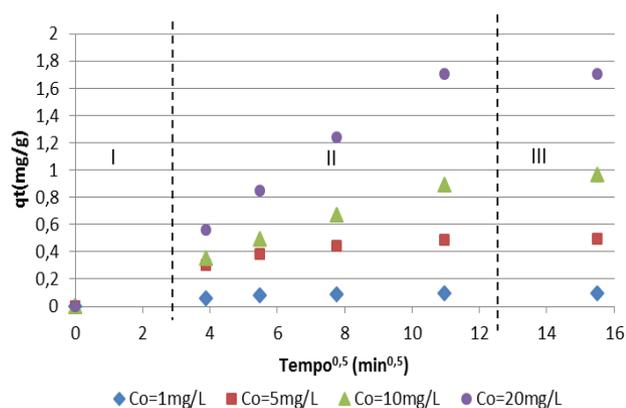


Figura 60 – Difusão intrapartícula para Tolueno monocomposto com CA 10 g/L.

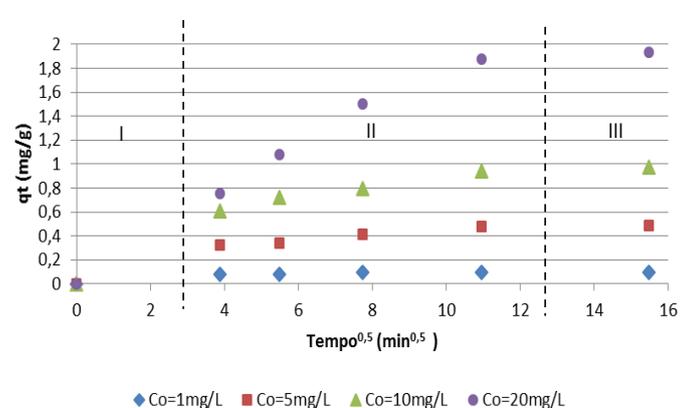


Figura 61 – Difusão intrapartícula para Etilbenzeno monocomposto com CA 10 g/L.

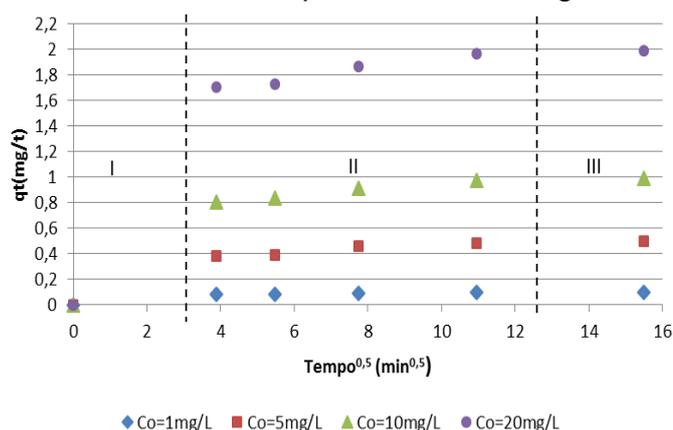
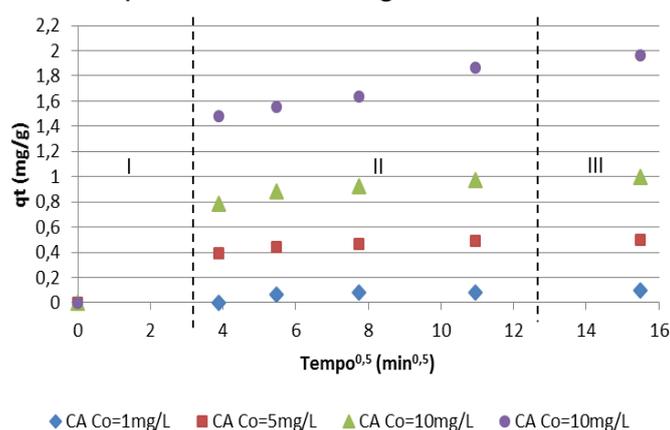


Figura 62 – Difusão intrapartícula para Xileno monocomposto com CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

A partir da análise das figuras apresentadas, verifica-se que o primeiro estágio se completa nos 15 minutos iniciais de contato adsorbato/adsorvente. O segundo estágio corresponde à difusão do adsorbato através dos poros do material e apresenta uma relação linear que pode indicar que a Difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante do processo. Deste modo, o cálculo de k_{in} é feito, neste estágio. O terceiro estágio é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração.

Na Tabela 27 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Difusão intrapartícula (K_{in} e C) para os ensaios realizados com os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em sistemas monocompostos, em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Tabela 27 – Constantes para Difusão intrapartícula para monocompostos.

Composto	C ₀ (mg/L)	CCA			CA		
		K _{in} (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	K _{in} (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)	R ²
Benzeno	1	0,0009	0,0869	0,7552	0,0043	0,0518	0,8336
	5	0,0069	0,4094	0,9794	0,0254	0,227	0,9236
	10	0,0216	0,6846	0,9448	0,0758	0,0714	0,9971
	20	0,0379	1,2806	0,9373	0,1619	0,0469	0,9977
Tolueno	1	0,0007	0,0925	0,7113	0,0027	0,0699	0,9696
	5	0,0065	0,4105	0,9951	0,0222	0,2325	0,9828
	10	0,0174	0,7837	0,8258	0,04	0,4499	0,9843
	20	0,0324	1,5191	0,9683	0,1577	0,1984	0,9835
Etilbenzeno	1	0,0001	0,0984	0,9946	0,0029	0,0654	0,9502
	5	0,0005	0,4913	0,9058	0,0159	0,3171	0,9365
	10	0,0005	0,9485	0,8812	0,0248	0,7091	0,9928
	20	0,004	1,7807	0,8513	0,0196	0,7708	0,9656
Xileno	1	0,0004	0,096	0,4646	0,0004	0,0529	0,9728
	5	0,0026	0,4699	0,9312	0,0129	0,3564	0,8556
	10	0,0132	0,8478	0,8148	0,0248	0,7172	0,8854
	20	0,0623	1,2996	0,7788	0,0534	1,2556	0,9762

Fonte: elaborada pela autora

Em algumas condições, o modelo de difusão não apresentou um ajuste adequado aos dados experimentais, indicando que nem sempre a Difusão intrapartícula é a etapa controladora do processo de adsorção. Para ambos adsorventes e para todos os compostos, com exceção do etilbenzeno para CA, observa-se que o valor de K_{in} é crescente à medida que a concentração inicial aumenta. Segundo Stofela (2014), isto indica que quanto maior a concentração inicial, maior é o efeito da camada limite no processo. O efeito da camada limite também está associado ao valor de C, cujo aumento corresponde a uma maior espessura desta camada. (NASCIMENTO et al., 2014). Para a CCA, os valores de C em cada composto apresentaram crescimento conforme o aumento da concentração inicial. Já para o CA, nem sempre se observou este comportamento. Isto pode estar associado à diferença de granulometria entre os dois adsorventes, sendo a CCA mais fina e apresentando um número superior de partículas para mesma massa utilizada nos ensaios.

Analisando cada adsorvente para cada concentração inicial, observa-se que os valores k_{in} foram baixos e não seguiram a mesma ordem crescente para os

compostos BTEX. Para a CCA, nas concentrações iniciais de 1, 10 e 20 mg/L, os valores da constante de Difusão intrapartícula k_i aumentam na ordem etilbenzeno > xileno > tolueno > benzeno, e na concentração de 5 mg/L tem-se xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno. Já para o CA, como também observado para o modelo de Pseudo-segunda ordem, a variabilidade foi maior. Para concentração inicial de 1 mg/L, observa-se xileno > tolueno > etilbenzeno > benzeno. Na concentração de 5 mg/L tem-se xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno e para 10 mg/L xileno = etilbenzeno > tolueno > benzeno. Para 20 mg/L, tem-se etilbenzeno > xileno > tolueno > benzeno.

De forma geral, o benzeno e o tolueno apresentam os maiores valores de K_{in} . Neste aspecto, Luz (2009) destaca que o tolueno e o benzeno possivelmente adsorvam nos microporos do carvão ativado por apresentarem uma menor estrutura, justificando os valores de k_{in} superiores determinados para o CA quando comparado aos valores obtidos para a CCA.

Considerando os modelos avaliados, o de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para os monocompostos. Comparando os valores de k_{in} com os valores k_2 do modelo de Pseudo-segunda ordem, observa-se uma inversão de tendência de crescimento entre os valores quando ajustadas as unidades de grandeza. Segundo Souza (2013), isto indica que tanto a Difusão intrapartícula quanto a adsorção química podem ser etapas determinantes do processo.

6.2.2.6 Remoção em Mistura BTEX

Na sequência são apresentados os resultados de q (concentração do composto orgânico adsorvido em mg/g) e % **Remoção** para cada componente da mistura BTEX, em função do tempo de contato, da concentração inicial de cada adsorbato na solução, do tipo de adsorvente e da dosagem do adsorvente. As Tabelas 28, 29, 30 e 31 apresentam os resultados para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente.

Tabela 28 – Resultados da cinética de adsorção para Benzeno multicomponente.

Co total BTEX (mg/L)	Adsorv.	Dosagem do Adsorv. (g/L)	q (mg/g) Benzeno					% Remoção Benzeno				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
4 (1/1/1/1)	CCA	10	0,0402	0,074	0,0780	0,0857	0,0889	40,2	74,0	78,0	85,7	88,9
	CCA	20	0,0326	0,0419	0,0452	0,0472	0,0474	65,2	83,9	90,5	94,4	94,8
	CA	10	0,0041	0,0295	0,0441	0,0878	0,0964	4,15	29,5	44,1	87,8	96,5
	CA	20	0,0059	0,0146	0,0442	0,0484	0,0494	11,8	29,3	88,6	96,8	98,9
20 (5/5/5/5)	CCA	10	0,2536	0,3420	0,3622	0,4020	0,4106	50,7	68,4	72,4	80,4	82,1
	CCA	20	0,1686	0,2010	0,2196	0,2275	0,2415	67,5	80,4	87,8	91,0	96,6
	CA	10	0,1624	0,1987	0,3303	0,4336	0,4786	32,5	39,7	66,1	86,7	95,7
	CA	20	0,117	0,1627	0,2202	0,2399	0,2475	46,8	65,1	88,1	95,9	99,0
40 (10/10/10/10)	CCA	10	0,5870	0,6344	0,6838	0,7924	0,9121	58,7	63,4	68,4	79,2	91,2
	CCA	20	0,3603	0,39	0,4039	0,4585	0,4629	72,1	78,0	80,8	91,7	92,6
	CA	10	0,2356	0,4116	0,6653	0,7988	0,9240	23,6	41,2	66,5	79,9	92,4
	CA	20	0,2409	0,3026	0,4253	0,4769	0,4873	48,2	60,5	85,1	95,4	97,5
80 (20/20/20/20)	CCA	10	1,0092	1,2523	1,2849	1,3798	1,5752	50,5	62,6	64,3	68,9	78,8
	CCA	20	0,4593	0,6566	0,7017	0,7912	0,8509	45,9	65,7	70,2	79,1	85,1
	CA	10	0,8944	1,0911	1,3562	1,6336	1,8644	44,7	54,6	67,8	81,7	93,2
	CA	20	0,4779	0,6327	0,0868	0,9492	0,9807	47,8	63,3	86,9	94,9	98,1

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 29 – Resultados da cinética de adsorção para Tolueno multicomponente.

Co total BTEX (mg/L)	Adsorv.	Dosagem do Adsorv. (g/L)	q (mg/g) Tolueno					% Remoção Tolueno				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
4 (1/1/1/1)	CCA	10	0,0610	0,0839	0,0894	0,0945	0,0947	61,3	83,9	89,4	94,5	94,7
	CCA	20	0,0434	0,0469	0,0479	0,0484	0,0493	86,8	93,8	95,8	96,8	98,6
	CA	10	0,0154	0,03	0,0474	0,087	0,0971	15,4	32,0	47,4	87,0	97,1
	CA	20	0,0101	0,0195	0,0409	0,0472	0,0491	20,3	38,9	81,8	94,4	98,3
20 (5/5/5/5)	CCA	10	0,2956	0,3703	0,4019	0,4429	0,4525	59,1	74,1	80,4	88,6	90,5
	CCA	20	0,1971	0,2226	0,2345	0,2390	0,2463	78,9	89,0	93,8	95,6	98,5
	CA	10	0,2315	0,2428	0,3255	0,4477	0,4865	46,3	48,6	65,1	89,6	97,3
	CA	20	0,1438	0,1743	0,2193	0,2402	0,247	57,6	69,7	87,7	96,1	98,8
40 (10/10/10/10)	CCA	10	0,6351	0,6871	0,7414	0,7791	0,9117	63,5	68,7	74,1	77,9	91,2
	CCA	20	0,0398	0,4186	0,4458	0,4676	0,4795	79,7	83,7	89,2	93,5	95,9
	CA	10	0,2442	0,3584	0,8390	0,8537	0,9599	24,4	35,8	83,9	85,4	95,9
	CA	20	0,2241	0,2985	0,4324	0,4845	0,4926	44,8	59,7	86,5	96,9	98,5
80 (20/20/20/20)	CCA	10	1,136	1,3588	1,4055	1,4788	1,6817	56,8	67,9	70,3	73,9	84,1
	CCA	20	0,5211	0,7183	0,7979	0,8728	0,9228	52,1	71,8	79,8	87,3	92,3
	CA	10	0,9137	1,0826	1,4536	1,7649	1,9404	45,7	54,1	72,7	88,2	97,0
	CA	20	0,5063	0,5953	0,8943	0,9668	0,9846	50,6	59,5	89,4	96,7	98,5

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 30 – Resultados da cinética de adsorção para Etilbenzeno multicomponente.

Co total BTEX (mg/L)	Adsorv.	Dosagem do Adsorv. (g/L)	q (mg/g) Etilbenzeno					% Remoção Etilbenzeno				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
4 (1/1/1/1)	CCA	10	0,0903	0,0959	0,0975	0,0987	0,0988	90,3	95,9	97,5	98,7	98,8
	CCA	20	0,045	0,049	0,0493	0,0497	0,0497	90,1	98,1	98,6	99,4	99,5
	CA	10	0,0472	0,0616	0,0739	0,0973	0,0973	47,3	61,6	73,9	92,9	97,3
	CA	20	0,0346	0,0390	0,0452	0,0471	0,0486	69,3	78,2	90,4	94,2	97,4
20 (5/5/5/5)	CCA	10	0,4443	0,4615	0,4783	0,4879	0,4897	88,8	92,3	95,7	97,6	97,9
	CCA	20	0,2377	0,2439	0,2466	0,2475	0,2492	95,1	97,6	98,7	99,0	99,7
	CA	10	0,3132	0,3211	0,4246	0,4759	0,4922	62,6	64,2	84,9	95,2	98,4
	CA	20	0,1774	0,2064	0,235	0,2431	0,2479	70,1	82,6	94,0	97,3	99,2
40 (10/10/10/10)	CCA	10	0,867	0,8922	0,9302	0,9443	0,9797	86,7	89,2	93,0	94,4	97,9
	CCA	20	0,4743	0,4798	0,4886	0,4932	0,4958	94,9	95,9	97,7	98,7	99,2
	CA	10	0,5147	0,5972	0,8472	0,9374	0,9821	51,5	59,7	84,7	93,7	98,2
	CA	20	0,3459	0,3949	0,4667	0,4909	0,4952	69,2	78,9	93,3	98,2	99,0
80 (20/20/20/20)	CCA	10	1,5304	1,6685	1,766	1,8052	1,9099	76,5	83,4	88,3	90,3	95,5
	CCA	20	0,8317	0,8894	0,9396	0,9676	0,9834	83,2	88,9	93,9	96,7	98,3
	CA	10	1,2793	1,4529	1,6928	1,8822	1,9758	63,9	72,6	84,6	94,1	98,8
	CA	20	0,7317	0,8549	0,9467	0,9777	0,9945	73,2	85,5	96,7	97,8	99,5

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 31 – Resultados da cinética de adsorção para Xileno multicomponente.

Co total BTEX (mg/L)	Adsorv.	Dosagem do Adsorv. (g/L)	q (mg/g) Xileno					% Remoção Xileno				
			Tempo (minuto)					Tempo (minuto)				
			15	30	60	120	240	15	30	60	120	240
4 (1/1/1/1)	CCA	10	0,0918	0,1	0,1	0,1	0,1	91,8	100	100	100	100
	CCA	20	0,0491	0,05	0,05	0,05	0,05	98,3	100	100	100	100
	CA	10	0,033	0,0507	0,0607	0,0924	0,1	33,0	50,8	60,7	92,4	100
	CA	20	0,0306	0,0337	0,0429	0,0466	0,05	61,2	67,5	85,9	93,3	100
20 (5/5/5/5)	CCA	10	0,43	0,4526	0,4735	0,4895	0,4919	86,0	90,5	94,7	97,9	98,4
	CCA	20	0,2349	0,2447	0,2471	0,2483	0,25	93,9	97,9	98,8	99,3	100
	CA	10	0,2448	0,274	0,3913	0,4649	0,4916	48,9	54,8	78,3	92,9	98,3
	CA	20	0,1516	0,1887	0,2262	0,2379	0,2478	60,7	75,5	90,5	95,2	99,1
40 (10/10/10/10)	CCA	10	0,8355	0,8657	0,9183	0,9366	0,9776	83,5	86,6	91,8	93,7	97,7
	CCA	20	0,4656	0,4755	0,4863	0,4941	0,4966	93,1	95,1	97,3	98,8	99,3
	CA	10	0,4226	0,4961	0,7838	0,9143	0,9744	42,3	49,6	78,4	91,4	97,4
	CA	20	0,3021	0,3605	0,45	0,4839	0,4933	60,4	72,1	90,0	96,8	98,7
80 (20/20/20/20)	CCA	10	1,4732	1,5805	1,7214	1,7725	1,8913	73,7	79,0	86,1	88,6	94,6
	CCA	20	0,8118	0,8665	0,9281	0,961	0,98	81,2	86,7	92,8	96,1	98,0
	CA	10	0,9827	1,3436	1,5995	1,8313	1,9623	49,1	67,2	79,9	91,6	98,1
	CA	20	0,6101	0,8375	0,9206	0,9618	0,9935	61,0	83,7	92,1	96,2	99,3

Fonte: elaborada pela autora.

O comportamento observado para os compostos na mistura BTEX é semelhante ao discutido anteriormente nos resultados para monocompostos, onde ambos adsorventes ao final do tempo de 240 minutos apresentam capacidades máximas de adsorção semelhantes. No entanto, destaca-se que nos diferentes tempos de contato, a remoção de cada composto na mistura foi menor que a remoção obtida quando em sistema de monocomposto, indicando que quando integrantes de uma mistura, os compostos BTEX podem apresentar alterações nas suas cinéticas.

Remoções mais elevadas para todos os compostos foram obtidas para as misturas com concentrações iniciais de 1 e 5 mg/L de cada composto, onde se destaca a remoção total de xileno para a mistura 1B/1T/1E/1X quando utilizada a cinza de casca de arroz.

Para as misturas com concentrações mais elevadas, o percentual de remoção foi satisfatório no tempo de 240 minutos. Considerando a maior concentração utilizada 20B/20T/20E/20X, na menor dosagem (10 g/L), a remoção máxima para CCA foi de 78,8% de benzeno, 84,1% de tolueno, 95,5% de etilbenzeno e 94,6% de xileno. Já para o CA, a remoção foi de 93,2% para o benzeno, 97% para o tolueno, 98,8% para etilbenzeno e 98,1% para o xileno. Salienta-se que nestas misturas BTEX a maior capacidade de adsorção foi obtida na seguinte ordem: etilbenzeno > xileno > tolueno > benzeno.

Este comportamento foi observado na maioria dos ensaios para as misturas, sendo o xileno e o etilbenzeno os compostos preferencialmente adsorvidos, apresentado remoções mais elevadas que as obtidas para benzeno e tolueno. Stofela (2014), ao analisar misturas BTX, constatou que a adsorção do xileno ocorre independentemente da presença do benzeno e do tolueno, enquanto os compostos tolueno e benzeno competem pelos sítios ativos disponíveis. Luz (2009), ao adsorver misturas BTX com carvão ativado, constatou que o xileno é o composto mais competitivo pelo sítio ativo, visto que sua polaridade é menor que tolueno e benzeno.

