

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA E APLICABILIDADE DE CARVÃO  
ATIVADO RESULTANTE DE PIRÓLISE DE CASCA DE  
ARROZ EM BARREIRAS REATIVAS NA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES EM SOLOS**

**Janice da Silva**

Porto Alegre  
Agosto 2009

Janice da Silva

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA E APLICABILIDADE DE CARVÃO  
ATIVADO RESULTANTE DE PIRÓLISE DE CASCA DE  
ARROZ EM BARREIRAS REATIVAS NA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES EM SOLOS**

TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR  
EM ENGENHARIA. ORIENTAÇÃO: PROF. DR. ADRIANO  
VIRGILIO DAMIANI BICA.

Porto Alegre

Agosto, 2009

S586e Silva, Janice da  
Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos / Janice da Silva. – 2009.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2009.

Orientação: Prof. Dr. Adriano Virgilio Damiani Bica

1. Contaminação do solo. 2. Geotécnica - Ensaios. I. Bica, Adriano Virgilio Damiani Bica, orient. II. Título.

CDU-624.13(043)

**JANICE DA SILVA**

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA E APLICABILIDADE DE CARVÃO  
ATIVADO RESULTANTE DE PIRÓLISE DE CASCA DE  
ARROZ EM BARREIRAS REATIVAS NA REMOÇÃO DE  
CONTAMINANTES EM SOLOS**

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Concentração Geotecnia, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, agosto de 2009

**Prof. Adriano Virgilio Damiani Bica**  
PhD pela University of Surrey, Grã Bretanha  
Orientador

**Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho**  
Coordenador do PPGEC/UFRGS

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Adelir José Strieder**  
Dr pela Universidade de Brasília, Brasil

**Prof<sup>a</sup>. Flávia Burmeister Martins**  
Dr<sup>a</sup> pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

**Prof<sup>a</sup>. Karla Salvagni Heineck**  
Dr<sup>a</sup> pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Adriano Virgilio Damiani Bica pela orientação segura, disponibilidade e comprometimento no desenvolvimento desta tese de doutorado.

À Profª Drª Flávia Burmeister Martins, por ter me apresentado o “desafio” de desenvolvimento na área de Geotecnia, pelas contribuições científicas, orientação, estímulo e pelo indispensável apoio a esta pesquisa.

Ao Engenheiro Paulo Gehlen, meu esposo, parceiro de todas as pesquisas e projetos tecnológicos, pelas valiosas contribuições em projetos e instalações.

À Universidade do Vale do Rio dos Sinos pela oportunidade de desenvolvimento de pesquisas relacionadas à área de meio ambiente, biomassa e tecnologia de pirólise, disponibilizando infraestrutura de laboratórios e equipamentos.

Às bolsistas de iniciação científica da Unisinos, em especial Edina Vasilich, Bethania Brochier e Amanda Kieling, atualmente engenheiras, pelo agradável convívio e participação nas pesquisas e análises laboratoriais.

Ao Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe do Laboratório de Carvão Ativado do Centro Tecnológico da Universidade Federal da Paraíba, pela cordialidade e presteza nos contatos que tivemos.

Aos professores do PPGEC –UFRGS pela formação na área de Geotecnia.

## RESUMO

SILVA, J. Estudo da Eficiência e Aplicabilidade de Carvão Ativado Resultante de Pirólise de Casca de Arroz em Barreiras Reativas na Remoção de Contaminantes em Solos. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre.

A contaminação do solo com resíduos tóxicos tornou-se um dos maiores problemas ambientais. Na maioria das vezes, as condições do local incluem a contaminação da água subterrânea. Neste contexto, os metais pesados têm sido motivo de preocupação, destacando-se o cromo hexavalente como poluente de elevada toxicidade e mobilidade. Quando um problema de contaminação no solo é identificado, ações de remediação devem ser aplicadas. Dentre as tecnologias existentes, uma das mais promissoras é o uso de barreiras reativas permeáveis. A barreira é construída com materiais reativos de forma a interceptar a pluma contaminada, atenuando a concentração do contaminante a níveis aceitáveis ou controláveis. É possível converter resíduos agrícolas em carvões ativados, material adsorvente resultante de processo pirolítico. Esses carvões podem apresentar desempenhos diferenciados em aplicações específicas. A presente tese tem como objetivo geral avaliar a aplicação de carvões ativados, oriundos da pirólise de casca de arroz, em barreiras reativas permeáveis. Os objetivos específicos consistem em estudar o desenvolvimento de carvões quimicamente ativados e investigar, por meio de ensaios de laboratório, sua aplicação na remoção de cromo hexavalente de meios aquosos e de meios porosos saturados. Para a preparação dos carvões ativados, foi desenvolvida uma unidade pirolítica rápida a vácuo com características escaláveis e com ênfase no controle e registro das variáveis do processo. Foram preparados carvões por ativação química com  $K_2CO_3$  e  $KOH$  e determinadas suas características físico-químicas, texturais e análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura. Ensaios de batelada e um ensaio de coluna com soluções de cromo foram realizados para avaliação da atenuação do contaminante. Os carvões ativados apresentaram baixa densidade aparente, similares valores de pH e de condutividade elétrica e elevado conteúdo de cinzas quando comparados com carvões de outras biomassas. A ativação química com reagentes alcalinos, associada às condições pirolíticas, resultou em superfícies menos ácidas, característica favorável para adsorção de  $Cr(VI)$ . Resultaram em adsorventes mesoporosos, característica necessária para a adsorção de íons de elevado peso molecular; exibiram baixas áreas superficiais e similaridade morfológica entre si com a predominância da estrutura de sílica. Embora os carvões tenham apresentado baixas áreas superficiais, a adsorção teve a predominância da influência do diâmetro médio dos poros, seguido da área de mesoporos e da carga superficial negativa, indicando o potencial de aplicação dos carvões na remoção de  $Cr(VI)$ . O ensaio de coluna possibilitou demonstrar o emprego do carvão ativado de casca de arroz em barreiras reativas, indicando suas limitações em pHs próximo à neutralidade e candidatando-o a situações de tratamento em série ou sequenciais. Os trabalhos realizados estabeleceram base segura para o desenvolvimento de equipamento adequado para a pirólise e domínio do processo de manufatura do carvão ativado. A análise conjunta dos resultados sugere que as condições do processo pirolítico a vácuo adotado, juntamente com a ativação química com baixas concentrações de reagente ativantes, configuram uma rota atrativa para a elaboração de material poroso a partir de casca de arroz, com potencial aplicação na remoção de  $Cr(VI)$  em barreiras reativas permeáveis.

**Palavras-chave:** barreiras reativas; carvão ativado; pirólise; casca de arroz.

## ABSTRACT

SILVA, J. Estudo da Eficiência e Aplicabilidade de Carvão Ativado Resultante de Pirólise de Casca de Arroz em Barreiras Reativas na Remoção de Contaminantes em Solos . 2009. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Soil contamination with toxic waste has become one of the biggest environmental problems. Site conditions often include groundwater contamination. In this context, heavy metals have been a matter of concern with chromium hexavalent recognized as pollutant of high toxicity and mobility. When a problem of soil contamination is identified, remediation tasks must be applied. Amongst the new technologies, the use of permeable reactive barriers is one of the most promising. This barrier is constructed with reactive materials in order to intercept the contaminated plume, attenuating the contaminant concentration to acceptable or controllable levels. It is possible to convert agricultural waste into activated carbon, an adsorbent material resulting from the pyrolytic process. This carbon can perform differently face to environmental applications. The present thesis has as a major objective to evaluate the application of activated carbons, derived from rice husk pyrolysis, in permeable reactive barriers, with emphasis on the remediation of contaminated soil with heavy metals. The specific objectives consist of studying the development of activated carbon from chemical activation and also investigating, through laboratory tests, its application in chromium removal from watery and saturated porous media. With the purpose of preparing activated carbons, a fast pyrolytic unit of rice husk was developed, with characteristics that can be scaled up and with emphasis on the control and register of process variables. Chemical activated carbons using  $K_2CO_3$  and KOH have been prepared in different activation conditions and determined their physico-chemical and textural parameters. The morphological analysis was performed by scanning electron microscopy. Batch tests and a column test with solutions of chromium were performed to evaluate the attenuation of the contaminant. The activated carbons showed a low apparent density, similar values of pH and electrical conductivity and high ash content compared to carbons from other biomass. The chemical activation with alkaline reagents, associated with pyrolytic conditions, resulted in less acidic surface, characteristic favorable for Cr(VI) adsorption. The adsorbent manufactured results in mesoporous carbons, a characteristic necessary for the adsorption of ions of high molecular weight, exhibited low surface areas and morphological similarities between them, with the predominance of the structure of silica. Despite the carbons have shown low surfaces areas, the adsorption showed the predominant influence of the average pore diameter, followed by the mesopores area and surface negative charge, indicating the potential application of these carbons in Cr(VI) removal. The column test has demonstrated the use of activated carbon from rice husk in reactive barriers, showing its limitations in pHs close to neutrality and pointing it to cases of serial or sequential processing. The work carried out established safe basis for the development of suitable equipment for the pyrolysis and for the domain of the manufacturing process of activated carbon. The analysis of the results suggests that the conditions of the adopted vacuum pyrolytic process, jointly with the chemical activation with low concentrations of activate reagent, constitute an attractive route for the preparation of porous material from rice husk, with potential application in removing Cr (VI) in permeable reactive barriers.