Nas Tabelas 32, 33, 34 e 35 são apresentados os resultados comparativos da remoção de cada monocomposto isolado e em mistura BTEX, bem como da remoção total do processo de adsorção. O percentual de remoção total corresponde ao somatório das remoções de cada composto e sua concentração inicial na mistura BTEX. Os dados foram comparados para cada adsorvente (CCA e CA) nas dosagens utilizadas (10 e 20 g/L).

Tabela 32 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CCA na dosagem de 10 g/L.

C_o Benz mg/L	C_o Tol mg/L	C_o Etilb mg/L	C_o Xil mg/L	Rem Benz %	Rem Tol %	Rem Etilb %	Rem Xil %	Rem Total %
1	0	0	0	96,6	0	0	0	96,6
0	1	0	0	0	99,6	0	0	99,6
0	0	1	0	0	0	100	0	100
0	0	0	1	0	0	0	100	100
1	1	1	1	88,9	94,7	98,8	100	95,6
5	0	0	0	97,7	0	0	0	97,7
0	5	0	0	0	97,8	0	0	97,8
0	0	5	0	0	0	99,3	0	99,3
0	0	0	5	0	0	0	100	100
5	5	5	5	82,1	90,5	97,9	98,4	92,2
10	0	0	0	96,5	0	0	0	96,5
0	10	0	0	0	96,5	0	0	96,5
0	0	10	0	0	0	99,5	0	99,5
0	0	0	10	0	0	0	98,7	98,7
10	10	10	10	91,2	91,2	97,9	97,7	94,5
20	0	0	0	87,6	0	0	0	87,6
0	20	0	0	0	93,2	0	0	93,2
0	0	20	0	0	0	99,3	0	99,3
0	0	0	20	0	0	0	96,4	96,4
20	20	20	20	78,8	84,1	95,5	94,6	88,2

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 33 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CCA na dosagem de 20 g/L.

C_o Benz mg/L	C_o Tol mg/L	C_o Etilb mg/L	C_o Xil mg/L	Rem Benz %	Rem Tol %	Rem Etilb %	Rem Xil %	Rem Total %
1	0	0	0	98,2	0	0	0	98,2
0	1	0	0	0	99,8	0	0	99,2
0	0	1	0	0	0	100	0	100
0	0	0	1	0	0	0	100	100
1	1	1	1	94,8	98,6	99,5	100	98,1
5	0	0	0	99,8	0	0	0	99,8
0	5	0	0	0	98,9	0	0	98,9
0	0	5	0	0	0	99,7	0	99,7
0	0	0	5	0	0	0	100	100
5	5	5	5	96,6	98,5	99,7	100	98,7
10	0	0	0	98,7	0	0	0	98,7
0	10	0	0	0	98,2	0	0	98,2
0	0	10	0	0	0	99,8	0	99,8
0	0	0	10	0	0	0	99,6	99,6
10	10	10	10	92,6	95,9	99,2	99,3	96,7
20	0	0	0	95,9	0	0	0	95,9
0	20	0	0	0	98,2	0	0	98,2
0	0	20	0	0	0	99,7	0	99,7
0	0	0	20	0	0	0	99,4	99,4
20	20	20	20	85,1	92,3	98,3	98	93,4

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 34 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CA na dosagem de 10 g/L.

C_o Benz mg/L	C_o Tol mg/L	C_o Etilb mg/L	C_o Xil mg/L	Rem Benz %	Rem Tol %	Rem Etilb %	Rem Xil %	Rem Total %
1	0	0	0	96,5	0	0	0	96,5
0	1	0	0	0	99,1	0	0	99,1
0	0	1	0	0	0	100	0	100
0	0	0	1	0	0	0	98,4	98,4
1	1	1	1	96,5	97,1	97,3	100	97,7
5	0	0	0	99,4	0	0	0	99,4
0	5	0	0	0	96,9	0	0	96,9
0	0	5	0	0	0	99	0	99
0	0	0	5	0	0	0	100	100
5	5	5	5	95,7	97,3	98,4	98,3	97,4
10	0	0	0	96,9	0	0	0	96,9
0	10	0	0	0	97,5	0	0	97,5
0	0	10	0	0	0	98,7	0	98,7
0	0	0	10	0	0	0	99,4	99,4
10	10	10	10	92,4	95,9	98,2	97,4	96
20	0	0	0	95	0	0	0	95
0	20	0	0	0	96,8	0	0	96,8
0	0	20	0	0	0	99,7	0	99,7
0	0	0	20	0	0	0	97,7	97,7
20	20	20	20	93,2	97	98,8	98,1	96,8

Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 35 – Remoção de cada composto e remoção total em diferentes concentrações iniciais para a CA na dosagem de 20 g/L.

C_o Benz mg/L	C_o Tol mg/L	C_o Etilb mg/L	C_o Xil mg/L	Rem Benz %	Rem Tol %	Rem Etilb %	Rem Xil %	Rem Total %
1	0	0	0	99,3	0	0	0	99,3
0	1	0	0	0	99,6	0	0	99,6
0	0	1	0	0	0	98,7	0	98,7
0	0	0	1	0	0	0	99	99
1	1	1	1	98,9	98,3	97,4	100	98,6
5	0	0	0	99,5	0	0	0	99,5
0	5	0	0	0	98,7	0	0	98,7
0	0	5	0	0	0	99,4	0	99,4
0	0	0	5	0	0	0	100	100
5	5	5	5	99	98,8	99,2	99,1	99
10	0	0	0	93,1	0	0	0	93,1
0	10	0	0	0	98,5	0	0	98,5
0	0	10	0	0	0	97,9	0	97,9
0	0	0	10	0	0	0	99,3	99,3
10	10	10	10	97,5	98,5	99	98,7	98,4
20	0	0	0	91,6	0	0	0	91,6
0	20	0	0	0	97,9	0	0	97,9
0	0	20	0	0	0	99,8	0	99,8
0	0	0	20	0	0	0	99	99
20	20	20	20	98,1	98,5	99,5	99,3	98,8

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores de remoção total apresentados nas tabelas foram elevados para a faixa de concentração estudada. O menor valor foi de 88,2%, obtido na adsorção da mistura 20B/20T/20E/20X com CCA 20 g/L. Considerando que as contaminações com esses compostos na maioria das vezes ocorrem através de misturas, a remoção total obtida em sistemas multicompostos, nas diferentes concentrações, foram satisfatórias para CCA e para o CA nas dosagens de 10 e 20 g/L.

A remoção no sistema monocomposto foi, em grande parte dos ensaios, superior que a remoção do composto na mistura BTEX. Esta diferença ficou mais evidente para o benzeno e tolueno, enquanto que para o etilbenzeno e xileno os valores foram próximos. Luz (2009), ao estudar misturas binárias com benzeno, tolueno e xileno, constatou que tanto o benzeno quanto o tolueno são inibidos pela presença do xileno sendo este composto preferencialmente adsorvido. Hernández et al. (2010) utilizaram óxido de silício para remoção de BTX e obtiveram uma maior remoção de xileno. Os autores salientam que esse comportamento ocorre porque as moléculas de xileno, quando misturadas com tolueno ou benzeno, por serem maiores chegam à superfície do adsorvente e ocupam maior quantidade de sítios disponíveis, impossibilitando o segundo composto de ser adsorvido completamente.

Entre as dosagens de adsorventes (10 g/L e 20 g/L) utilizadas, os valores de remoção total foram ligeiramente superiores na dosagem de 20 g/L. Carvalho (2011) destaca que as remoções dos compostos aumentam com o aumento da massa do adsorvente, sendo isto normalmente atribuído a uma maior disponibilidade da área superficial, com a decorrente presença de mais sítios ativos de adsorção.

Entre os adsorventes (CCA e CA), as remoções foram semelhantes, exceto para o composto benzeno, onde fica evidente uma maior remoção do composto quando utilizado carvão ativado principalmente nas misturas BTEX. Este resultado corrobora com o que já foi discutido anteriormente nos sistemas monocompostos, evidenciando que a adsorção do benzeno ocorre em adsorventes com micro e mesoporosidade. Estes resultados podem justificar a alta eficiência de remoção obtida por Caetano (2014) quando utilizou filtros com mistura de 50% de carvão ativado e 50% de cinza de casca de arroz para adsorção de TPH e BTEX em água subterrânea. No estudo, os filtros com 100% de carvão ativado e filtros com a mistura 50% de carvão ativado e 50% de cinza de casca de arroz se comportaram de forma similar.

Já os filtros com 100% de cinza de casca de arroz saturaram em um tempo menor (75 minutos).

Outro ponto de destaque no estudo foi a alta remoção de todos os compostos da mistura (20B/20T/20E/20X) obtida para o CA na dosagem de 20 g/L. Para tolueno, etilbenzeno e xileno, as remoções foram semelhantes aos sistemas de monocomposto. No entanto, para o benzeno, a remoção foi mais elevada na mistura. Neste aspecto, vários fatores podem ter contribuído para este fenômeno: uma maior dosagem de CA que apresenta uma maior área superficial, aumentando a disponibilidade de sítios ativos para o processo, como também a quantidade de micro e mesoporos para a adsorção do benzeno. Outro fato importante é que em misturas de BTEX com concentrações mais elevadas, ocorre um aumento do potencial de ionização, o qual diminui com o aumento da molécula (benzeno $E_i = 9,3\text{eV}$) > tolueno ($E_i = 8,8\text{ eV}$) > etilbenzeno ($E_i = 8,7\text{ eV}$) > xileno ($E_i = 8,5\text{ eV}$). Desta forma, em altas concentrações, o aumento da quantidade de grupos metila ligados ao anel benzênico proporcionam um aumento da densidade eletrônica dos anéis em solução e por sua vez há o aumento das forças dispersivas necessitando a solução de uma energia menor e assim os compostos conseguem se ligar na superfície do sólido. (HERNÁNDEZ et al., 2010).

6.2.2.7 *Influência do Tempo de Contato para Mistura BTEX*

As Figuras 63, 64, 65 e 66 mostram, a partir de uma concentração inicial de 1 mg/L, a variação da concentração dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em uma mistura BTEX, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 63 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L.

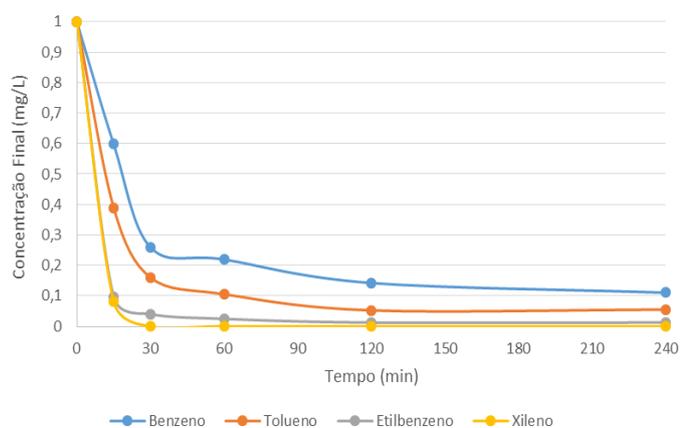


Figura 64 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L.

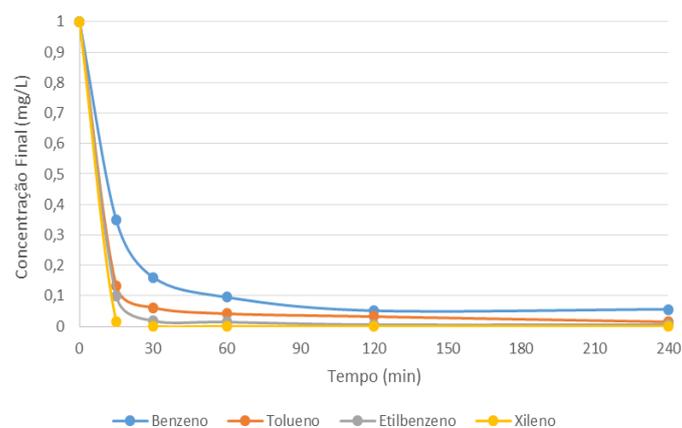


Figura 65 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L.

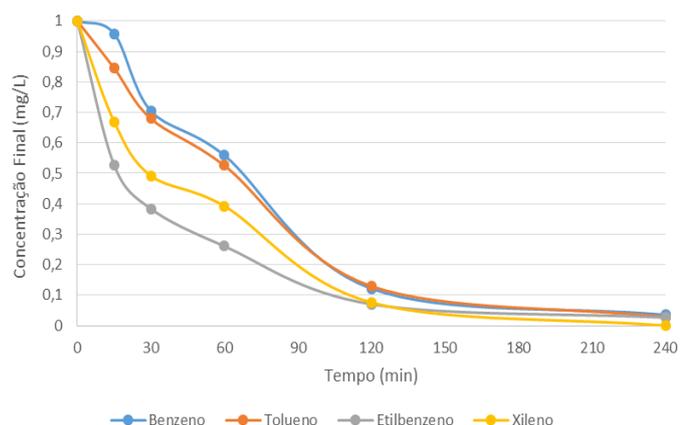
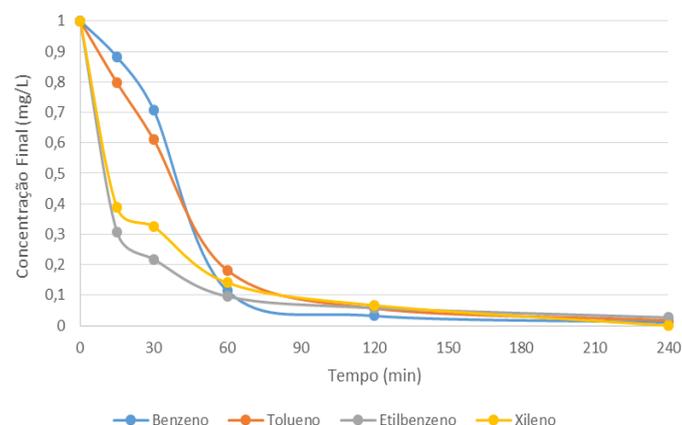


Figura 66 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

A partir das curvas cinéticas pode-se observar, tanto para a CCA como para o CA nas duas dosagens de adsorvente, que a concentração inicial de 1 mg/L de cada composto da mistura BTEX diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

As curvas obtidas para a CCA, mesmo que apresentem o mesmo comportamento nas duas dosagens e para todos os compostos da mistura, indicam que uma maior dosagem favorece a remoção de benzeno e de tolueno durante todo o processo. Já para o CA, até o tempo de equilíbrio, as curvas comportam-se diferentemente nas duas dosagens, sendo que a maior dosagem favorece a adsorção

do etilbenzeno e xileno nos tempos iniciais e promove uma maior remoção de benzeno após 60 minutos de tempo de contato.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 0,1105 mg/L de benzeno; 0,055 mg/L de tolueno; 0,0124 mg/L de etilbenzeno e remoção total para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,056 mg/L de benzeno; 0,0145 mg/L de tolueno; 0,0055 para etilbenzeno e remoção total para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,0354 mg/L de benzeno; 0,0287 mg/L de tolueno; 0,0265 mg/L para etilbenzeno e remoção total para xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,0075 mg/L para benzeno; 0,0035 mg/L para tolueno; 0,0135 mg/L para etilbenzeno e 0,0095 mg/L para xileno. Na Tabela 36 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 36 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 1$ mg/L para mistura BTEX

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,1105 mg/L	0,056 mg/L	0,0354 mg/L	0,0075 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,055 mg/L	0,0145 mg/L	0,0287 mg/L	0,0035 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,0124 mg/L	0,0055 mg/L	0,0265 mg/L	0,0135 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0	0	0	0,0095 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados determinados foram inferiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011. Além disto, com exceção do benzeno, os demais resultados também estão abaixo da concentração máxima permitida pela portaria MS nº 2914/2011.

As Figuras 67, 68, 69 e 70 apresentam, a partir de uma concentração inicial de 5 mg/L, a variação da concentração dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em uma mistura BTEX, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 67 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L.

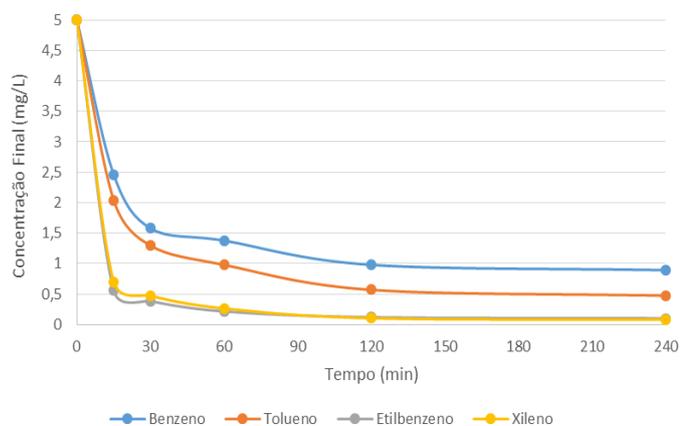


Figura 68 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L.

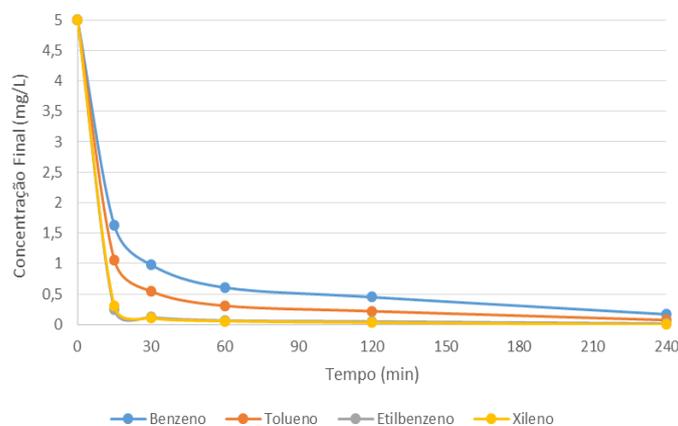


Figura 69 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L.

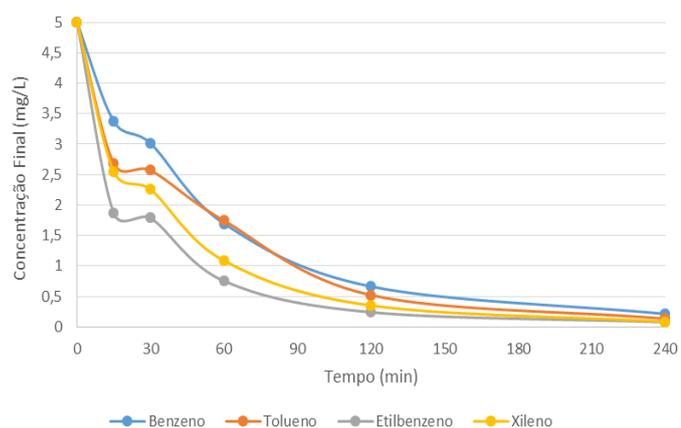
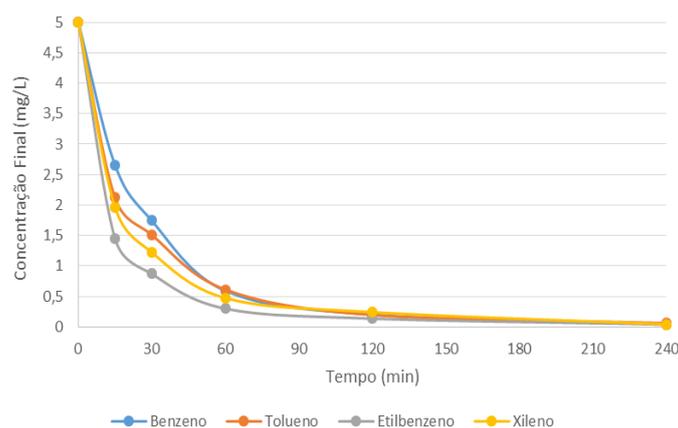


Figura 70 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Pode-se observar, nas duas dosagens de ambos adsorventes, que a concentração inicial de 5 mg/L de cada composto da mistura BTEX diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

As curvas obtidas para a CCA apresentam o mesmo comportamento observado para a concentração de 1 mg/L, sendo a remoção de benzeno e de tolueno menor que a remoção de etilbenzeno e xileno, por competirem-pelos sítios ativos da CCA.

Já para o CA, o aumento da concentração inicial da mistura, proporcionou uma maior semelhança entre as curvas dos compostos. Para as curvas obtidas na dosagem de 10 g/L evidencia-se a influência da camada limite entre 15 e 30 minutos

do processo de adsorção. Com o aumento da dosagem, esta influência diminui conforme pode-se observar nas curvas para dosagem de 20 g/L.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 0,894 mg/L de benzeno; 0,4745 mg/L de tolueno; 0,103 mg/L de etilbenzeno e 0,081 mg/L para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,169 mg/L de benzeno; 0,074 mg/L de tolueno; 0,016 mg/L para etilbenzeno e remoção total para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,214 mg/L de benzeno; 0,135 mg/L de tolueno; 0,0779 mg/L para etilbenzeno e 0,0835 mg/L de xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,0485 mg/L para benzeno; 0,06 mg/L para tolueno; 0,040 mg/L para etilbenzeno e 0,042 mg/L para xileno. Na Tabela 37 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 37 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 5$ mg/L para mistura BTEX

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,894 mg/L	0,169 mg/L	0,214 mg/L	0,0485 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,4745 mg/L	0,074 mg/L	0,135 mg/L	0,06 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,103 mg/L	0,016 mg/L	0,0779 mg/L	0,04 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0,081 mg/L	0	0,0835 mg/L	0,042 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Estes valores determinados a partir da concentração inicial de 5 mg/L de cada monocomposto também foram inferiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011. Além disto, com exceção do benzeno em todas as condições e tolueno para CCA 10 g/L, os demais resultados também estão abaixo da concentração máxima permitida pela portaria MS nº 2914/2011.

Nas Figuras 71, 72, 73 e 74 a partir de uma concentração inicial de 10 mg/L, observa-se a variação da concentração em função do tempo para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em uma mistura BTEX, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 71 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $Co = 10$ mg/L.

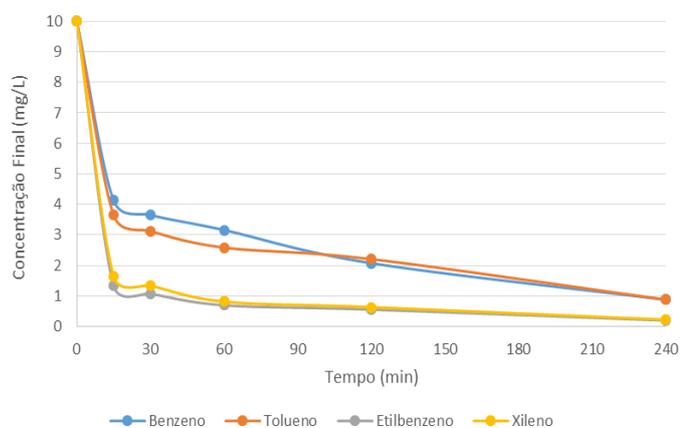


Figura 72 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para $Co = 10$ mg/L.

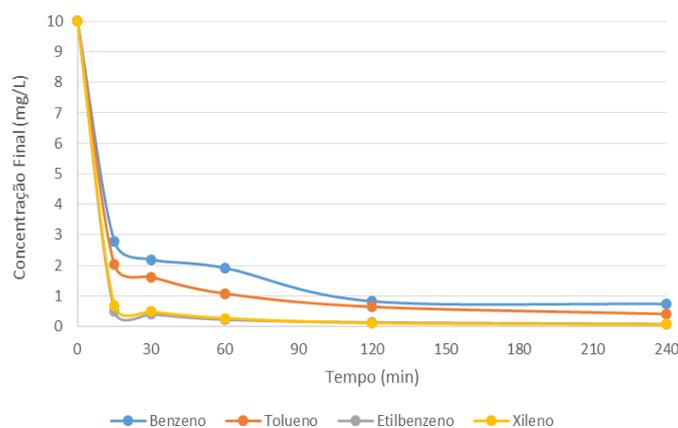


Figura 73 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $Co = 10$ mg/L.

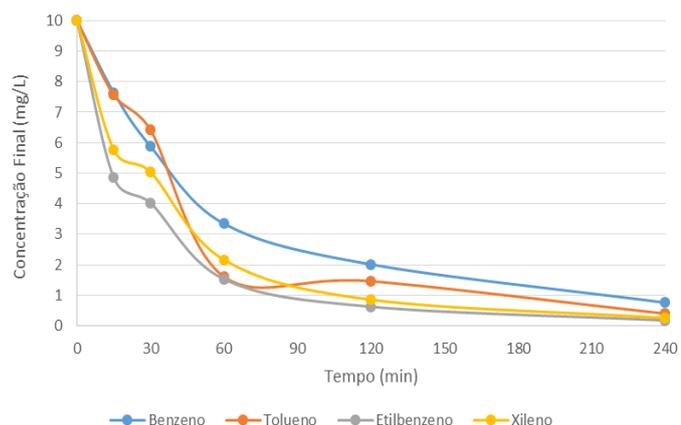
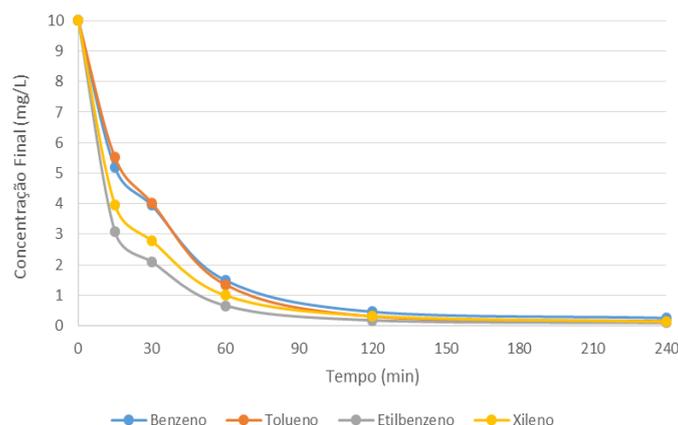


Figura 74 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para $Co = 10$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As curvas cinéticas apresentadas demonstram que para todos os compostos da mistura BTEX, a concentração inicial de 10 mg/L diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos.

Para a CCA, as curvas apresentam a mesma tendência observada nas concentrações anteriores. No entanto, destaca-se a maior proximidade entre as curvas do benzeno e do tolueno, na dosagem de 10 g/L, sugerindo uma maior concorrência destes compostos.

Conforme já observado na concentração de 5 mg/L, a remoção com CA na dosagem de 10 g/L apresenta a influência da camada limite nos tempos iniciais, exceto para benzeno que apresenta um decréscimo contínuo de concentração ao longo do

processo. Já na dosagem de 20 g/L, observa-se uma competição entre os compostos benzeno e tolueno pelos sítios ativos do carvão ativado.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 0,8785 mg/L de benzeno; 0,8825 mg/L de tolueno; 0,2025 mg/L para etilbenzeno e 0,224 mg/L para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 0,7405 mg/L de benzeno; 0,4105 mg/L de tolueno; 0,0825 mg/L para etilbenzeno e 0,0675 mg/L para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 0,76 mg/L de benzeno; 0,4005 mg/L de tolueno; 0,179 mg/L para etilbenzeno e 0,2555 mg/L para xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,254 mg/L para benzeno; 0,148 mg/L para tolueno; 0,095 mg/L para etilbenzeno e 0,134 mg/L para xileno. Na Tabela 38 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 38 – Valores de concentração final após adsorção de Co = 10 mg/L para mistura BTEX

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,8785 mg/L	0,7405 mg/L	0,76 mg/L	0,254 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,8825 mg/L	0,4105 mg/L	0,4005 mg/L	0,148 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,2025 mg/L	0,0825 mg/L	0,179 mg/L	0,095 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	0,224 mg/L	0,0675 mg/L	0,2555 mg/L	0,134 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Estes valores determinados a partir da concentração inicial de 10 mg/L de cada monocomposto também foram inferiores aos valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011. Considerando os valores para concentração máxima permitida para estes compostos pela portaria MS nº 2914/2011, apenas os resultados obtidos para o xileno não ultrapassam o limite estabelecido em todas as condições realizadas neste estudo. É importante salientar que nos sistemas monocompostos, o xileno também foi o único composto que teve remoção adequada ao parâmetro da legislação para a concentração inicial de 10 mg/L.

Nas Figuras 75, 76, 77 e 78, a partir de uma concentração inicial de 20 mg/L, observa-se a variação da concentração em função do tempo para os compostos

benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em uma mistura BTEX, para os adsorventes CCA e CA, nas dosagens de 10 g/L e 20 g/L.

Figura 75 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L.

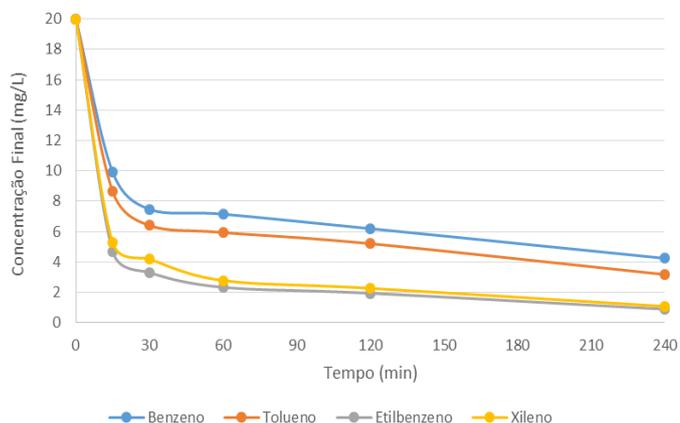


Figura 76 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L.

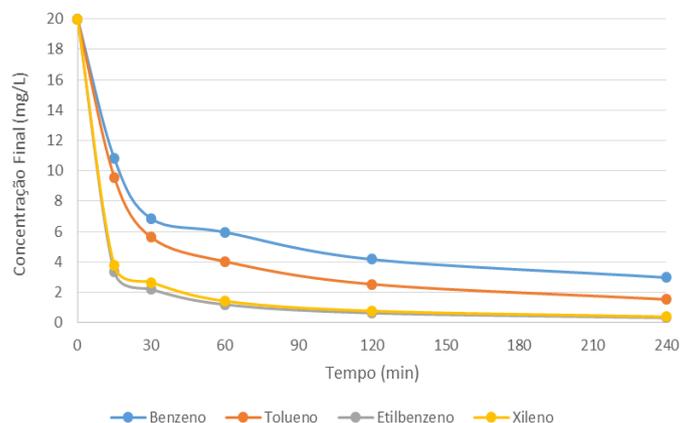


Figura 77 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L.

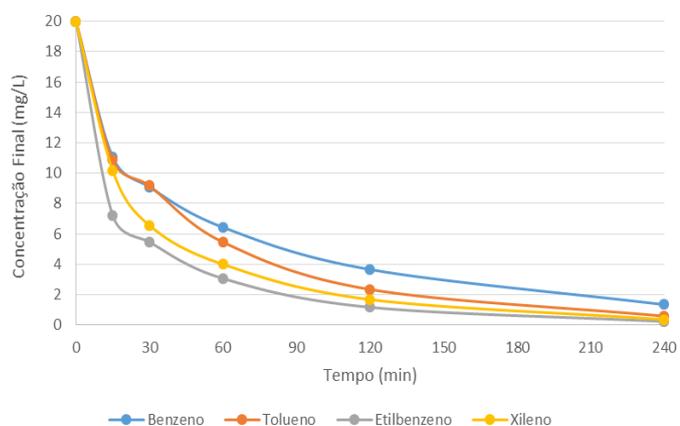
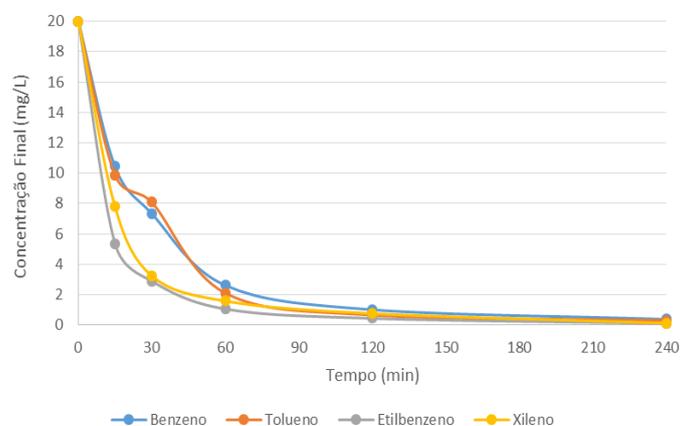


Figura 78 – Remoção de BTEX em mistura utilizando 20 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As curvas cinéticas apresentadas demonstram que para todos os compostos da mistura BTEX, a concentração inicial de 20 mg/L diminui com o tempo de contato, alcançando um equilíbrio após 120 minutos. A maior remoção da mistura foi obtida para o CA na dosagem de 20 g/L.

As curvas obtidas para CCA apresentam o mesmo comportamento observado nas concentrações anteriores. No entanto, observa-se pela primeira vez que as curvas

na dosagem de 20 g/L apresentaram uma maior diferença de concentração final entre os compostos durante o tempo de equilíbrio, indicando uma maior influência da concentração inicial na remoção de cada composto da mistura. Esta diferença de concentração final não é observado para CA que, embora apresente comportamento de curvas diferentes entre as dosagens, principalmente para o benzeno e tolueno, ao final do processo, os valores de remoção de todos os compostos são próximos.

Utilizando CCA na dosagem de 10 g/L, a concentração final de cada composto foi: 4,24 mg/L de benzeno; 3,183 mg/L de tolueno; 0,90 mg/L para etilbenzeno e 1,087 mg/L para xileno. Na dosagem de 20 g/L verificou-se: 2,9815 mg/L de benzeno; 1,5439 mg/L de tolueno; 0,332 mg/L para etilbenzeno e 0,4 mg/L para xileno.

Os valores de concentração final utilizando CA na dosagem de 10 g/L foram: 1,3555 mg/L de benzeno; 0,596 mg/L de tolueno; 0,2415 mg/L para etilbenzeno e 0,3765 mg/L para xileno. Para a dosagem de 20 g/L obteve-se: 0,385 mg/L para benzeno; 0,3065 mg/L para tolueno; 0,11 mg/L para etilbenzeno e 0,129 mg/L para xileno. Na Tabela 39 estes resultados são comparados com os valores preconizados pela legislação CONAMA nº 430/2011 e pela portaria MS nº 2914/2011.

Tabela 39 – Valores de concentração final após adsorção de $C_0 = 20$ mg/L para mistura BTEX

Composto	Limite máx CONAMA nº 430/2011	Limite máx MS nº 2914/2011	C final CCA 10 g/L	C final CCA 20 g/L	C final CA 10g/L	C final CA 20g/L
Benzeno	1,2 mg/L	5 µg/L	0,4,24 mg/L	2,9815 mg/L	1,3555 mg/L	0,385 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L	170 µg/L	0,3,183 mg/L	1,5439 mg/L	0,596 mg/L	0,3065 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L	200 µg/L	0,90 mg/L	0,332 mg/L	0,2415 mg/L	0,11 mg/L
Xileno	1,6 mg/L	300 µg/L	1,087 mg/L	0,4 mg/L	0,3765 mg/L	0,129 mg/L

Fonte: elaborada pela autora.

Considerando os valores estabelecidos pela legislação CONAMA nº 430/2011, observa-se que nos ensaios com CCA, os resultados obtidos para o benzeno e tolueno ultrapassam o limite máximo aceitável em ambas dosagens. Além disto, na dosagem de 10 g/L o valor de etilbenzeno também foi superior. Já para o CA, apenas na dosagem de 10 g/L, o valor de benzeno ultrapassou o limite. Nas demais condições, todos os compostos da mistura apresentaram valores de concentração final suficientes para atender aos parâmetros.

Para os valores de concentração máxima permitidos para estes compostos pela portaria MS nº 2914/2011, apenas os resultados obtidos para o etilbenzeno e xileno não ultrapassam o limite estabelecido quando utilizando CA na dosagem de 20 g/L.

6.2.2.8 Variação do pH em Mistura BTEX

Na Tabela 40 são apresentados os valores de pH durante os ensaios cinéticos para cada tipo de adsorvente utilizado.

Tabela 40 – Variação do pH durante os ensaios cinéticos para mistura BTEX.

Composto	Co inicial	pH inicial	pH final CCA	pH final CA
Mistura BTEX	1	5,7	7,1	9,8
	5	5,7	7,1	9,9
	10	5,4	7,0	9,7
	20	5,5	7,1	9,7

Fonte: elaborada pela autora.

Conforme já observado para os sistemas monocompostos, o pH da mistura BTEX em todas as concentrações apresentaram pH inicial semelhante e correspondente ao pH da água Milli-Q. No final dos ensaios de adsorção, o pH final das soluções com cinza de casca de arroz foi de aproximadamente 7, indicando uma neutralidade da solução. Já as soluções com carvão ativado apresentaram valores de pH levemente alcalinos. Considerando os valores de PCZ discutidos anteriormente, nesta suspensão, a superfície do carvão ativado encontra-se carregada negativamente o que contribuiu para a maior adsorção devido à interação do grupamento metila (CH_3) presente nas moléculas de tolueno, etilbenzeno e xileno, ou H^+ do benzeno. No caso da cinza de casca de arroz, na qual a carga é neutra, a adsorção pode ter ocorrido por meio de interações intermoleculares, efeito hidrofóbico sem a contribuição da carga da superfície. (CHVEDOV et al. ,2001).

6.2.2.9 Influência das Variáveis do Processo para Mistura BTEX

Considerando as diferentes variáveis estudadas no processo de adsorção e sua influência na remoção dos compostos, realizou-se uma análise ANOVA para cada

composto da mistura BTEX. Na Tabela 41 são apresentados os resultados desta análise estatística.

Tabela 41 – Teste ANOVA para mistura BTEX.

Variável	Significância Benzeno	Significância Tolueno	Significância Etilbenzeno	Significância Xileno
Adsorvente	0,208	0,053	0,078	0,011
Dosagem	0,041	0,077	0,294	0,201
Concentração Inicial	0,901	0,911	0,991	0,989
Tempo de contato	0,000	0,000	0,000	0,000

OBS.: Resultados abaixo de 0,05 (95% de intervalo de confiança) representam diferenças significativas

Fonte: elaborada pela autora.

O teste ANOVA realizado demonstra que o tipo de adsorvente teve influência significativa apenas na remoção do xileno presente na mistura. A dosagem apresentou diferença significativa para remoção do benzeno. Como já observado para os monocompostos, a concentração inicial não influenciou significativamente na remoção.

O tempo de contato influenciou significativamente a remoção de todos os compostos. Neste sentido aplicou-se o teste de Tukey para avaliar as diferenças obtidas e determinar o tempo de equilíbrio. Na Tabela 42 são apresentados os resultados desta análise estatística.

Através do tratamento estatístico observa-se que para todos os compostos da mistura a remoção obtida no tempo de 120 minutos não apresentou diferença significativa em relação ao valor de remoção obtido no tempo de 240 minutos. Este mesmo comportamento foi obtido para os sistemas monocompostos.

Tabela 42 – Teste Tukey comparando os resultados de remoção em cada tempo de contato para mistura BTEX.

Tempo (min)	% Remoção Benzeno	%Remoção Tolueno	% Remoção Etilbenzeno	% Remoção Xileno
0	0 ^a	0 ^a	0 ^a	0 ^a
15	44,4 ^b	52,7 ^b	75,8 ^b	69,9 ^b
30	59,9 ^c	64,5 ^c	82,8 ^c	78,6 ^c
60	75,3 ^d	80,5 ^d	91,5 ^d	88,6 ^d
120	86,9 ^e	90,1 ^e	96,1 ^{d,e}	95,3 ^{d,e}
240	92,6 ^{e,f}	95,4 ^{e,f}	98,4 ^{e,f}	98,7 ^{e,f}

Valores com mesma letra (em coluna): não há diferença ao nível de 0,05 de significância.

Valores com letras diferentes (em coluna): diferença entre as médias é significativa ao nível de 0,05.

Fonte: elaborada pela autora.

6.2.2.10 Ajustes aos Modelos Cinéticos para Mistura BTEX

Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula, apresentados no item 4.6.1 deste trabalho foram ajustados aos dados experimentais para as misturas BTEX, através das Equações 2, 5 e 7.

As Figuras 79, 80, 81 e 82 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L de cada composto e utilizando cinza de casca de arroz na dosagem de 10 g/L.

Figura 79 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.

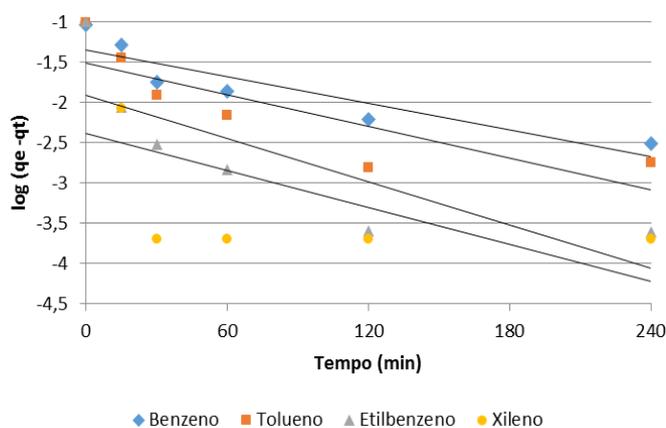


Figura 80 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.