**Key words:** reactive barriers; activated carbon; pyrolysis; rice husk.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>15</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1 OBJETIVO GERAL .....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
2.1 INTRODUÇÃO .....	23
2.2 CONTAMINANTES INORGÂNICOS - METAIS.....	27
2.2.1 <i>Cromo</i> .....	28
2.2.2 <i>Técnicas de remoção de metais</i> .....	32
2.3 CONTAMINANTES ORGÂNICOS - PENTACLOROFENOL .....	35
2.4 BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS.....	37
2.4.1 <i>Conceitos básicos</i> .....	37
2.4.2 <i>Materiais reativos</i> .....	49
2.4.3 <i>Ensaio de laboratório com materiais reativos</i> .....	54
2.4.4 <i>Técnicas de construção</i> .....	61
2.5 TECNOLOGIA DE PIRÓLISE .....	65
2.5.1 <i>Introdução</i> .....	65
2.5.2 <i>Pirólise de biomassa</i> .....	67
2.5.2.1 <i>Mecanismo do processo pirolítico – degradação da celulose, hemicelulose e lignina</i> ....	67
2.5.2.2 <i>Efeito das condições do processo sobre os produtos pirolíticos</i> .....	71
2.5.3 <i>Processos pirolíticos rápidos</i> .....	73
2.5.3.1 <i>Fatores técnicos relevantes para os processos pirolíticos rápidos</i> .....	74
2.5.3.1.1 <i>Secagem da biomassa</i> .....	74
2.5.3.1.2 <i>Tamanho de partícula</i> .....	74
2.5.3.1.3 <i>Configuração do reator</i> .....	75
2.5.4 <i>Reatores pirolíticos rápidos</i> .....	77
2.5.4.1 <i>Reator de leito fluidizado</i> .....	78
2.5.4.2 <i>Reator de fluxo dirigido</i> .....	79
2.5.4.3 <i>Reator de leito fluido circulante</i> .....	81
2.5.4.4 <i>Reator do tipo ciclone</i> .....	83
2.5.4.5 <i>Reator a vácuo</i> .....	84
2.6 CARVÃO ATIVADO.....	86
2.6.1 <i>Introdução</i> .....	86
2.6.2 <i>Aspectos gerais do fenômeno de adsorção</i> .....	87
2.6.3 <i>Definições e propriedades físico-químicas dos carvões ativados</i> .....	89
2.6.4 <i>Isotermas de adsorção</i> .....	94
2.6.5 <i>Propriedades físicas</i> .....	95
2.6.7 <i>Propriedades químicas</i> .....	98
2.6.8 <i>Métodos de ativação</i> .....	100
2.6.8.1 <i>Métodos físicos</i> .....	100
2.6.8.2 <i>Métodos químicos</i> .....	101
2.6.8.3 <i>Reativação</i> .....	102



2.6.9 Aplicações de carvões ativados na remoção de íons metálicos e matéria orgânica .....	103
2.7 EXPERIÊNCIA ANTERIOR DA AUTORA .....	105
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>113</b>
3.1 INTRODUÇÃO .....	113
3.2 DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTO - REATOR PIROLÍTICO RÁPIDO.....	114
3.2.1 Princípios operacionais e construtivos.....	114
3.2.2 Unidade Pirolítica Rápida.....	117
3.3 PROCESSO TECNOLÓGICO DE OBTENÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS DE CASCA DE ARROZ.....	128
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS .....	131
3.4.1 Reagentes, soluções e limpeza do material.....	131
3.4.2 Caracterização físico-química dos carvões.....	131
3.4.3 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio – Determinação da área superficial específica .....	133
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	135
3.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ATENUAÇÃO DO MEIO REATIVO (CARVÃO ATIVADO) COMO BARREIRA REATIVA .....	135
3.5.1 Estudo de adsorção – Ensaios de equilíbrio em lote.....	136
3.5.1.1 Ensaios preliminares – Influência de alguns parâmetros na remoção de Cr(VI) .....	136
3.5.1.2 Ensaios de equilíbrio em lote com Cr(VI).....	137
3.5.2 Estudo de adsorção – Ensaio de coluna.....	138
<b>4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>143</b>
4.1 INTRODUÇÃO .....	143
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CARVÕES ATIVADOS.....	147
4.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO – ÁREA SUPERFICIAL (BET) DOS CARVÕES PREPARADOS.....	155
4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS CARVÕES ATIVADOS .....	162
4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ATENUAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS COMO BARREIRA REATIVA .....	166
4.5.1 Ensaios de equilíbrio em lote preliminares realizados na remoção de Cr(VI) – influência de alguns parâmetros.....	167
4.5.2 Ensaios de equilíbrio em lote realizados com Cr(VI).....	171
4.5.2 Ensaio de coluna.....	178
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>185</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>188</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>189</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismos de contaminação dos solos e da água subterrânea .....	25
Figura 2.2: Tratamento passivo da água subterrânea contaminada por uma barreira reativa permeável. ....	38
Figura 2.3: Ilustração esquemática da configuração <i>funnel-and-gate</i> .....	39
Figura 2.4: Enclausuramento de área contaminada incluindo um conjunto de reatores para tratamento .....	40
Figura 2.5: Esquema de funcionamento da técnica de remediação por meio reativo <i>GeoSiphon</i> <sup>TM</sup> .....	40
Figura 2.6: Esquema das etapas do projeto de uma barreira reativa permeável . ....	48
Figura 2.7: Concentração de Cr(VI) ao longo do tempo, para os pontos de amostragem e concentração-limite para águas subterrâneas . ....	59
Figura 2.8: Comportamento das curvas características de transporte das formas de As para a coluna com siderita (A) e hematita (B) . ....	60
Figura 2.9: Remoção de Zn em função do volume de poros, obtidos nos ensaios de coluna com pH inicial do contaminante igual a 6 .....	61
Figura 2.10: Esquema de operação de um escavador contínuo ( <i>trencher</i> ). ....	63
Figura 2.11 Instalação de uma barreira reativa permeável preenchida pela adição de biopolímero .....	64
Figura 2.12: Reator de leito fluidizado .....	79
Figura 2.13: Reator de fluxo dirigido .....	80
Figura 2.14: Reator de leito fluido circulante .....	82
Figura 2.15: Reator de cone rotativo .....	83
Figura 2.16: Reator <i>vortex</i> .....	84
Figura 2.17: Reator a vácuo .....	85
Figura 2.18: Isotermas pela classificação BET .....	95
Figura 2.19: Micrografias MEV de serragem de <i>T. grandis</i> antes (A) e depois (B) da carbonização (500°C, 60min, impregnação a 200%) . ....	97
Figura 2.20: Microestrutura externa do carvão ativado preparado nas temperaturas intermediárias de 400°C (A) e 300°C (B). Ampliado 500 vezes .....	97
Figura 2.21: Endocarpo de noz macadâmia pirolisado (A) e (B) impregnado e posteriormente pirolisado (C) .....	98
Figura 2.22: Desenho esquemático da unidade pirolítica laboratorial. ....	107
Figura 2.23: Vista parcial do reator laboratorial. ....	107
Figura 2.24: Remoção de coloração em soluções aquosas – carvão ativado experimental e carvão ativado comercial. Condição experimental: com agitação (150 rpm). ....	111
Figura 2.25: Remoção de coloração em soluções aquosas – carvão ativado experimental e carvão ativado comercial. Condição experimental: sem agitação. ....	111
Figura 3.1: Sistema pirolítico rápido desenvolvido para esta tese. ....	117
Figura 3.2: Unidade pirolítica rápida montada no Laboratório de Resíduos Sólidos da Unisinos, utilizada na parte experimental desta tese. ....	118
Figura 3.3: Determinação da relação “frequência x vazão mássica”. ....	119