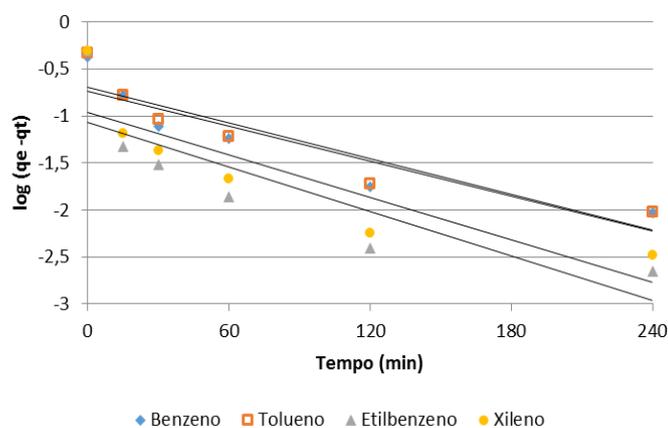


Figura 81 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.

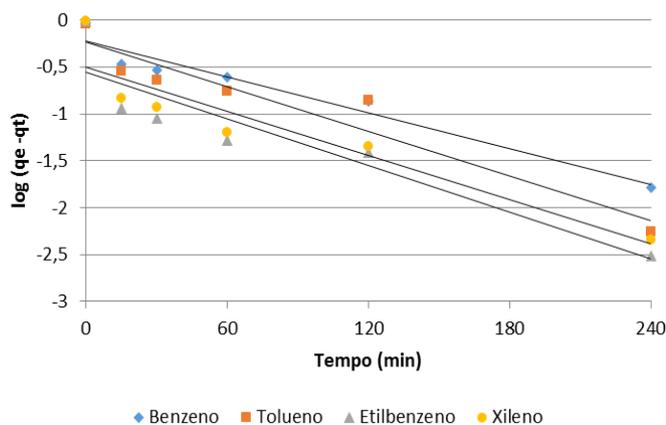
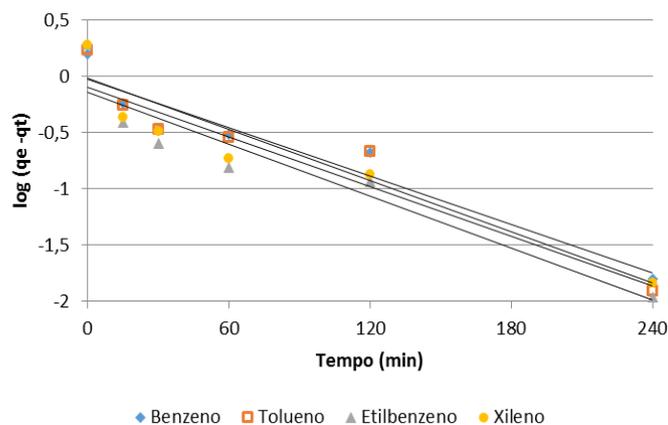


Figura 82 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.



Fonte: elaboradas pela autora.

As Figuras 82, 83, 84 e 85 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L de cada composto e utilizando carvão ativado na dosagem de 10 g/L.

Figura 82 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.

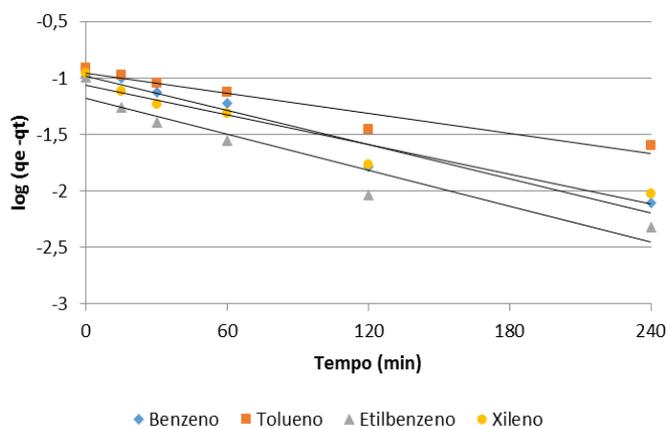


Figura 83 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.

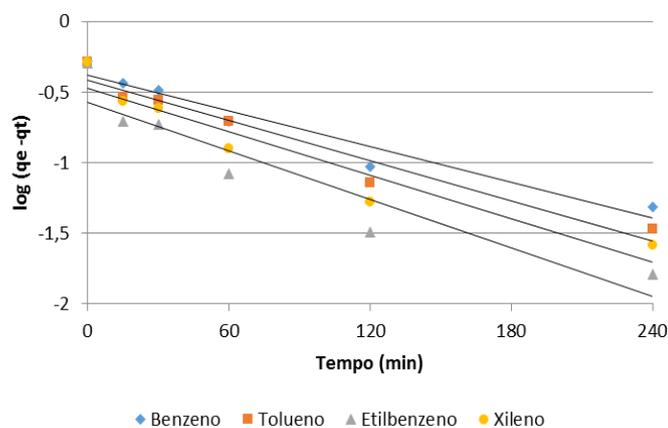


Figura 84 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.

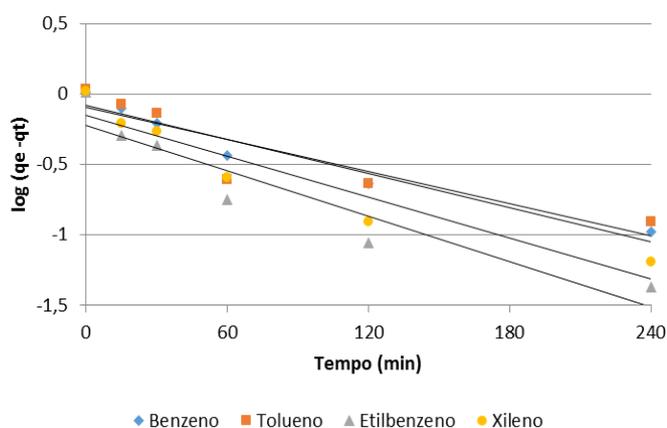
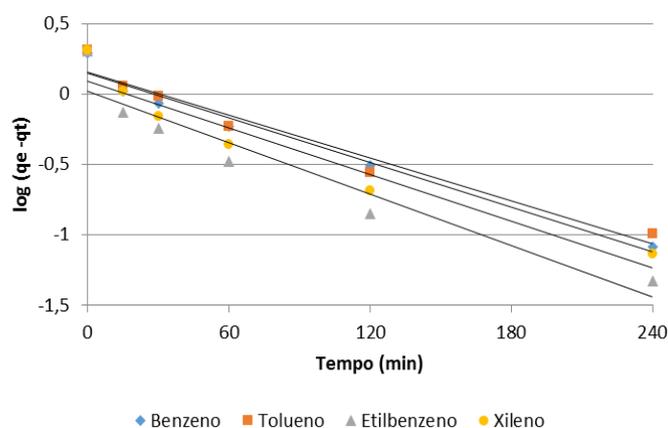


Figura 85 – Modelo Pseudo-primeira ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.



Fonte: elaboradas pela autora.

A análise gráfica indica que as cinéticas de Pseudo-primeira ordem, assim como nos sistemas monocompostos, não possuem o comportamento linear esperado para as misturas BTEX.

Na Tabela 43 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-primeira ordem (k_1 e q_e) para os ensaios realizados com os compostos benzeno, tolueno etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado e a quantidade estimada de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente.

Tabela 43 – Constantes para Pseudo-primeira ordem para mistura BTEX.

C_0 BTEX (mg/L)	CCA				CA			
	q_e estimado (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R ²	q_e estimado (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R ²
1 B	0,092	0,0129	0,0454	0,826	0,1042	0,0117	0,1047	0,9508
1 T	0,0963	0,0152	0,0311	0,6995	0,1222	0,0069	0,111	0,9293
1 E	0,099	0,0205	0,0122	0,6611	0,1021	0,0122	0,0656	0,9138
1 X	0,1002	0,0175	0,0041	0,3483	0,1095	0,0101	0,0866	0,9221
5 B	0,4198	0,0143	0,1847	0,8436	0,5275	0,0096	0,4184	0,9446
5 T	0,462	0,0145	0,2007	0,8523	0,5201	0,011	0,3836	0,9474
5 E	0,4919	0,0182	0,0862	0,7211	0,5083	0,0133	0,2696	0,8804
5 X	0,4952	0,0173	0,1101	0,7506	0,5177	0,0117	0,3375	0,9446
10 B	0,9286	0,0147	0,6002	0,9494	1,0281	0,0092	0,8287	0,9508
10 T	0,9173	0,0182	0,5818	0,9183	1,0839	0,0087	0,8055	0,822
10 E	0,9828	0,0191	0,2781	0,8504	1,0248	0,0124	0,6021	0,885
10 X	0,9821	0,0182	0,3164	0,8661	1,0387	0,011	0,7092	0,9508
20 B	1,591	0,0163	0,9369	0,9263	1,9459	0,0122	1,3996	0,9739
20 T	1,694	0,0175	0,9665	0,9192	2,042	0,0117	1,4315	0,9573
20 E	1,9208	0,0177	0,7191	0,8845	2,0226	0,014	0,9614	0,9137
20 X	1,9058	0,0168	0,7932	0,8995	2,0354	0,0127	1,2396	0,9739

Fonte: elaborada pela autora.

De forma geral, o modelo de Pseudo-primeira ordem apresentou melhor ajuste aos dados obtidos nos ensaios de adsorção com carvão ativado, visto que os valores dos coeficientes de correlação para este adsorvente foram superiores em todas as concentrações iniciais de todas as misturas BTEX. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos nos sistemas monocompostos, não sendo o modelo ajustado à toda faixa de tempo do processo de adsorção.

As Figuras 86, 87, 88 e 89 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-segunda ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L de cada composto e utilizando cinza de casca de arroz na dosagem de 10 g/L.

Figura 86 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.

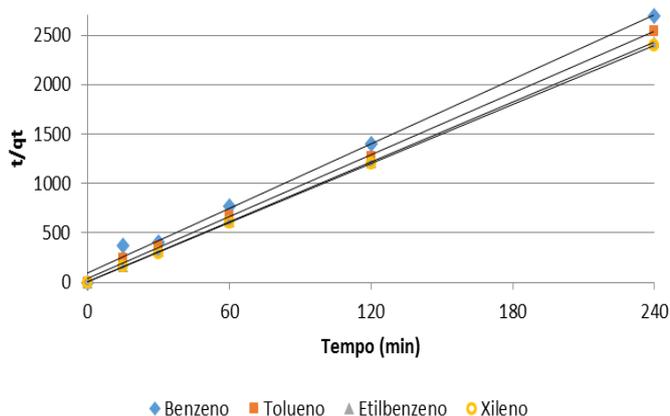


Figura 87 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.

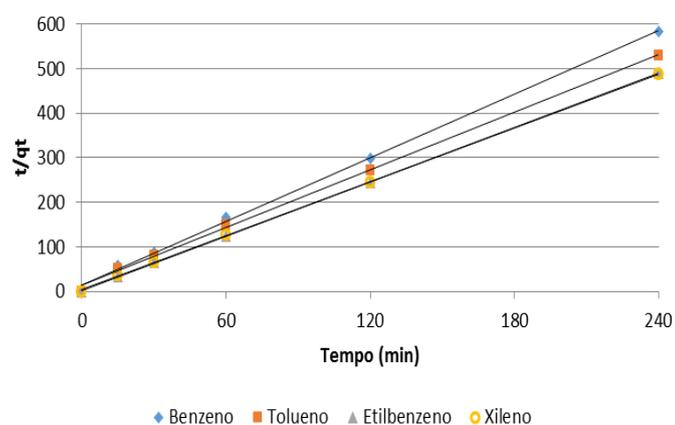


Figura 88 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.

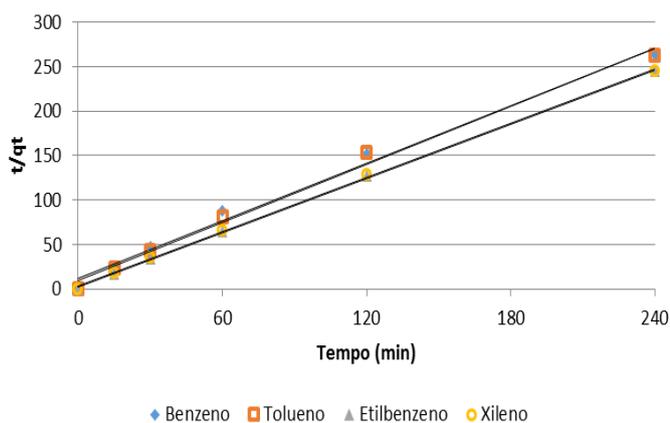
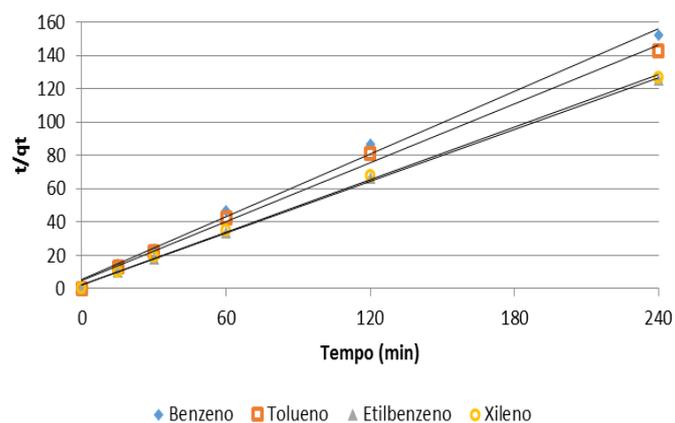


Figura 89 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.



Fonte: elaboradas pela autora.

As Figuras 90, 91, 92 e 93 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-segunda ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em misturas BTEX, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L de cada composto e utilizando carvão ativado na dosagem de 10 g/L.

Figura 90 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.

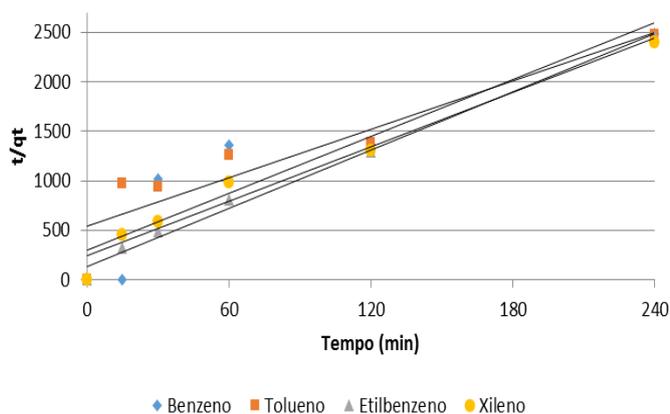


Figura 91 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.

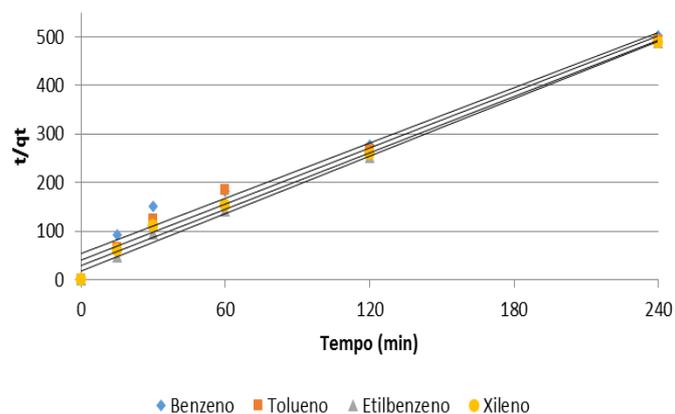


Figura 92 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.

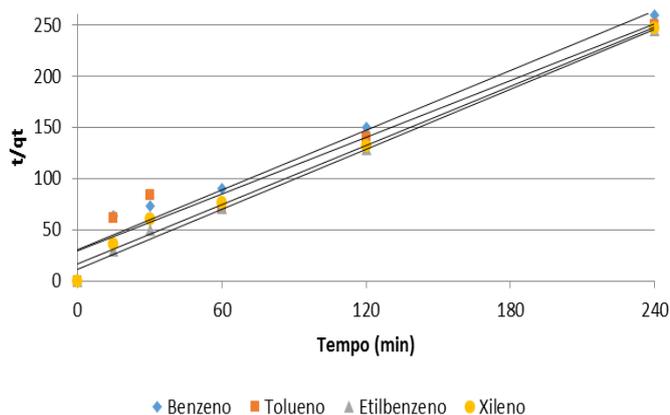
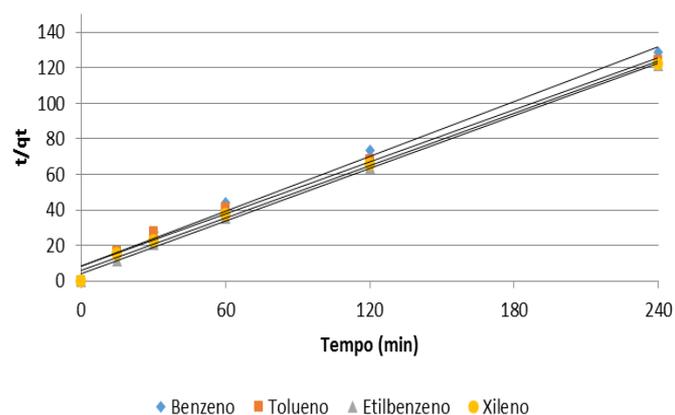


Figura 93 – Modelo Pseudo-segunda ordem para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.



Fonte: elaboradas pela autora.

Através dos gráficos, é possível observar que, a cinética de Pseudo-segunda ordem apresentou ajuste satisfatório para cinza de casca de arroz e para o carvão ativado nas misturas BTEX.

Na Tabela 44 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-segunda ordem (k_2 , h e q_e) para os ensaios realizados com os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Tabela 44 – Constantes para Pseudo-segunda ordem para mistura BTEX.

C ₀ BTEX (mg/L)	CCA				CA			
	q ₂ (mg/g)	K ₂ (g.min/mg)	h (mg/g.min)	R ²	q ₂ (mg/g)	K ₂ (g.min/mg)	h (mg/g.min)	R ²
1 B	0,092	1,1933	0,0101	0,9952	0,1042	0,3131	0,0034	0,8374
1 T	0,0963	2,5664	0,0238	0,999	0,1222	0,1205	0,0018	0,8487
1 E	0,099	12,9986	0,1274	0,9999	0,1021	0,7002	0,0073	0,992
1 X	0,1002	26,1851	0,2629	0,9999	0,1095	0,3336	0,004	0,9682
5 B	0,4198	0,3864	0,0681	0,9984	0,5275	0,0668	0,0186	0,9676
5 T	0,462	0,3706	0,0791	0,9987	0,5201	0,0931	0,0252	0,9793
5 E	0,4919	1,6423	0,3974	0,9999	0,5083	0,2159	0,0558	0,9960
E X	0,4952	1,1136	0,2731	0,9999	0,5177	0,1298	0,0348	0,9905
10 B	0,9286	0,0934	0,0806	0,9907	1,0281	0,0306	0,0324	0,963
10 T	0,9173	0,1217	0,1024	0,9921	1,0839	0,0286	0,0337	0,9434
10 E	0,9828	0,4335	0,4188	0,9996	1,0248	0,083	0,0872	0,994
10 X	0,9821	0,3435	0,3314	0,9994	1,0387	0,0543	0,0586	0,9862
20 B	1,591	0,0727	0,184	0,9941	1,9459	0,0306	0,1160	0,9881
20 T	1,694	0,0765	0,2195	0,9948	2,042	0,0291	0,1215	0,9888
20 E	1,9208	0,1379	0,5088	0,9991	2,0226	0,0633	0,259	0,9976
20 X	1,9058	0,113	0,4106	0,9987	2,0354	0,0419	0,1739	0,9951

Fonte: elaborada pela autora.

Os valores de coeficientes de correlação indicam que o modelo cinético de Pseudo-segunda ordem se ajustou adequadamente aos dados cinéticos obtidos para as misturas BTEX em diferentes concentrações. Para a CCA, os valores de R² foram satisfatórios em todos experimentos. No entanto, para o CA, ocorreram índices de correlação mais baixos para benzeno e tolueno na mistura 1B/1T/1E/1X. Neste sentido, Luz (2009) destaca que as interações entre os compostos de uma mistura BTEX são complexas, pois devem considerar vários fatores de natureza física e química do material e do soluto. Nota-se que um soluto pode apresentar efeitos negativos ou positivos na adsorção do outro contaminante.

Para os ensaios realizados em diferentes concentrações iniciais de misturas, observa-se que a constante de velocidade k₂ para cada composto diminui à medida que a sua concentração aumenta na mistura BTEX. Este mesmo comportamento foi verificado nos sistemas monocompostos. Contudo os valores de K₂ e h para os compostos na mistura foram inferiores aos valores obtidos em monocompostos,

indicando que a presença de outros solutos na mistura interfere na velocidade de adsorção de um composto.

Analisando os valores de k_2 , não se verifica a mesma ordem de crescimento dos compostos nas diferentes concentrações iniciais das misturas. Para a CCA, na concentração inicial de 1 mg/L, os valores de k_2 aumentam na ordem benzeno < tolueno < etilbenzeno < xileno. Para 5 mg/L, tem-se tolueno < benzeno < xileno < etilbenzeno. Para 10 mg/L a ordem foi benzeno < tolueno < xileno < etilbenzeno e para 20 mg/L observa-se benzeno < tolueno < xileno < etilbenzeno. É importante destacar que, apesar da variabilidade observada, esta mesma ordem de crescimento para valores de k_2 é apresentada para os ensaios monocompostos, com exceção da concentração de 20 mg/L, onde se verifica uma inversão de ordem entre o tolueno e xileno. Neste sentido, nota-se que o ajuste ao modelo para a CCA é equivalente para o composto isolado ou presente em mistura BTEX.

Nos ensaios com o CA, não se observa esta mesma similaridade de ajuste, visto que a ordem de crescimento de k_2 nas misturas apresentou menor variabilidade nas diferentes concentrações. Nas concentrações de 1 e 20 mg/L a ordem crescente tolueno < benzeno < xileno < etilbenzeno. Para 5 e 10 mg/L observa-se benzeno < tolueno < xileno < etilbenzeno.

Considerando que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção (h_2), o etilbenzeno foi o composto que apresentou maior velocidade de adsorção em todos os ensaios, com exceção da mistura 1B/1T/1E/1X quando utilizada a CCA.

Apesar do modelo de Pseudo-segunda ordem descrever adequadamente o processo de adsorção deste estudo, aplicou-se o modelo de Difusão intrapartícula. As Figuras 94, 95, 96 e 97 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Difusão intrapartícula, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L de cada composto e utilizando cinza de casca de arroz na dosagem de 10 g/L.

Figura 94 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.

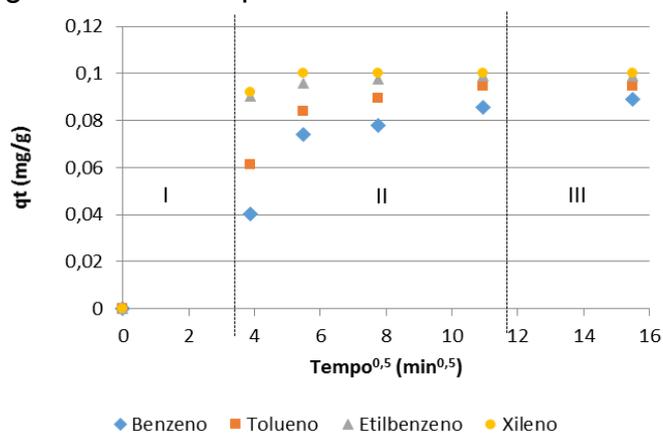


Figura 95 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.

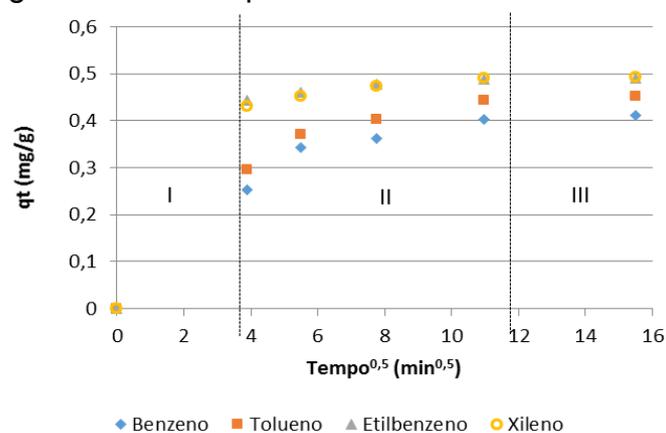


Figura 95 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.

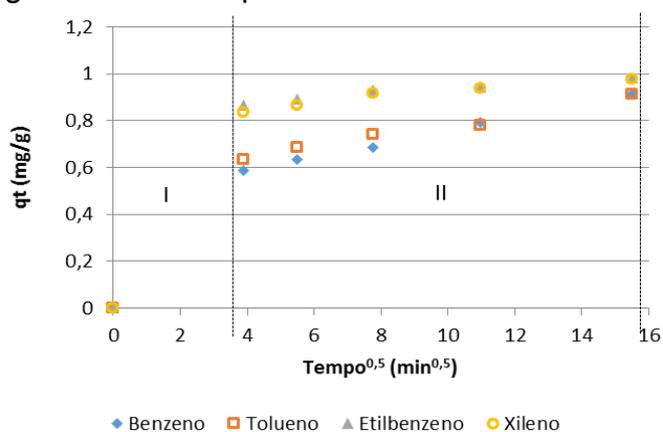
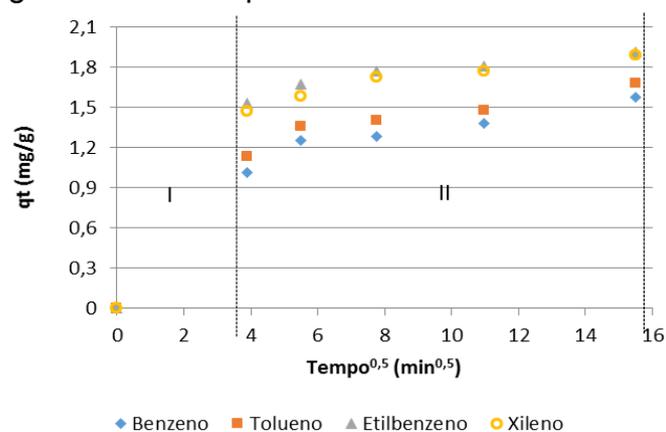


Figura 96 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CCA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.



Fonte: elaboradas pela autora.

As Figuras 97, 98, 99 e 100 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Difusão intrapartícula, obtidas para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, nas concentrações iniciais de 1, 5, 10 e 20 mg/L de cada composto e utilizando carvão ativado na dosagem de 10 g/L.

Figura 97 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 1$ mg/L de cada composto.

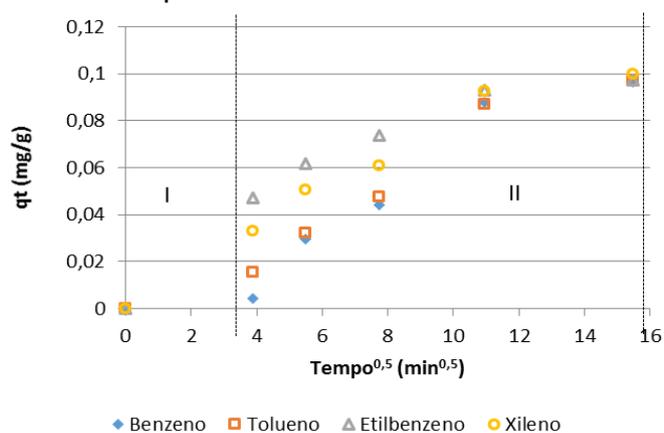


Figura 98 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 5$ mg/L de cada composto.

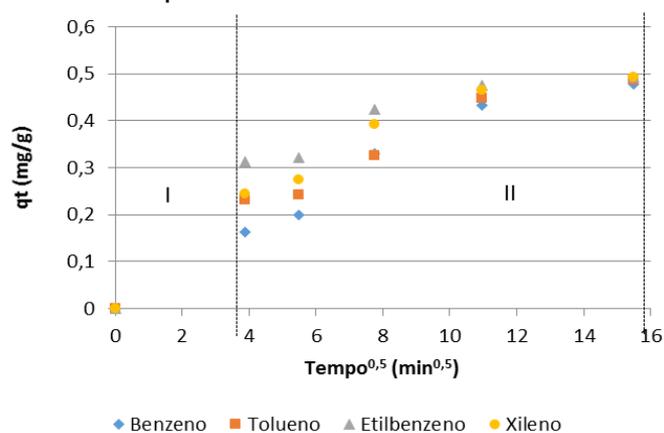


Figura 99 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 10$ mg/L de cada composto.

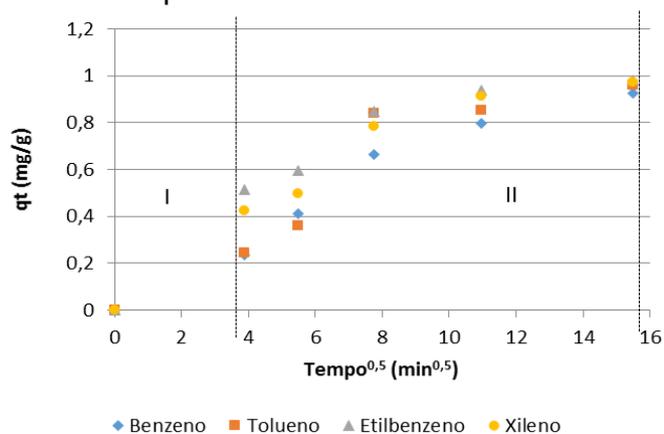
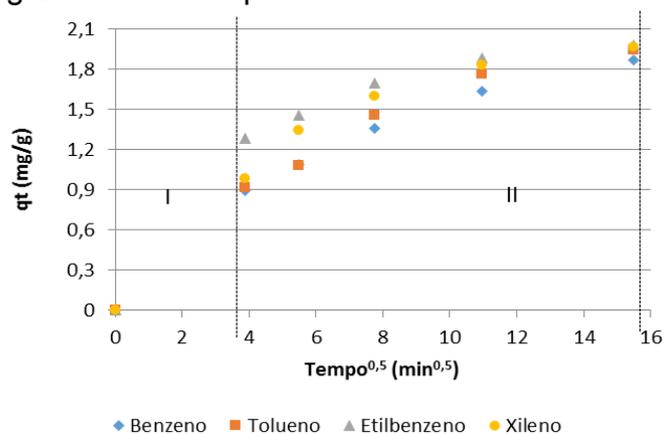


Figura 100 – Difusão intrapartícula para BTEX em mistura utilizando 10 g/L de CA para $C_0 = 20$ mg/L de cada composto.



Fonte: elaboradas pela autora.

A partir da análise das figuras apresentadas, verifica-se que o primeiro estágio se completa nos 15 minutos iniciais de contato adsorbato/adsorvente. O segundo estágio corresponde à difusão do adsorbato através dos poros do material e apresenta uma relação linear que pode indicar que a Difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante do processo. Deste modo, o cálculo de k_{in} é feito, neste estágio. O terceiro estágio é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração. No entanto, este estágio foi evidenciado apenas para os ensaios com CCA nas concentrações de 1 e 5 mg/L, indicando mais uma vez que a mistura dos compostos interfere no

processo de adsorção. Desta forma, para este modelo, o tempo de ensaio deveria ter sido ampliado, para melhor ajuste das constantes K_{in} e C .

Na Tabela 45 são apresentados os resultados das constantes do modelo de cinética de Difusão intrapartícula (K_{in} e C) para os ensaios realizados com os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em misturas BTEX, em diferentes concentrações iniciais, utilizando cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Tabela 45 – Constantes para Difusão intrapartícula para mistura BTEX.

C_0 BTEX (mg/L)	CCA			CA		
	K_{in} (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2	K_{in} (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2
1 B	0,0055	0,031	0,7011	0,0081	0,018	0,9167
1 T	0,0042	0,0529	0,7516	0,0073	0,0082	0,9364
1 E	0,0011	0,0882	0,7557	0,0043	0,037	0,9027
1 X	0,0009	0,0916	0,4646	0,0059	0,0163	0,9266
5 B	0,0187	0,2089	0,8376	0,0288	0,0695	0,9186
5 T	0,0192	0,2428	0,899	0,0243	0,1349	0,9366
5 E	0,006	0,4257	0,9283	0,0169	0,2586	0,8565
5 X	0,0082	0,404	0,9496	0,0225	0,1772	0,8873
10 B	0,0282	0,4763	0,9973	0,0577	0,1045	0,9022
10 T	0,0225	0,5551	0,9809	0,0616	0,115	0,7689
10 E	0,0093	0,8419	0,9458	0,0412	0,4172	0,8369
10 X	0,0118	0,8039	0,9352	0,0497	0,2857	0,8854
20 B	0,0422	0,9329	0,9031	0,0834	0,6413	0,9666
20 T	0,0407	1,0578	0,9097	0,9349	0,6384	0,9349
20 E	0,0294	1,4819	0,8932	0,0597	1,137	0,9039
20 X	0,0341	1,3912	0,9279	0,0791	0,8546	0,8728

Fonte: elaborada pela autora.

De forma geral, o modelo de difusão não apresentou um ajuste adequado aos dados experimentais, observando-se uma grande variabilidade em relação ao valor de R^2 . De qualquer forma, os valores das constantes são indicativos do comportamento dos compostos na mistura BTEX.

Conforme verificado para os monocompostos, o valor de K_{in} é crescente para cada composto à medida que a sua concentração inicial na mistura aumenta. Este mesmo comportamento é obtido para os valores de C , indicando a influência da camada limite.

6.2.2 Isotermas de Adsorção

Considerando os resultados obtidos nos ensaios cinéticos, as isotermas foram obtidas para um tempo de contato de 120 minutos, nas concentrações de 1, 3, 5, 10, 15 e 20 mg/L com uma dosagem de 10 g/L de cada adsorvente.

6.2.2.1 Isotermas para Sistema Monocomposto

Os resultados obtidos são expressos na forma de alguns parâmetros representativos do processo de adsorção, como: C_0 (concentração da solução aquosa contendo cada monocomposto), C_e (concentração da solução no tempo de equilíbrio) e q_e (quantidade do monocomposto adsorvida no tempo de equilíbrio). Na Tabela 38 são apresentados os dados experimentais obtidos durante os ensaios.

Tabela 46 – Resultados das Isotermas experimentais para monocompostos.

Adsorvente	C_0 (mg/L)	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Xileno	
		C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
CCA	1	0,0475	0,09525	0,01	0,099	0,002	0,0998	0	0,1
	3	0,0982	0,29018	0,151	0,2849	0,0187	0,29813	0,0174	0,29826
	5	0,1615	0,48385	0,19	0,481	0,0385	0,49615	0,0215	0,49785
	10	0,87	0,9130	0,441	0,9559	0,111	0,9889	0,2215	0,97785
	15	1,731	1,3269	0,97	1,403	0,199	1,4801	0,567	1,4433
	20	3,228	1,6772	1,328	1,8672	0,339	1,9661	0,943	1,9057
CA	1	0,046	0,0954	0,013	0,0987	0,027	0,0973	0,036	0,0964
	3	0,0627	0,29373	0,227	0,2773	0,103	0,2897	0,081	0,2919
	5	0,096	0,4904	0,245	0,4755	0,144	0,4856	0,117	0,4883
	10	1,0655	0,89345	0,62	0,938	0,225	0,9775	0,249	0,9751
	15	2,079	1,2921	0,992	1,4008	0,271	1,4729	0,736	1,4264
	20	2,9165	1,70835	1,223	1,8777	0,331	1,9669	1,392	1,8608

Fonte: elaborada pela autora.

Considerando a concentração Inicial máxima utilizada de 20 mg/L, observa-se que as capacidades máximas de adsorção da CCA e do CA foram próximas para

tolueno e etilbenzeno. Para o benzeno o valor de q_e foi ligeiramente superior para o CA e para o xileno observou-se uma capacidade maior para a CCA. Com os resultados de q_e e C_e construíram-se as isotermas experimentais para cada monocomposto. As Figuras 101, 102, 103 e 104 apresentam as isotermas de adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Figura 101 – Isotermas de adsorção de Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

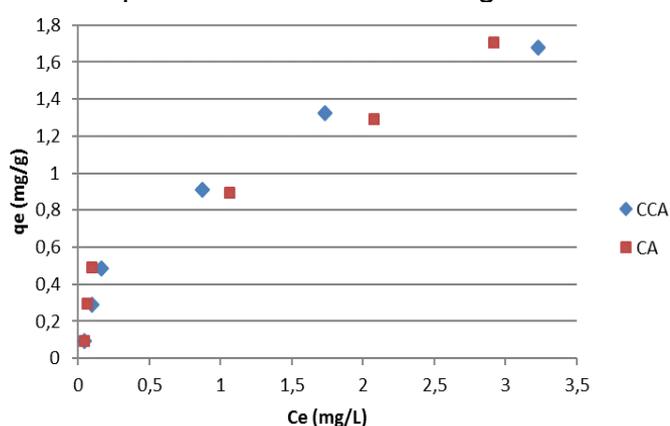


Figura 102 – Isotermas de adsorção de Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

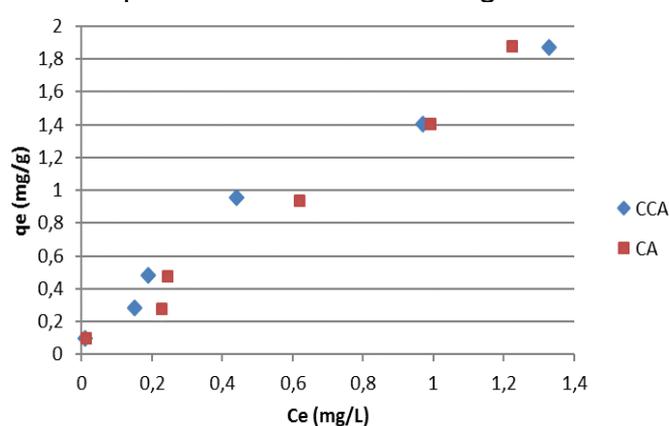


Figura 103 – Isotermas de adsorção de Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

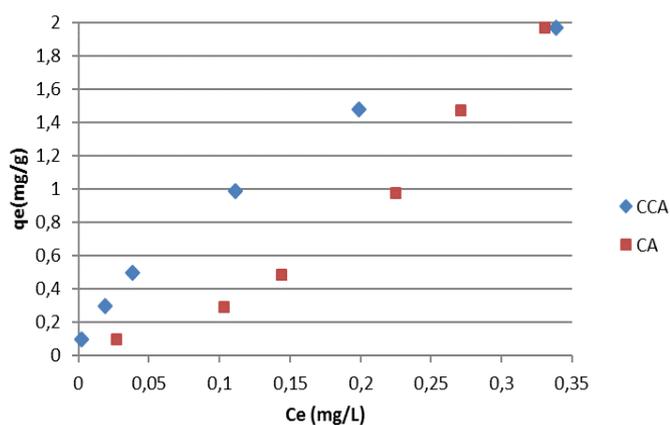
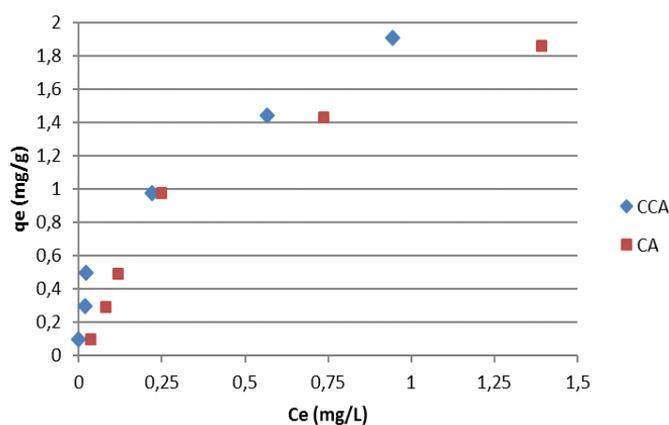


Figura 104 – Isotermas de adsorção de Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As curvas obtidas para cada monocomposto apresentaram comportamento semelhante entre CCA e CA. Podem ser classificadas como tipo I, típica da adsorção

em superfícies porosas, onde ocorre a adsorção em monocamada através da diminuição dos sítios ativos. Exceção foi a adsorção do etilbenzeno em CA, cujo comportamento é de uma isoterma tipo III (Figura 4) decorrente de uma fraca interação entre as moléculas do adsorbato com a superfície não porosa ou macroporosa do adsorvente, sendo a adsorção facilitada pela interação do adsorbato com a camada já adsorvida e ocorrendo em multicamadas. (SOUZA, 2013).