Figura 3.4: Diagrama de ligação e distribuição dos elementos resistivos e detalhe da conexão elétrica.....	120
Figura 3.5: Montagem dos blocos de acionamento e transdutores de corrente independentes para cada módulo de aquecimento. ....	121
Figura 3.6: (a) Bomba de anel líquido OMEL, modelo BVNII-120/20 e registros de manobra, (b) transmissor de pressão montado no reservatório de condensado e (c) transmissor de pressão montado na entrada do reator.....	122
Figura 3.7: Vista geral e detalhe do condensador de contato.....	124
Figura 3.8: Diagrama esquemático do sistema de controle e registro.....	125
Figura 3.9: Tela de controle e registro da unidade pirolítica. ....	126
Figura 3.10: (A) casca de arroz antes da pirólise e (B) fração sólida resultante do processamento pirolítico a 700°C. Ampliada 5 vezes. ....	127
Figura 3.11: Fluxograma para a produção de carvão ativado .....	130
Figura 3.12: Porosímetro Micromeritics modelo ASAP 2010.....	134
Figura 3.13: (A) Carvão ativo após pesagem e (B) ensaios de adsorção em agitador mecânico por 24h a 150 rpm. ....	137
Figura 3.14: Sistemas de filtração .....	138
Figura 3.15: Desenho esquemático da montagem do ensaio de coluna. ....	139
Figura 3.16: Ensaio de coluna realizado no laboratório.....	140
Figura 3.17: Análise espectrofotométrica do Cr(VI) .....	142
Figura 3.18: Sistema para medição de pH com pHmetro digital .....	142
Figura 4.1: Áreas superficiais BET dos carvões preparados e casca pirolisada .....	159
Figura 4.2: Isotermas de adsorção e dessorção do N <sub>2</sub> /77K, para os carvões ativados preparados nesta tese .....	160
Figura 4.3: Curvas de distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados .....	161
Figura 4.4: Imagem MEV da superfície do carvão K2/3,0/60, ampliada 200x .....	162
Figura 4.5: Imagem MEV da seção transversal do carvão K2/3,0/30, ampliada 1.000x ....	163
Figura 4.6: Imagem MEV do carvão K2/3,0/30, ampliada 80x.....	164
Figura 4.7: Imagens MEV de seções transversais dos carvões (A) K2/3,0/60, (B) K2/1,5/30, (C) K2/1,5/60 e (D) KO/1,5/30. Ampliação 3.000x.....	165
Figura 4.8: Imagens MEV dos carvões (A) K2/3,0/30, (B) K2/3,0/60 e (C) KO/3,0/30. Ampliação 1.000x. ....	166
Figura 4.9: Adsorção de Cr (VI) para carvões ativados com K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> em função do tempo de contato. Condições: concentração Cr(VI) = 0,5 mg/L; pH = 1,25; sem agitação. ....	167
Figura 4.10: Adsorção de Cr (VI) no carvão ativado K2/3,0/30 em função do pH. Dosagens: 1 e 5 g/L. Condições: concentração Cr(VI) = 0,5 mg/L; sem agitação.....	169
Figura 4.11: Adsorção de Cr (VI) no carvão ativado em função da concentração inicial de Cr (VI). Carvão ativado: K2/3,0/30. Dosagens: 1 e 5 g/L. Condições: pH = 1,25; tempo de contato = 2 h; sem agitação. ....	170
Figura 4.12: Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de Cr(VI) em solução. Condições: pH=6.0; Cr(VI)=10mg/L; tempo de contato: 24h. ....	171
Figura 4.13: Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de Cr(VI) em solução. Condições: pH = 2.0, Cr(VI)=10mg/L; tempo de contato: 24h; adsorvente: K2/3,0/30 ....	172

Figura 4.14: Curva característica de transporte do carvão ativado K2/3,0/30, expressa pela relação: $C/C_0$ x volume de poros. Condições de ensaio: $C_0=10\text{mg/L}$ ; pH 6,0; temperatura ambiente; tempo de residência: 6h. ....	179
Figura 4.15: Curva característica de transporte do carvão ativado K2/3,0/30, expressa pela relação: percentual de remoção x tempo. Condições de ensaio: $C_0= 10\text{mg/L}$ ; pH 6,0; temperatura ambiente; tempo de residência: 6h. ....	179
Figura 4.16: Situação hipotética proposta na configuração <i>funnel-and-gate</i> . ....	182
Figura 4.17: Elemento de área unitária do aquífero. ....	182