Para uma melhor avaliação dos mecanismos de adsorção dos ensaios realizados, compararam-se as isotermas experimentais aos modelos teóricos. Os gráficos linearizados pelo modelo de Langmuir são apresentados nas Figuras 105, 106, 107 e 108.

Figura 105 – Modelo de Langmuir para Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

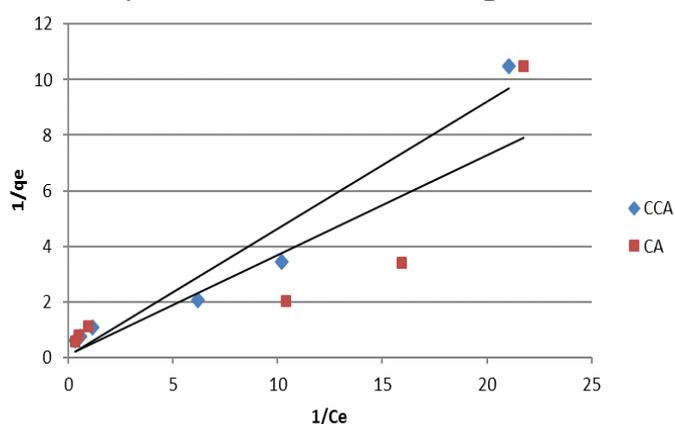


Figura 106 – Modelo de Langmuir para Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

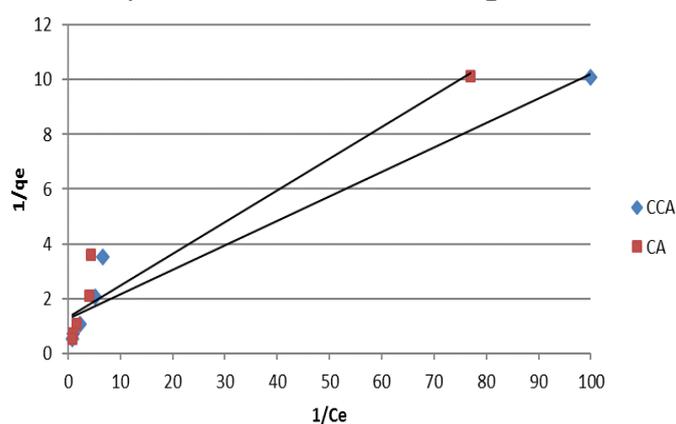


Figura 107 – Modelo de Langmuir para Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

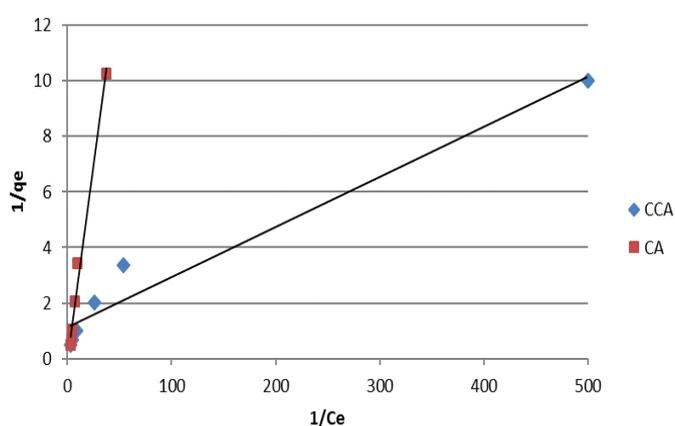
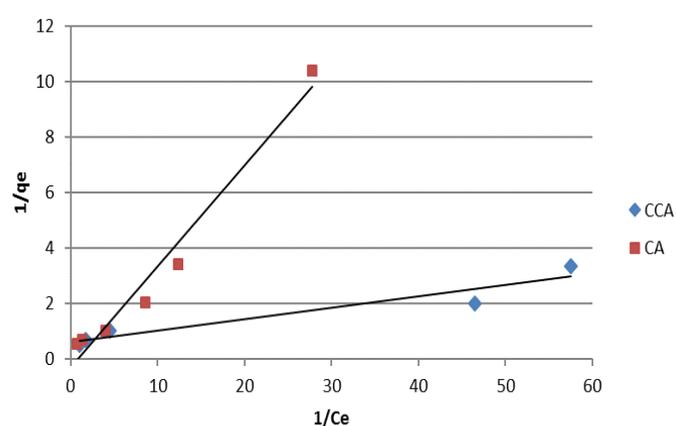


Figura 108 – Modelo de Langmuir para Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Os gráficos linearizados pelo modelo de Freundlich são apresentados nas Figuras 109, 110, 111 e 112.

Figura 109 – Modelo de Freundlich para Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

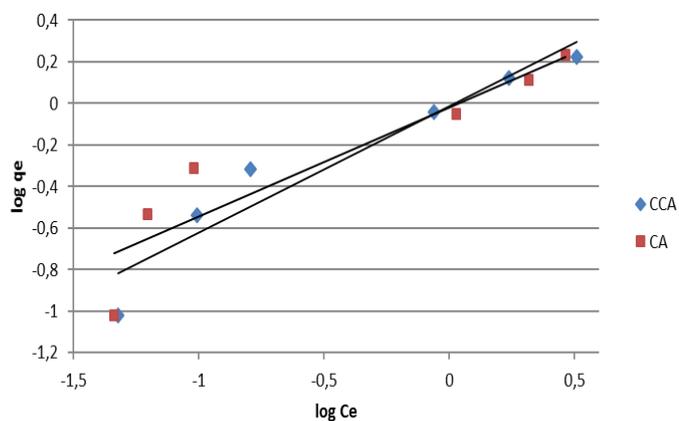


Figura 110 – Modelo de Freundlich para Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

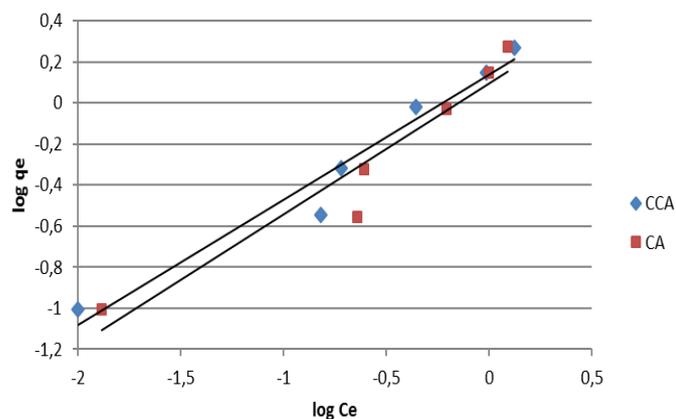


Figura 111 – Modelo de Freundlich para Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

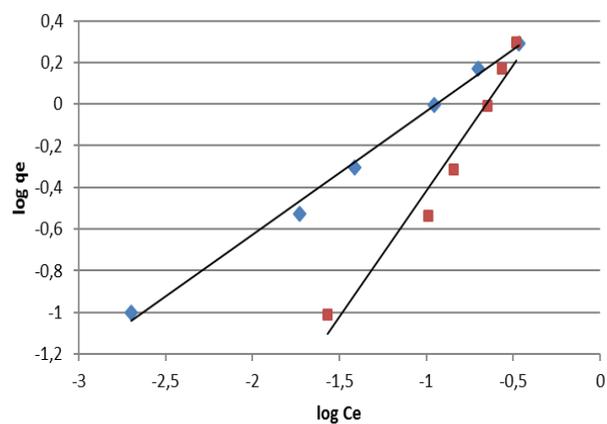
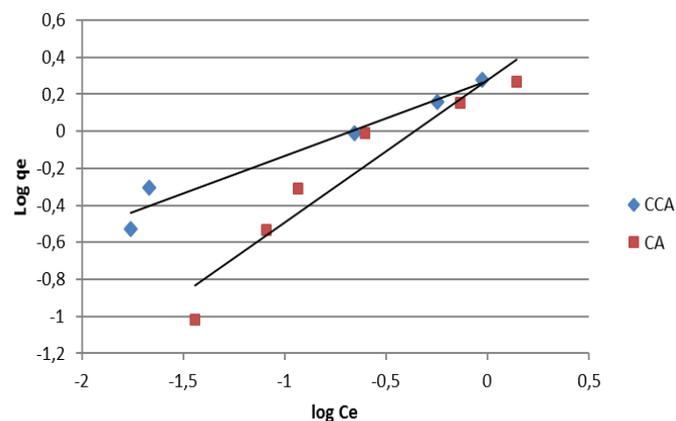


Figura 112 – Modelo de Freundlich para Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Os gráficos linearizados pelo modelo de Sips são apresentados nas Figuras 113, 114, 115 e 116.

Figura 113 – Modelo de Sips para Benzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

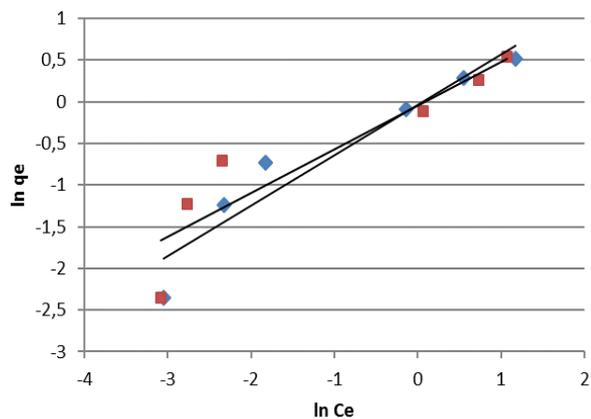


Figura 114 – Modelo de Sips para Tolueno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

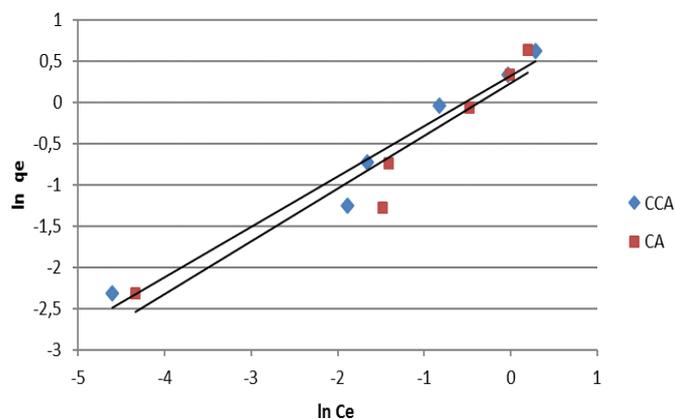


Figura 115 – Modelo de Sips para Etilbenzeno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.

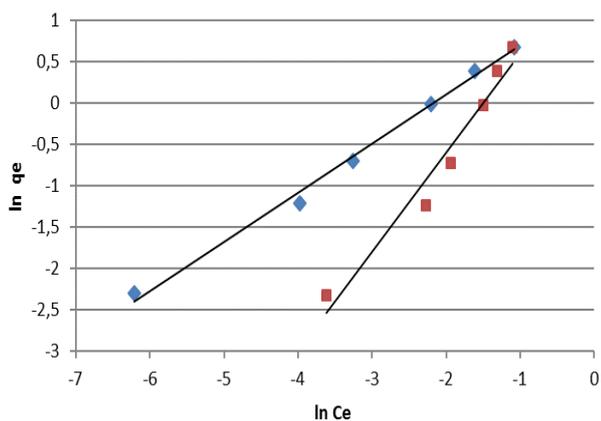
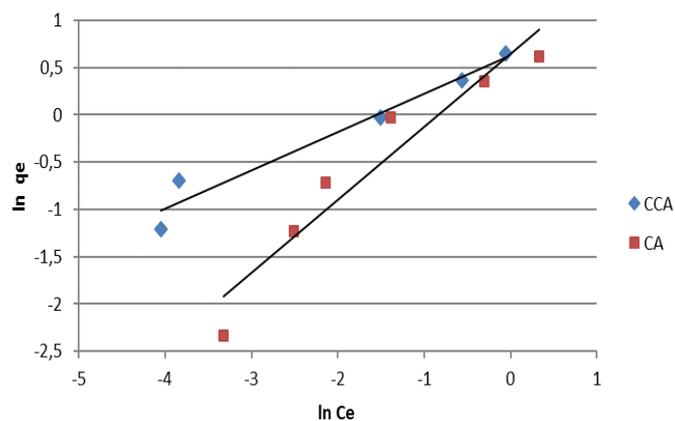


Figura 116 – Modelo de Sips para Xileno monocomposto com CCA e CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Na Tabela 47 são apresentados os parâmetros relacionados com o modelo de Langmuir, Freundlich e Sips calculados através das isotermas de adsorção.

Tabela 47 – Parâmetros dos modelos para monocompostos.

<i>Modelo de Langmuir</i>								
	CCA				CA			
	Q _o (mg/g)	K _L (L/mg)	RL	R ²	Q _o (mg/g)	K _L (L/mg)	RL	R ²
Benzeno	13,33	0,1643	0,8762	0,9505	13,51	0,2054	0,8504	0,7675
Tolueno	0,7868	14,233	0,2863	0,9387	0,7636	11,299	0,2820	0,9291
Etilbenzeno	0,8795	63,16	0,3134	0,9604	15,97	0,2208	0,9615	0,988
Xileno	1,64	14,89	0,4927	0,9137	3,22	0,853	0,7822	0,9704

<i>Modelo de Freundlich</i>						
	CCA			CA		
	n	K _F (mg/g)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	R ²	n	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R ²
Benzeno	1,6482	0,9669	0,9204	1,9094	0,9519	0,8458
Tolueno	1,6382	25,351	0,9591	1,569	1,2525	0,924
Etilbenzeno	1,6866	3,619	0,9942	0,8309	6,1108	0,9616
Xileno	2,47	1,8736	0,9589	1,2993	1,9023	0,9174

<i>Modelo Sips</i>				
	CCA		CA	
	m _{LF}	R ²	m _{LF}	R ²
Benzeno	0,6067	0,9204	0,5237	0,8458
Tolueno	0,6162	0,9591	0,6373	0,924
Etilbenzeno	0,5929	0,9942	1,2034	0,9616
Xileno	0,4047	0,9589	0,7696	0,9174

Fonte: elaborada pela autora.

Considerando os valores obtidos dos coeficientes de correlação para CCA, o modelo de Freundlich apresentou um ajuste mais satisfatório para os compostos tolueno, etilbenzeno e xileno. Para o benzeno, o modelo de Langmuir foi mais adequado. Para o CA, observa-se que os coeficientes de correlação foram inferiores aos obtidos para a CCA e os dados para tolueno, etilbenzeno e xileno ajustaram-se ao modelo de Langmuir e para o benzeno, o modelo de Freundlich foi mais adequado.

A isoterma de Langmuir supõe a formação de uma monocamada e assume uma aproximação da quantidade limite de adsorção, já a isoterma de Freundlich assume a existência de uma estrutura em multicamadas e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. (SHINZATO et al., 2009). Neste sentido, na CCA que apresenta uma superfície macroporosa observa-se uma maior tendência para formação de multicamadas para as moléculas maiores. Este resultado corrobora com Klomkliang et al. (2012) que verificaram que quanto maior o tamanho do poro do adsorvente, maior é a disposição para formação de camadas adsorvidas sobrepostas, principalmente para as moléculas que possuem o grupo funcional metil ligado ao anel benzênico.

Os parâmetros adimensionais dos modelos de Langmuir (RL) e Freundlich (n) indicam se o processo de adsorção é favorável. O parâmetro de equilíbrio de Langmuir, RL (Equação 10), variou de 0,2863 a 0,8762 para CCA e de 0,2820 a 0,9615 para o CA indicando que o processo de adsorção é favorável, já que os valores obtidos ficaram na faixa de $0 < RL < 1$.

Para o parâmetro n do modelo de Freundlich, as isotermas apresentaram valores entre 1 e 10, indicando adsorção favorável, exceto para a isoterma no etilbenzeno em carvão ativado. Esta baixa interação foi observada na isoterma experimental apresentada na Figura 103, classificada como uma isoterma tipo III. Importante salientar que quanto maior o valor de n , mais forte é a interação entre adsorbato e adsorvente. Desta forma, observa-se uma maior interação do xileno com a CCA e do benzeno com o CA. Conforme já discutido anteriormente, esta maior afinidade do benzeno pelo CA pode estar associada a sua microestrutura que apresenta uma maior área superficial e uma maior presença de microporos.

Os coeficientes de correlação obtidos para o modelo de Sips são os mesmos obtidos para o modelo de Freundlich visto que a linearização do modelo não permite o cálculo de todos os parâmetros. De acordo com Shinzato et al. (2009), a constante m_{LF} pode variar de 0 a 1 e representa o grau de heterogeneidade do sistema. Se $m_{LF} = 1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir. Desta forma, os valores de $m_{LF} < 1$ indicam que os processos de adsorção ocorreram em sistemas heterogêneos, com exceção do etilbenzeno em carvão ativado já que o processo é desfavorável para o modelo de Freundlich.

6.2.2.2 *Isotermas para Mistura BTEX*

As isotermas de adsorção dos sistemas multicomponentes foram obtidas para o sistema quaternário dos compostos BTEX com as mesmas concentrações iniciais das soluções dos monocompostos. Os resultados obtidos são expressos na forma de alguns parâmetros representativos do processo de adsorção, como: C_0 (concentração da solução aquosa contendo a mistura BTEX), C_e (concentração da solução no tempo de equilíbrio) e q_e (quantidade de cada monocomposto adsorvida no tempo de

equilíbrio). Na Tabela 48 são apresentados os dados experimentais obtidos durante os ensaios.

Tabela 48 – Resultados das Isotermas experimentais para mistura BTEX.

Adsorvente	C_0 (mg/L)	Benzeno		Tolueno		Etilbenzeno		Xileno	
		C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
CCA	1/1/1/1	0,1425	0,08575	0,0525	0,09475	0,0125	0,09875	0	0,1
	3/3/3/3	0,525	0,2475	0,2431	0,2757	0,0527	0,2947	0,0328	0,2967
	5/5/5/5	0,98	0,402	0,5705	0,44295	0,1205	0,48795	0,1045	0,4895
	10/10/10/10	2,076	0,7924	2,209	0,7794	0,557	0,9443	0,6335	0,9366
	15/15/15/15	4,144	1,0856	3,125	1,1875	0,892	1,4108	1,6335	1,3366
	20/20/20/20	6,2015	1,3798	5,2115	1,4788	1,9475	1,80525	2,2745	1,7725
CA	1/1/1/1	0,1215	0,0878	0,1295	0,08705	0,0704	0,0929	0,076	0,0924
	3/3/3/3	0,2756	0,2724	0,3124	0,2687	0,1225	0,2877	0,1467	0,2853
	5/5/5/5	0,6635	0,433	0,5225	0,4477	0,2405	0,4759	0,351	0,4649
	10/10/10/10	2,012	0,7988	1,463	0,8537	0,626	0,9374	0,857	0,9143
	15/15/15/15	2,897	1,2103	1,967	1,303	0,765	1,4235	1,325	1,3675
	20/20/20/20	3,6635	1,63365	2,351	1,7649	1,1775	1,8822	1,687	1,8313

Fonte: elaborada pela autora.

Com estes resultados, construíram-se as isotermas experimentais para a mistura BTEX. As Figuras 117 e 118 mostram as isotermas da mistura BTEX para cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Figura 117 – Isotermas de adsorção da mistura BTEX com CCA 10 g/L.