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fontes de contaminação da água subterrânea .....	24
Tabela 2.2: Valores orientadores para solos, no Estado de São Paulo, em $\text{mg kg}^{-1}$ .....	26
Tabela 2.3: Valores máximos permitidos para consumo humano para águas subterrâneas, em $\mu\text{g L}^{-1}$ .....	27
Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas do cromo e seus principais compostos.....	29
Tabela 2.5: Dados sobre acidentes com compostos de cromo. ....	31
Tabela 2.6: Concentração média de cromo (ppm) encontrada em depósitos de lixo localizados junto à bacia do rio Piracicaba. ....	32
Tabela 2.7: Principais características das técnicas de remediação <i>pump-and-treat</i> e tratamento <i>in situ</i> com barreiras reativas permeáveis .....	41
Tabela 2.8: Instalações em escala real, com $\text{Fe}^0$ .....	42
Tabela 2.9: Instalações de paredes reativas permeáveis com materiais reativos diversos ....	44
Tabela 2.10: Dados necessários ao estudo de viabilidade de barreiras reativas permeáveis	49
Tabela 2.11: Constantes de Freundlich para adsorção de íons metálicos .....	57
Tabela 2.12: Principais métodos de instalação de barreira reativas permeáveis.....	62
Tabela 2.13: Composição elementar de alguns resíduos agrícolas (% em base seca) .....	68
Tabela 2.14: Análise estrutural de alguns resíduos agrícolas (% em base seca).....	71
Tabela 2.15: Principais processos pirolíticos e suas características.....	74
Tabela 2.16: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	88
Tabela 2.17: Propriedades físico-químicas de carvões ativados .....	99
Tabela 2.18: Características físico-químicas do carvão experimental .....	109
Tabela 2.19: Carvão experimental, remoção de coloração. ....	110
Tabela 3.1: Rendimentos dos produtos pirolíticos obtidos com o reator construído. ....	128
Tabela 3.2: Carvões ativados em estudo .....	131
Tabela 4.1: Relação de trabalhos e equipamentos utilizados no desenvolvimento de carvões ativados.....	144
Tabela 4.2: Caracterização físico-química dos carvões ativados. ....	147
Tabela 4.3: Análise elementar das cinzas de casca de arroz. ....	149
Tabela 4.4: Densidade aparente de alguns carvões preparados a partir de resíduos de cama de aviário, por ativação física.....	151
Tabela 4.5: Densidade aparente de carvões de casca de arroz ativados com $\text{ZnCl}_2$ .....	151
Tabela 4.6: Propriedades físicas e químicas de carvões ativados .....	152
Tabela 4.7: Carga superficial negativa dos carvões ativados.....	153
Tabela 4.8: Características texturais e estrutura porosa dos carvões produzidos.....	156
Tabela 4.9: Valores de área superficial (BET) de carvões ativados com diferentes materiais precursores .....	157
Tabela 4.10: Áreas superficiais (BET) de carvões ativados de casca de arroz impregnados com diferentes reagentes de ativação .....	157
Tabela 4.11: Características texturais da casca de arroz pirolisada .....	159
Tabela 4.12: Valores das constantes de Freundlich para os carvões ativados .....	174

Tabela 4.13: Valores de adsorção de N <sub>2</sub> e área de microporos para os carvões ativados produzidos nesta tese.....	175
Tabela 4.14: Remoção de Cr(VI), área de mesoporos e diâmetro médio do poro para os carvões produzidos.....	176
Tabela 4.15: Características da pluma hipotética contaminada .....	181

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing and Materials

ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Register

BTG: Biomass Technology Group

CERCLA: Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act

CETEC: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CIRC: Community Information Resource Center

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

EPA: Environmental Protection Agency

ETI: Envirometal Technologies Institute

HSDB: Hazardous Substances Data Bank

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INPI: Instituto Nacional de Propriedade Intelectual

IRGA: Instituto Riograndense do Arroz

ITRC: Interstate Technology Regulatory Cooperation

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

OSH ROM MHIDAS: Occupational Safety and Health - Major Hazardous Incident Data Service

PYNE: The Biomass Pyrolysis Network

RTI: Resource Transforms International Ltd

UFPB: Universidade Federal da Paraíba

UNISINOS: Universidade do Vale do Rio dos Sinos

ACC: carvão ativo têxtil

ACF: carvão ativo fibroso

BET: Brunauer, Emmett e Teller

BHC: hexaclorociclohexano

BJH: Barret; Joyner e Halenda

BRP: Barreira Reativa Permeável

BTEX: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno

CF: cinza de carvão

DCA: dicloroetano

DCE: dicloroeteno

DDT: diclorodifeniltricloroetano

DMA: ácido dimetilarsênico

Emr: espessura mínima do meio reativo

GAC / CAG: carvão ativo granular

K2/1,5/30: carvão ativado com  $K_2CO_3$  a 1,5% e 30 minutos de impregnação

K2/1,5/60: carvão ativado com  $K_2CO_3$  a 1,5% e 60 minutos de impregnação

K2/3,0/30: carvão ativado com  $K_2CO_3$  a 3,0% e 30 minutos de impregnação

K2/3,0/60: carvão ativado com  $K_2CO_3$  a 3,0% e 60 minutos de impregnação

KO/1,5/30: carvão ativado com KOH a 1,5% e 30 minutos de impregnação

KO/3,0/30: carvão ativado com KOH a 3,0% e 30 minutos de impregnação

mca: massa de carvão ativado seco

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

mr: massa do recipiente

MTBE: metil terc-butil éter

PAC: carvão ativo pó

PAHs: hidrocarbonetos aromáticos polinucleares

PCBs: bifenilas policloradas

PCE: pentacloroetileno

PCP: pentaclorofenol

PSA: carvão ativado com ácido fosfórico



PSC: carvão com ativação física /CO<sub>2</sub>

PSS: carvão com ativação física a vapor

PUR: pirólise ultra-rápida

PV: Volume de Poros

REDOX: reação de oxiredução

rms: *root-mean-square*

SCFA: cinza de carvão modificada

TCE: tricloroetileno

TG: Análise Termogravimétrica

VC: cloreto de vinila

$\alpha$  e  $i$ : coeficientes da reta referentes ao gráfico  $P/V^{\alpha}$  ( $P_o-P$ ) em função de  $P/P_o$

$\alpha$ : absorvidade

$a_m$ : área da superfície ocupada por uma molécula de N<sub>2</sub>

$c$ : concentração de equilíbrio do contaminante na solução - Equação de Freundlich

$C$ : concentração do Cr(VI) no efluente

$C_o$ : concentração inicial do Cr(VI)

$C_s$ : carga superficial por massa do adsorvente em mmol H<sup>+</sup> eq/g - Método titulométrico

$D$ : densidade

$f$ : frequência

$k$ : coeficiente de condutividade hidráulica

$k_f$ : constante de Freundlich - capacidade de adsorção

$m$ : massa de adsorvente - Equação de Freundlich

$M_c$ : massa do carvão

$n$ : constante de Freundlich – intensidade da adsorção

$N$ : normalidade; número de Avogadro

$P$ : pressão ; pressão de equilíbrio – Método BET

pKa: logaritmo negativo da constante dissociação do ácido

$P_o$ : pressão atmosférica – Método BET

$R_b$ : razão entre o volume da base na suspensão original e o volume usado na titulação do filtrado – Método titulométrico

$S$ : área superficial

$\sigma$ : constante de Stefan-Boltzmann

$T$ : temperatura

$U_b$ : diferença do NaOH titulado e o ensaio em branco – Método titulométrico

$V$ : volume

$V^a$ : volume de gás adsorvido – Método BET

$V_m$ : vazão mássica

$x/m$ : relação entre a massa de contaminante adsorvido e a massa de adsorvente utilizada - Equação de Freundlich

## 1 INTRODUÇÃO

Soluções para problemas de contaminação do subsolo e águas subterrâneas constituem-se hoje em grandes desafios da sociedade moderna. Por serem problemas dinâmicos e heterogêneos, não existem soluções padronizadas, a solução mais adequada será aquela que satisfaça os aspectos de controle ambiental com critérios técnico-científicos, econômicos, sociais e políticos de uma comunidade. Este tema tem estimulado estudos acadêmicos e o desenvolvimento de novas tecnologias que visam, em primeira instância, acompanhar a evolução do processo de industrialização, adequando soluções às necessidades ambientais da sociedade em curso. Dentro deste cenário, a geotecnia tem um papel fundamental na avaliação e remediação de áreas contaminadas, incluindo: (i) planejamento e implementação das etapas de caracterização do tipo, distribuição e migração dos contaminantes no subsolo; e (ii) desenvolvimento de alternativas de remediação do local, visando proteger a saúde pública e o meio ambiente.

A contaminação do solo e, conseqüentemente, das águas subterrâneas, pode estar associada à disposição inadequada de resíduos urbanos, industriais ou de mineração, a vazamentos ou derramamentos de produtos perigosos nas atividades de armazenamento, transporte e distribuição, e também ao emprego de substâncias químicas em atividades agrícolas extensivas. Em decorrência da contaminação, é necessário avaliar o risco associado à possibilidade do contaminante atingir seres humanos, seja através de voláteis, de águas contaminadas ou de vegetais e/ou animais contaminados.

Quando um problema de contaminação no solo é identificado, ações de remediação devem ser cuidadosamente investigadas e aplicadas. O sucesso da aplicação de uma determinada técnica de remediação depende essencialmente das características do meio físico (tipos de solo e/ou rocha, configuração do terreno e dos estratos, nível freático, condições de aeração e drenagem, características físico-químicas e mineralógicas, propriedades geotécnicas) e do tipo de contaminante envolvido (densidade, solubilidade, pressão de vapor, viscosidade, toxicidade, condições de degradabilidade, reatividade, entre outros). Entre as técnicas de

remediação disponíveis, as barreiras reativas permeáveis apresentam maior interesse para esta tese.