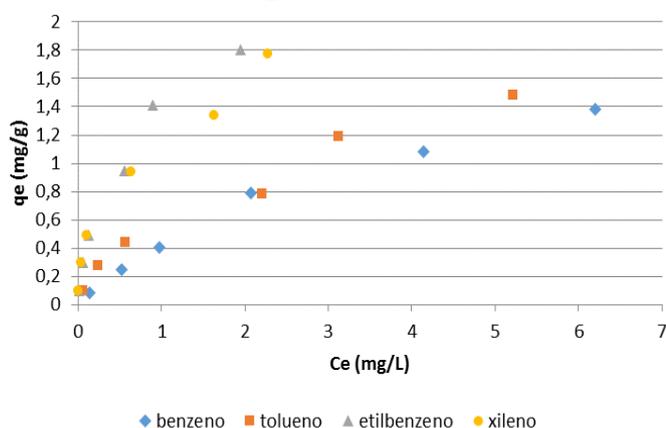
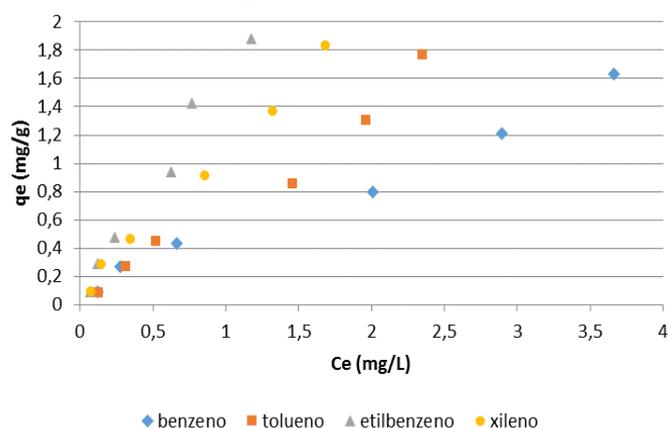


Figura 118 – Isotermas de adsorção da mistura BTEX com CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

As isotermas obtidas para a CCA indicam que na mistura BTEX ocorre uma competição pelos sítios ativos do adsorvente entre benzeno/tolueno e entre etilbenzeno/xileno, sendo este comportamento evidenciado pela semelhança das curvas obtidas. Já para o carvão ativado, observa-se uma maior diferença entre as curvas, onde a capacidade máxima de adsorção ocorre na seguinte ordem crescente: benzeno < tolueno < xileno < etilbenzeno.

As Figuras 119, 120, 121 e 122 apresentam uma comparação entre as isotermas de adsorção monocomponente e multicomponente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em cinza de casca de arroz.

Figura 119 – Comparação das Isotermas de adsorção de Benzeno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.

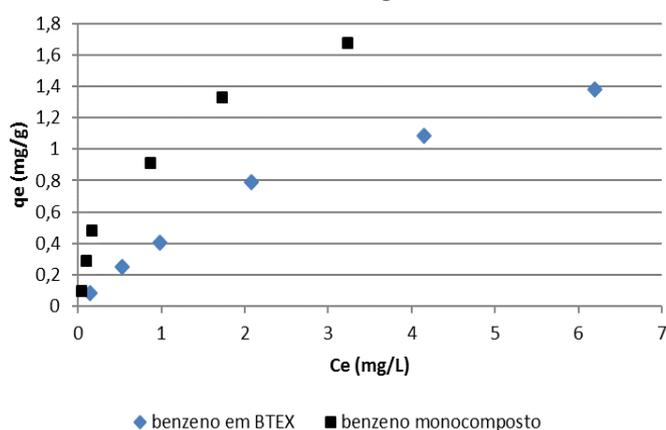


Figura 120 – Comparação das Isotermas de adsorção de Tolueno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.

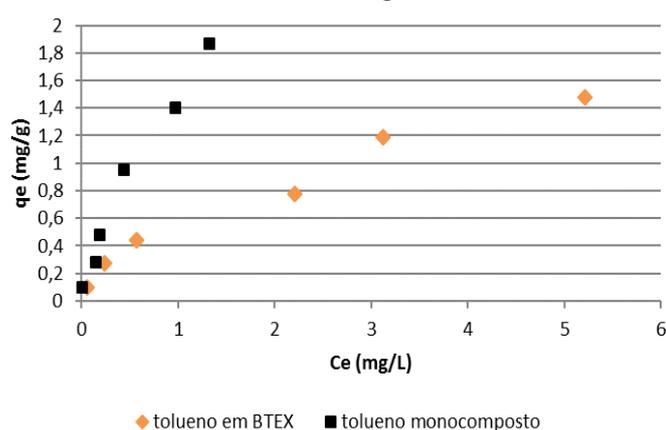


Figura 121 – Comparação das Isotermas de adsorção de Etilbenzeno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.

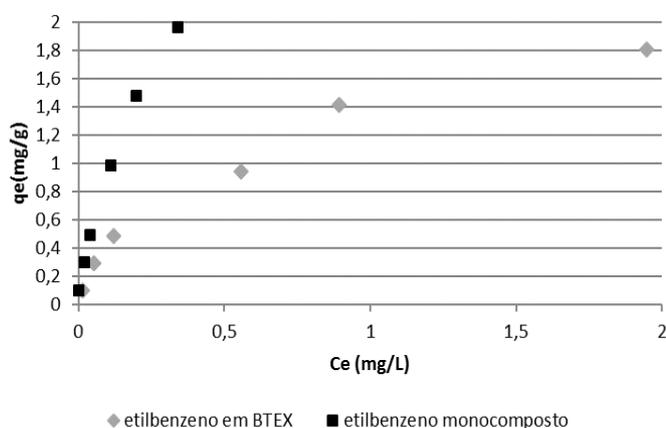
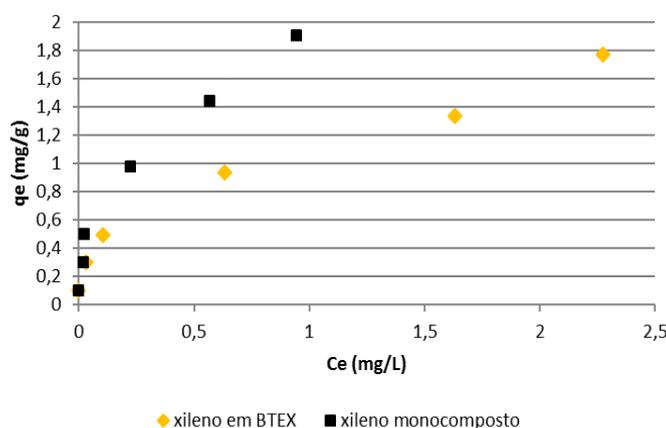


Figura 122 – Comparação das Isotermas de adsorção de Xileno monocomponente e na mistura BTEX com CCA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Na comparação da capacidade de adsorção entre os ensaios de monocompostos e na mistura BTEX para a CCA, observa-se que para todos os compostos a capacidade máxima de adsorção é superior no ensaio monocomposto do que na mistura, indicando a influência de outros compostos no processo de adsorção de um mesmo soluto devido à competição pelos sítios ativos do adsorvente. De acordo com as curvas, tolueno e etilbenzeno apresentaram as maiores diferenças de adsorção entre o sistema monocomposto e a mistura BTEX, enquanto benzeno e xileno apresentaram curvas mais próximas. Conforme apresentado anteriormente, na adsorção da mistura BTEX em CCA ocorre uma concorrência entre benzeno/tolueno e etilbenzeno/xileno. Desta forma, sugere-se que a presença de benzeno influencia negativamente na adsorção do tolueno, assim como o xileno contribui para uma menor adsorção do etilbenzeno.

As Figuras 123, 124, 125 e 126 apresentam uma comparação entre as isotermas de adsorção monocomponente e multicomponente de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em carvão ativado.

Figura 123 – Comparação das Isotermas de adsorção de Benzeno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.

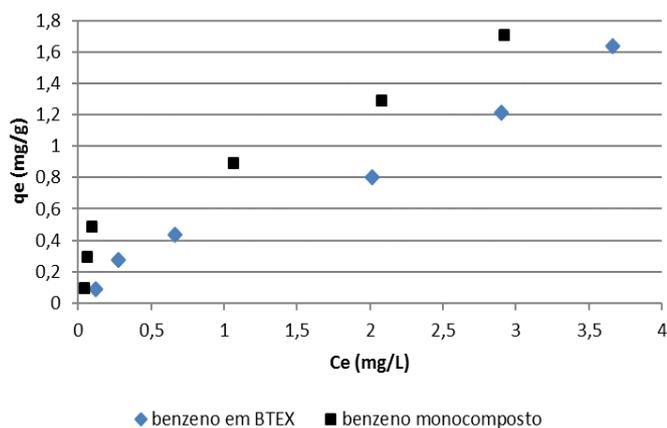


Figura 124 – Comparação das Isotermas de adsorção de Tolueno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.

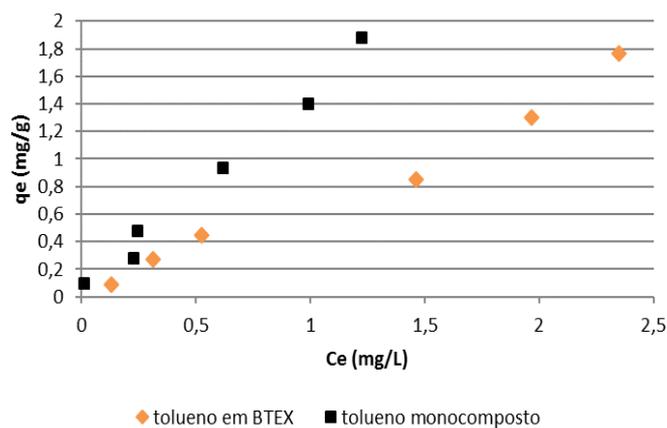


Figura 125 – Comparação das Isotermas de adsorção de Etilbenzeno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.

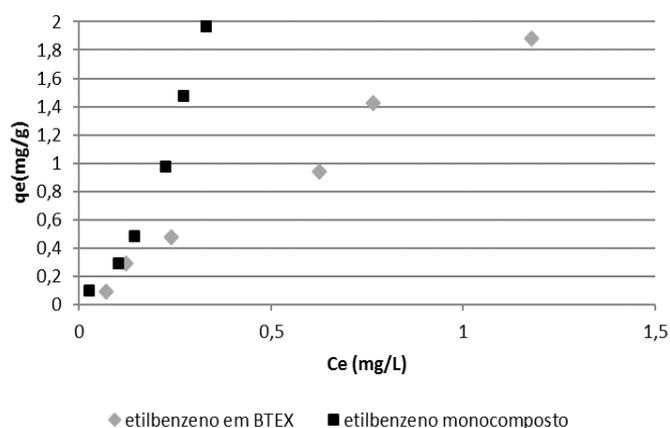
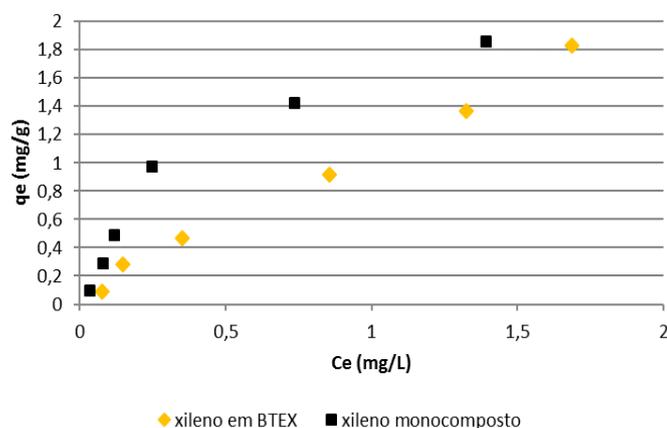


Figura 126 – Comparação das Isotermas de adsorção de Xileno monocomponente e na mistura BTEX com CA 10 g/L.



Fonte: elaboradas pela autora.

Comparando as capacidades máximas de adsorção para o carvão ativado, verifica-se também que para todos os compostos a capacidade máxima de adsorção é superior no ensaio monocomposto do que na mistura. Assim como observado nos ensaios para a CCA, tolueno e etilbenzeno apresentaram as maiores diferenças de adsorção entre o sistema monocomposto e a mistura BTEX, enquanto benzeno e xileno apresentaram curvas mais próximas. Destaca-se a maior aproximação entre as curvas de benzeno obtidas para o CA, sugerindo que a porosidade do carvão ativado contribui para uma maior adsorção do benzeno, que é preferencialmente adsorvida em microporos, mesmo na presença de outros compostos.

7. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados neste estudo indicam o potencial do uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para a adsorção de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), visto que os valores de remoção foram altos e equivalentes aos resultados obtidos com carvão ativado.

Os adsorventes utilizados neste trabalho diferem-se na sua composição, visto que o CA é matéria orgânica carbonosa tratada termicamente, enquanto que a CCA corresponde a uma matriz de sílica que suporta carbono residual tratado termicamente.

No que se refere à caracterização física, química e microestrutural, verifica-se que ambos adsorventes são porosos, com elevado grau de amorfismo, hidrofóbicos, levemente alcalinos, apresentam massas específicas reais semelhantes e valores de PCZ próximos à neutralidade. No entanto, diferenças foram evidenciadas entre os dois adsorventes (CCA e CA) que justificam a influência das propriedades dos materiais nos ensaios de adsorção. O carvão ativado apresenta microestrutura uniforme com grande área superficial formada por micro e mesoporos e com a presença de grupos funcionais de caráter básico (hidroxila) e ácido (carboxilas e fenol). Já a cinza de casca de arroz apresenta uma microestrutura heterogênea formada por macroporos.

Os estudos cinéticos, tanto em sistemas monocompostos como em misturas BTEX, indicam que a CCA e o CA apresentam capacidades máximas de adsorção semelhantes no tempo de equilíbrio de 120 minutos, sendo o tempo de contato a única variável com influência significativa para todos os experimentos e em todas as condições avaliadas neste estudo: concentração inicial do adsorbato (1, 5, 10 e 20 g/L), tipo de adsorbato (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), tipo de adsorvente (CCA e CA) e dosagem do adsorvente (10 e 20 g/L).

Entre os modelos cinéticos avaliados, o de Pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos para monocompostos e misturas BTEX, sugerindo que a adsorção química é a etapa determinante do processo. Para os ensaios realizados em diferentes concentrações iniciais, observa-se que a constante de velocidade k_2 para cada composto diminui à medida que a sua concentração aumenta. Os valores de h foram sempre superiores para a cinza de

casca de arroz sugerindo que sua menor granulometria e maior tamanho de poros contribui para aumentar a velocidade inicial de adsorção. Contudo os valores de k_2 e h para os compostos na mistura BTEX foram inferiores aos valores obtidos em monocompostos, indicando que a presença de outros solutos na mistura interfere na velocidade de adsorção de um composto.

Em grande parte dos ensaios para monocompostos e misturas, a maior capacidade de adsorção foi obtida na seguinte ordem (em massa de adsorbato por massa de adsorvente): etilbenzeno > xileno > tolueno > benzeno, sendo que em algumas das condições de adsorção estudadas a remoção do xileno foi superior à remoção do etilbenzeno em função da proximidade entre os valores de massa molecular e solubilidade destes compostos.

Para os sistemas monocompostos, a maioria das isotermas experimentais são classificadas como isoterma tipo I, característica da adsorção em superfícies porosas, ocorrendo a adsorção em monocamada. Não houve uma concordância geral no ajuste dos modelos teóricos, sendo que em algumas situações os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram coeficientes de correlação adequados.

Nas misturas BTEX, observa-se que para todos os compostos a capacidade máxima de adsorção é inferior à obtida no sistema monocomposto. As isotermas experimentais para a CCA na mistura indicam uma competição pelos sítios ativos do adsorvente entre benzeno/tolueno e entre etilbenzeno/xileno.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram com a literatura que apresenta o efeito hidrofóbico como efeito predominante entre os compostos BTEX e a fração orgânica presente em adsorventes como a cinza de casca de arroz e carvão ativado.

Os valores de remoção para os compostos BTEX com cinza de casca de arroz variaram entre 78,8% e 100% e com carvão ativado entre 91,6% e 100%, indicando o potencial do uso da cinza de casca de arroz como adsorvente alternativo para a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, em função da sua capacidade e taxa de adsorção.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista as delimitações deste trabalho e o surgimento de questionamentos durante o seu desenvolvimento, são apresentadas algumas sugestões para complementar esta pesquisa.

- Desenvolver microesferas de cinza de casca de arroz objetivando aumentar e uniformizar sua granulometria e avaliar seu desempenho na remoção de BTEX;

- Desenvolver estudos com cinza de casca de arroz em escalas piloto e industrial;

- Aplicar ensaios de ecotoxicidade após os ensaios de adsorção para avaliar se não há solubilização de substâncias presentes na cinza de casca de arroz durante os experimentos que possam contaminar a água que está sendo tratada;

- Ampliar o desenvolvimento de estudos para aproveitamento da cinza de casca de arroz após a adsorção de BTEX.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIVALIOTI, M. POTHOUAKI, D.; PAPOULIAS, P.; GIDARAKOS, E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 207-208, p. 136-46, 2012.

AIVALIOTI, M.; VAMVASAKIS, I.; GIDARAKOS, E. BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1-3, p. 136-43, 2010.

AL-KHALAF, M.N; YOUSIF, H.A. Use of rice husk ash in concrete. **The International journal of Cement and Concrete composites**, v.6, p. 241-248, 1984.

ALMEIDA, C.M.M.; BOAS, L.V. Analysis of BTEX and other substituted benzenes in water using headspace SPME-GC-FID: method validation. **Journal of Environmental monitoring**, v.6, p. 80-88, 2004.

ALMEIDA, I.L.S. Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa oleifera para BTEX em amostras aquosas. Dissertação (Mestrado). Química. Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2010.

AMATO, G. W. **Casca: agregando valor ao arroz**. Extraído da conferência do mesmo autor, apresentada no encontro da WAITRO – World Association Industrial and Technological Research Organizations, 2002. Disponível em <<http://www.irga.rs.gov.br/arquivos/20050815133443.pdf>>. Acesso em 25 set. de 2008.

AMICK, J. A. Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells. **Journal Electrochemistry Society**, v. 129, n. 4, p. 864-866, 1982.

ARMESTO, L.; BAHILL, A; VEIJONEN, K; CABANILLAS, A; OTERO, J. Combustion Behavior of Rice Husk in a Bubbling Fluidised Bed. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 171-179, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. CEMP (Comissão de Estudos de Matérias Primas) nº 120 Materiais para Fundição: Determinação da Perda ao Fogo. ABIFA, 2003.

BARROS, A. R. B. Remoção de Íons Metálicos em Água utilizando Diversos Adsorventes. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2001.

BASCARBO AGROINDUSTRIAL. Laudo de caracterização do carvão ativado lote 51. Guarapuava, PR, 2009.

BASILIO, M.S.; FRIESE, K.; LENA, J.C.; NALINI Jr, H. A.; ROESER, H.M.P. Adsorção de As, Cu, Pb, e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, v. 28, n.5, p. 822-828, 2005.

BASTOS, A. C. Adsorção dos íons cobre, cobalto e níquel na superfície organofuncionalizada 3(2-Amino-1,3,4-Tiadiazol) sílica gel, ATDSG. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, SP, 2012.

BERWANGER FILHO, J.A. Utilização de cinza de casca de arroz para remoção de hidrocarbonetos aromáticos em efluente petroquímico, através de um sistema de filtração com pressão positiva, Dissertação (Mestrado), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, RS, 2014.

BISHNOI, N.R.; BAJAJ, M.; SHARMA, N.; GUPTA, A. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. **Bioresource Technology**, v.91, p.305–307, 2004.

BHATTACHARYA, A.K.; MANDAL, S.N.; DAS, S.K. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, p. 43–51, 2006.

BHATTACHARYA, A.K.; NAIYA, T.K.; MANDAL, S.N.; DAS, S.K. Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, 2008, p. 529-541.

BONET, I. I. Valorização do resíduo de areia de fundição (R.A.F.) incorporação nas massas asfálticas do tipo concreto betuminoso usinado a quente. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2002.

BORBA, C. E. Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria MS n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

CAETANO, M.O.; RESCHKE, K. S.S.; MORAES, C. A. M.; GOMES, L.P. Estudo de aspectos e impactos ambientais do sistema de remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos provenientes de postos de combustíveis. Anais do XII Engema – Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. São Paulo, SP. 2010.

CAETANO, M.O. Equipamento compacto para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas por BTEX E TPH. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2014.

CALHEIRO, Daiane. Influência do uso de aditivos na moagem de cinzas de casca de arroz para sua adequação como coproduto. Dissertação (Mestrado), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, RS, 2011.

CARONI, A.L.P.F. Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, 2009.

CARVALHO, M.N. Processo de remoção de compostos BTEX e fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, CE, 2011.

CARVALHO, M. N.; MOTTA, M.; BENACHOUR, M.; SALES, D. C. S.; ABREU, C. A. M. Evaluation of BTEX and phenol removal from aqueous solution by multi-solute adsorption onto smectite organoclay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, p. 95-101, 2012.

CASTILLA, M.C. Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón. Universidade de Granada, España, 2004.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUZA, D. N. R.; GIRÃO, José Hélio Saraiva. Uso da Cinza de Casca de Arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn (II) em soluções aquosas. **Química Nova**, v. 32, n.6, p.1378-1383, 2009.

CHVEDOV, D.; OSTAP, S.; LE, T. Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 182, p. 131-141, 2001.

CHIANG, A. S. T., LEE, C. K., WU, F. Y. Theory of adsorbed solutions: analysis of one-dimensional systems. **Journal American Chemical Engineering**, v. 42, n.8, p. 2155-2161, 1996.

CLAUDINO, A. Preparacao de Carvao ativado a partir de turfa e sua utilizacao na remocao de poluentes. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução Nº 273, de 29 de novembro de 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução Nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (Brasil). Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2008. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes

para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

CORDEIRO, L. N. P. Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2009.

CORSEUIL X. H. Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors. Ph.D. dissertation, Ann Arbor, University of Michigan, EUA, 1992.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo (III) pela Biomassa da Alga Marinha *Sargassum* sp. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, SP, 2000.

COSTA, A.E. Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2005.

COSTA, A. S.; ROMÃO, L. P. C.; ARAÚJO, B. R.; LUCAS, S. C. O.; MACIEL, S. T. A.; WISNIEWSKI, A.; ALEXANDRE, M. R. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 31-9, 2012.

COSTA JUNIOR, S.S. Carvão ativado produzido a partir do endocarpo de coco da baía (*Coccus Nucifera*) aplicado no tratamento de efluente têxtil. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, PB, 2014.

COUTO, L.C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L.F.; CÂMARA, D. Vias de Valorização Energética da Biomassa. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 1, p.71-92, 2004.

DAIFULLAH, A. A.; GIRGIS, B. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 214, n. 1-3, p. 181-193, 2003.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n.6, p. 778-782, 2001.

DELLA, V. P., KÜHN, I., HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. **Materials Letters**, v. 57, n.4, p.818-821, 2002.

DELLA, V. P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos Agro-Industriais; Cinza de casca de arroz como fonte alternativa de sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 22-25, 2005.

DELLA, V. P., HOTZA, D., JUNKES, J. A., OLIVEIRA, A. P. N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**, v. 29, n.6, p.1175-1179, 2006.

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations - (Trade and Markets Division). Rice Market Monitor. Volume XVIII, ISSUE Nº 3, October, 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Rice/Images/RMM/RMM_OCT15_H.pdf />. Acesso em: 20 dez. 2015.

FENG, Q., YAMAMICHI, H., SHOYA, M., SUGITA, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. **Cement and Concrete Research**, v.34, n.3, p. 521-526, 2004-a.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, n.1 p.1–8, 2004-b.

FERNANDES, F.L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, PB, 2008.

FERRO, W. P., SILVA, L. G. A., WIEBECK, H. Uso da cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, n.3, 240-243, 2007.

FOLETTTO, L. F.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R.S.; PORTUGAL JUNIOR, U.L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055-1060.

FONSECA, M.R.G. Isolantes térmicos fabricados a partir de cinza de casca de arroz: obtenção, caracterização de propriedades e a sua relação com a microestrutura. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 1999.

FOO; K.Y.; HAMEED, B.H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1-2, p. 39–47, 2009.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER DO RIO GRANDE DO SUL – FEPAM. Diretriz Técnica Nº 002/2011: gestão de resíduos caracterizados como casca de arroz e cinzas resultantes do processo de queima da casca. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/central/diretrizes/Diret_Tec_02_2011.pdf.> Acesso em 23 de mar. de 2012.

FRANCISCHETTI, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorptiva. Dissertação (Mestrado), UFSC, Santa Catarina, 2004.

GOES, R. C. Toxicologia Industrial: Um Guia Prático para Prevenção e Primeiros Socorros. 1 ed. Rio de Janeiro/RJ: Revinter, 1997.

GOODMAN, B.; WALTER, D. Opportunities for energy from municipal waste technology. **Energy Sources**, v. 13, n.2, p. 179-188, 1991.

GUARDABASSI, P.M. Sustentabilidade da biomassa como fonte de energia: perspectivas para países em desenvolvimento. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Paulo, SP, 2006.

GUEDES, C.D. Coagulação e floculação de águas superficiais de minerações de ferro com turbidez elevada. Tese (doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2004.

GUO, Y.; QI, J.; YANG, S. Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n.1, p. 132-137, 2002.

GURGEL, L.V.A. Marcerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para adsorção de Pb(II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). Tese (Doutorado), Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2007.

HASPARIK, N. P. Investigação dos Mecanismos da reação Álcali-Agregado - Efeito da Cinza de Casca de Arroz e da Sílica Ativa. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás, GO, 1999.

HERNÁNDEZ, M. A.; ASOMOZA, M.; ROJAS, F.; SOLÍS, S.; PORTILLO, R.; SALGADO, M. A.; FELIPE, C.; PORTILLO, Y.; HERNÁNDEZ, F. Trapping of BTX compounds by SiO₂, Ag-SiO₂, Cu-SiO₂, and Fe-SiO₂ porous substrates. **Chemosphere**, v. 81, n. 7, p. 876-83, 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v.76 (B), p.332-340,1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HOFFMANN, R.; JAHN, S. L.; BAVARESCO, M.; SARTORI, T.C. Aproveitamento de cinza produzida na combustão da casca de arroz: estado da arte.. In: IX Congresso Brasileiro de Energia - IV Seminário Latino-Americano de Energia, 2002, Rio de Janeiro. Soluções para a energia no Brasil - Anais, 2002. v. III. p. 1138-1143.

HOUNSTON, D. F. Rice Hulls. Rice Chemistry and Technology. Am. ASS. Cereal Chem, Ins. St. Paul, Minesota, USA, 1972, p. 301-350.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola – Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil - Novembro 2015. Disponível em:< http://www.downloads.ibge.gov.br/downloads_estatisticas.htm>. Acesso em 11 de dez. de 2015.

JIMENEZ, R.S; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquoso. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KAREKESI, S., COELHO, S. T., LATA, K. Traditional Biomass Energy: Improving its Use and Moving to Modern Energy Use. In: International Conference for Renewable Energies, 2004, Bonn. Thematic Background Paper, Alemanha, 2004.

KAREKESI, S., COELHO, S. T., LATA, K. Status of Biomass Energy in Developing Countries and Prospects for International Collaboration. In GFSE-5 Enhancing International Cooperation on Biomass. Background Paper. Áustria, Maio 2005.

KHAN, F.I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R.. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 71. n. 2, p.95-122, 2004.

KIELING, A.G. Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente. Dissertação (Mestrado), Universidade do Vale do Ri dos Sinos, RS, 2009.

KIELING, A.G; MORAES, C.A.M.; BREHM, F.A. Utilização de cinza de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. *Estudos Tecnológicos*, v. 5, p. 351-362, 2009.

KIELING, A.G.; CAETANO, M. O.; SCHNEIDER, J.B.; BREHM, F.A. Avaliação de Operações do processo de remediação aplicadas em áreas contaminadas por hidrocarbonetos provenientes de postos de combustíveis. Anais do XII Engema – Encontro Internacional sobre Gestão Empresarial e Meio Ambiente. São Paulo, SP. 2010. 14p.

KIELING A.G.; MORAES, C.A.M.; BREHM, F.A.; CALHEIRO, D.; KULAKOWSKI, M.P. Adaptation of Rice Husk Ash for Use as Pozzolanic Material. **Key Engineering Materials**, v. 634, p. 182-192, 2015.

KLOMKLIANG, N.; DO, D. D.; NICHOLSON, D. Affinity and Packing of Benzene, Toluene, and p-Xylene Adsorption on a Graphitic Surface and in Pores. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n.14, p. 5320-5329, 2012.

KRISHNA RAO K.S.V.; VIJAYA K.N.B.; SUBHA M.C.S.; SAIRAM M., AMINABHAVI T.M. Novel chitosan-based pH-sensitive interpenetrating network microgels for the controlled release of cefadroxil. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, n. 3, p. 333–344, 2006.

KRISHNANI, K.K; MENG, X.; C. CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V.M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, n.3, p.1222–1234, 2008.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the formations of black particles in rice husk silica ash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 1, p. 99-104, 2001.

LAKSHMI, U.R, SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; LATAYE, D.H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n.2, p.710-720, 2009.

LETTERMAN, R.D. Water quality and treatment: a handbook of community water supplies. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999, v.1

LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D. Pyridine sorption from aqueous solution by rice husk ash (RHA) and granular activated carbon (GAC): Parametric, kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. **Journal Hazardous Materials**, v.154, p.858–870, 2008.

LATAYE, D.H.; MISHRA, I.M.; MALL, I.D. Adsorption of α -picoline onto rice husk ash and granular activated carbon from aqueous solution: Equilibrium and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v.147, p.139–149, 2009.

LIN, O.H.; AKIL, H.M.; ISHAK, Z.A. Mohd. Surface-Activated Nanosilica Treated with Silane Coupling Agents/Polypropylene Composites: Mechanical, Morphological, and Thermal Studies. **Polymer Composites**, v. 32, p. 1568-1583. 2011.

LIM, J. S., MANAN, Z. A., ALWI, S. R. W., HASHIM, H. A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3084-3094, 2012.

LUZ, A. D. Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2009.

MANE, V.; MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. **Journal of Environmental Management**, v. 84,n.4, p. 390-400, 2007.

MANIQUE, M.C.; FACCINI, C.S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E.V.; CARAMÃO, E.B. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**, v. 92, p.56–61, 2012.

MARIANO, A.P.; ANGELIS, D.F.; BONOTTO, D.M. Biodegradação em área contaminada com óleo diesel. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n.13, p. 296-304, 2007.

MAYER, F. D.; HOFFMANN, R.; RUPPENTHAL, J. E. Gestão Energética, Econômica e Ambiental do Resíduo Casca de Arroz em Pequenas e Médias Agroindústrias de Arroz. In: XIII Simpósio de Engenharia de Produção – SIMPEP, Bauru – SP, 2006. p. 1-11.

MAYER, F. D.; CASTELLANELLI, C. A.; HOFFMANN, R.. Geração de energia através da casca de arroz: uma análise ambiental. In: XXVII ENEGEP - Encontro Nacional de Engenharia da Produção, 2007, Foz do Iguaçu - PR. *Gestão Ambiental*, 2007. p. 1-10.

MERCK. 101783 Benzeno. Merck KGaA. Darmstadt, Germany, 2001. Disponível em: <<http://www.merck-chemical.com>>. Acesso em 05 jul. 2011.

MERCK. 108325 Tolueno. Merck KGaA. Darmstadt, Germany, 2001. Disponível em: <<http://www.merck-chemical.com>>. Acesso em 05 jul. 2011.

MERCK. 80372 Etilbenzeno. Merck KGaA. Darmstadt, Germany, 2001. Disponível em: <<http://www.merck-chemical.com>>. Acesso em 05 jul. 2011.

MERCK. 108681 Xileno. Merck KGaA. Darmstadt, Germany, 2001. Disponível em: <<http://www.merck-chemical.com>>. Acesso em 05 jul. 2011.

MEYERS, D. Surfactant Science and Technology, 20 th ed., VCH Publishers, Inc. New York. 1988.

MONTEIRO, J. H. P. Manual de gestão integrada de resíduos sólidos. Coordenação técnica Victor Zular Zveibil. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Administração Municipal (IBAM), 2001.

MORAES, C.A.M.; FERNANDES, I.J.; CALHEIRO, D.; KIELING, A.G.; BREHM, F.A.; RIGON, M.A.; BERWANGER FILHO, J.A.; SCHNEIDER, I.A.; OSORIO, E. Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling, *Waste Management & Research*, v. 32, n.11, p.1034-1048, 2014.

MOURA, C.P; VIDAL, C.B.; BARROS, A.L.; COSTA, L.S.; VASCONCELLOS, L.C.G.; DIAS, F.S.; NASCIMENTO, R.F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o- xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.363, n.2, p.626–634, 2011.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A.K.; SAILENDRANATH MANDAL, S.; DAS, S.K. The sorption of Lead (II) ions on rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163 n. (2-3), p. 1254-1264, 2009.

NAKATA, Y., SUZUKI, M. AND OKUTAMI, T. Preparation and properties of SiO₂ from rice hulls. **Nippon Seramikkusu Kyokai Gaku-jutsu Ronbunshi**, v.97, p. 842-849, 1989.

NAKHSHINIEV, B., BIDDINIKA, M. K., GONZALES, H. B., SUMIDA, H., YOSHIKAWA, K. Evaluation of hydrothermal treatment in enhancing rice straw compost stability and maturity. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 306-313, 2014.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A. C. A., VIDAL, C.B., MELO, D. Q., RAULINO, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEHDI, M., DUQUETTE, J., EL DAMATTY, A. Performance of rice husk ash produced using a new technology as mineral admixtures in concrete. **Cement and Concrete Research**, v.33, p.1203-1210, 2003.

NIEDERSBERG, C. Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleurites fordii*), resíduo do processo de produção de óleo. Dissertação (Mestrado). Universidade de Santa Cruz do Sul, RS, 2012.

NG, C.; LOSSO, J.N; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. Physical and chemical properties of selected agricultural byproduct-based activated carbons and their ability to adsorb geosmin. **Bioresource Technology**, v. 84, p 177-185, 2002.

NGAH, W.S.W.; HANAFIAH, M.A.K.M. 2008. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v.99, p. 3935–3948, 2008.

NOGUEIRA, L. A. H. Bioenergias e Sustentabilidade: nexos e métodos. São Paulo, 2005.

NOGUEIRA, D.A. Otimização das condições de adsorção de BTEX em água, pela vermiculite expandida hidrofóbica, utilizando, *headspace* – CG/EM. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2006.

NOURMORADI, H.; KHIADANI, M.; NIKAEEN, M. Multi-component adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene e xylene from aqueous solutions by Montmorillonite modified with tetradecyl trimethyl ammonium bromide. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-10, 2012.

NUNES, D. L. Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanus sativus* L. E utilização para clarificação de soluções. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, MG, 2009.

ODA, G.A. Estudo da atividade pozolânica da sílica de cinza de casca de arroz em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos, SP, 2003.

OLIVEIRA, S.L.R. Aproveitamento da casca de coco verde (*Cocos nucifera* L.) para produção de celulases. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Ceará, CE, 2010.

OXENFORD, J.L.; LYKINS, W. Jr. Conference summary: Practical aspects of the design and use of GAC. **Jornal American Water Works association**. Washington, p58-64, 1991.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERRO, M.V.; MELLADO, A.; ORDONEZ, L.M. Determination of amorphous silica in rice husk ash by a rapid analytical method. **Cemente and Concret Research**, v.31, p.277-231, 2001.

PATNAIK, P. A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. 2 ed. New York/United States of America: John Wiley & Sons, 1999.

PINO, G.A.H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*cocos nucifera*). Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2005.

PETRONI, S. L. G. Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, SP, 2004.

PINTO, T.F. Adsorção de corante textile (violeta brilhante 5R remazol) por serragem de madeira modificada com anidrido succínico. Dissertação (Mestardo). Universidade Federal do Maranhão, MA, 2010.

POUEY, M. T. F. Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2006.

PRUDÊNCIO J. R.; SANTOS, S.; DAFICO, D. A. Cinza da casca de arroz. Coletânea Habitare - vol. 4, 2003 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. cap. 8. p. 240-261.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; ALONSO, A. M., Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin. **Carbon**, v.43, n. 14, p.2857-2868, 2005.

LOPES RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO CASTILLA, C.; CARASCO MARÍN, F.; On the Chacacterization of Acis and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques. **Carbon**, v. 37, p.1215–1221, 1999.

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

REGO, J. H. S. Viabilidade Técnica da Utilização da Cinza de Casca de arroz produzida sem controle da temperatura como adição mineral ao cimento. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Goiás, GO, 2001.

ROCHA, J.; CHERIAF, M. Aproveitamento de Resíduos na Construção. Coletânea Habitare - vol. 4, 2003 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional. cap. 3. p. 72-93.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G.E.; CAMPOS, N.F.; SILVA, V.L.; DUARTE, M.M.M.B. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35. p. 1369-1374. 2012.

RODRIGUES, C. S. Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados com polpa de bambu. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2004.

ROZAINEE, M.; NGO, S.P.; SALEMA, A.A.; TAN, K.G.; ARIFFIN, M.; ZAINURA, Z.N. Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. **Bioresource Technology**, v. 99, p.703–713, 2008.

RUCATTI, E. G.; KAYSER, V. H. **Produção e Disponibilidade de Arroz por Região Brasileira**. Instituto Riograndense do Arroz. Rio Grande do Sul, Brasil, 2004.

SANTIAGO, B.H.S.; FRANÇA, G.H.C.; FERNADES, R.; SELVAM, P.V.P. 2005. Estudo de viabilidade tecno-economica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção. **Revista Analytica**, v. 17, p .52-55, 2005.

SANTOS, S. Produção e Avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2006.

SANTOS, E.G.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, F.L.H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 327-331, 2006.

SANTOS, E.B. caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de íons Cu(II) em meio aquoso. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Sergipe, SE, 2008

SAHA, J.C.; DIKSHIT, K.; BANDYOPADHYAY, M. Comparative studies for selection of technologies for arsenic removal from drinking water, in: BUET-UNU International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Bangladesh, 2001.

SCHNEIDER, J.B. Solidificação/estabilização do adsorvente composto por cinza de casca de arroz e carvão ativado, contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, em matriz de cimento Portland. Dissertação (Mestrado), Universidade do vale do Rio dos Sinos, RS, 2012.

SEIFI, L.; TORABIAN, A.; KAZEMIAN, H.; BIDHENDI, G. N.; AZIMI, A. A.; FARHADI, F.; NAZMARA, S. Kinetic Study of BTEX Removal Using Granulated Surfactant-Modified Natural Zeolites Nanoparticles. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 219, p. 443-457, 2011.

SHINZATO, M.C.; MONTANHEIRO, T.J.; JANASI, V.A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J.K. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 1989-1994, 2009.

SILVEIRA, A. A. A utilização de cinza de casca de arroz com vistas a durabilidade de concretos: estudo do ataque por sulfatos. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 1996.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David. Spectrometric Identification of Organics Compounds. 7th Edition. John Wiley, 2005.

SOUZA, R.S. Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX). Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, SP, 2013.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 257-267, 2006.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Coloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 32, p. 172-178, 2008.

SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, p. 370–379, 2009.

STOFELA, S.K.F. remoção de compostos btx em argila organofílica por adsorção em fase líquida. Dissertação (Mestrado). Unicamp, São Paulo, 2014.

TASHIMA, M. M. Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico-química e comportamento em matrizes de cimento Portland. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2006.

TAVLIEVA, M.P.; GENIEVA, S.D.; GEORGIEVA, V.G.; VLAEV, L.T.. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 409, p.112–122, 2013.

TEIXEIRA, A.S. Isolamento e caracterização de bactérias degradadoras de gasolina comercial. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2007.

TEIXEIRA, C. E. Évolution biochimique des résidus de désencrage dans un contexte de valorisation comme barrière de recouvrement. (Tese de doutorado). Département de génie civil, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2001.

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

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.

TIBONI, R. A utilização da cinza de casca de arroz de termoelétrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, SP, 2007.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, SP, 1994.

VASQUES, A.R. Caracterização e aplicação de Adsorventes para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Coluna de Leito Fixo. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, RS, 2008.

VAYGHAN, A. G., KHALOO, A. R., RAJABIPOUR, F. The effects of a hydrochloric acid pre-treatment on the physicochemical properties and pozzolanic performance of rice husk ash. *Cement and Concrete Composite*, v.39, p.131-140, 2013.

VIDAL, C. B. RAULINO, G.S.; BARROS, A.L.; LIMA, A.C.; RIBEIRO, J.C.; PIRES, M.J.; NASCIMNETO, R.F. . BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of environmental management**, v. 112, p. 178-85, 2012.

VIGNOLA, F. Aplicação de processos adsorptivos para a remoção de contaminantes de efluentes petroquímicos sintéticos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2011.

VLAEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S. Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, 2011, p. 957–964.

WANG, L.; LIN, C. Adsorption of chromium (III) ion from aqueous solution using rice hull ash. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 39, p. 367–373, 2008.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493-513, 2000.

ZAIN, M. F. M., ISLAM, M. N., MAHMUD, F., JAMIL, M. Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 798-805, 2011.

ZAGO, J.F. Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. Tese (Doutorado). Universidade de Brasília, DF, 2010.

ZHANG, M. H., LASTRA, R., MALHOTRA, V. M. Rice-husk ash paste and concrete: Some aspects of hydration and the microstructure of the interfacial zone between the aggregate and paste. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 963-977, 1996.

ZHAO, P.; GUO, X.; ZHENG, C. Removal of elemental mercury by iodine-modified rice husk ash sorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v.22, n. 10, p. 1629–1636, 2010.