Barreiras reativas permeáveis são utilizadas quando uma pluma de contaminação de proporções limitadas é mobilizada pelo fluxo d'água subterrâneo (DANIEL, 1993). A barreira, geralmente vertical, é construída de forma a interceptar a pluma de contaminação. Esta, ao transpor a barreira, interage físico-quimicamente com o material reativo, de forma que a carga de contaminantes seja reduzida a níveis aceitáveis ou controláveis (GUSMÃO *et al.*, 2004; TAZIOLI *et al.*, 2002). A principal vantagem das barreiras reativas permeáveis consiste em sua natureza passiva para o tratamento *in situ* de contaminantes (SUTHERSAN, 1997). Nessas barreiras, o material reativo e permeável é inserido no aquífero, transversalmente à direção do fluxo d'água subterrâneo, de forma a garantir a captura passiva da pluma dissolvida. Durante a migração da pluma através da barreira, processos físicos, químicos e/ou biológicos podem ocorrer simultaneamente, promovendo a remoção/eliminação dos contaminantes. A técnica de remediação por bombeamento passa a ser dispensável, bem como o tratamento adicional de águas contaminadas. Entretanto, dependendo da vida útil da barreira e da persistência do contaminante, pode ser necessário substituir o material reativo periodicamente. Além disto, a utilização de barreiras reativas permeáveis requer o atendimento de certas condições quanto à natureza hidrogeológica do local, ao tipo de contaminante e ao tipo de material reativo.

Alguns materiais reativos têm sido recentemente estudados visando identificar o potencial de remediação/degradação para diferentes tipos de contaminantes. Esses estudos abrangem contaminantes inorgânicos, como os metais pesados, e contaminantes orgânicos, como os derivados de solventes industriais e os derivados de petróleo (ACHARYA *et al.*, 2009; BANSODE *et al.*, 2003; BLOWES *et al.*, 2000; GUERIN *et al.*, 2002; GUO *et al.*, 2009; KANNAN; RENGASAMY, 2005; MOHANTY *et al.*, 2005b; SNAPE *et al.*, 2001). Dentre os contaminantes inorgânicos, destacam-se as espécies de elevada toxicidade, tais como cromo hexavalente, cádmio e chumbo e, dentre os contaminantes orgânicos, os organoclorados. Esses estudos apresentam resultados favoráveis quanto à possibilidade de remediação dos referidos contaminantes através das barreiras reativas permeáveis. Vários trabalhos em escala laboratorial e com instalações em escala real apresentam o ferro de valência zero como material reativo, destacando sua aplicação potencial na redução de contaminantes nessas barreiras. No entanto, outros estudos demonstram que barreiras reativas com ferro de valência

zero podem apresentar problemas relativos à redução da porosidade, reatividade química e condutividade hidráulica, em função de precipitações que diminuem a longevidade do sistema (ITRC, 2005). Percebe-se que o desafio tecnológico está na seleção do material reativo, principalmente considerando a diversidade de contaminantes, suas características físico-químicas, assim como as características do meio físico onde se encontram. Mesmo quando se tem um único contaminante como fonte primária, seus subprodutos podem não ser removidos pelo mesmo material reativo. Diferentes biomassas podem ser utilizadas como fonte de materiais reativos, em especial na produção de carvões ativados. Há no Brasil alguma experiência preliminar em aplicações de carvão ativado comercial como material reativo em barreiras reativas permeáveis (NOBRE *et al.*, 2003).

Barreiras reativas permeáveis constituídas de carvão ativado podem resultar em aplicações bem sucedidas na remediação *in situ* de solos contaminados, particularmente em situações onde metais com valência zero não apresentam potencial de degradação adequado. O carvão ativado é conhecido como um material poroso, com grande área superficial específica. Este tipo de material possui propriedades de adsorção que têm sido utilizadas industrialmente para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise. Carvões ativados podem ser produzidos a partir de vários materiais, tais como: materiais lignocelulósicos diversos e carvão vegetal (“char”). Dois métodos são normalmente aplicáveis na sua fabricação: (i) métodos físicos, que envolvem a pirólise do material a elevadas temperaturas e conseqüente ativação com corrente de gases (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.), e (ii) métodos químicos, que consistem em impregnar o material com reagentes ativantes e submetê-lo ao aquecimento em atmosfera inerte (pirólise), conforme Guo *et al.* (2002) e Hayashi *et al.* (2002a).

A caracterização dos carvões ativados é apresentada, classicamente, pelas propriedades físicas (área superficial, densidade aparente, etc.) e químicas (teor de cinzas, pH, condutividade elétrica, etc.). Essas propriedades são correntemente utilizadas para caracterizar carvões ativados comerciais, fornecendo uma indicação do desempenho experimental destes carvões, principalmente visando algumas aplicações industriais, mas não caracterizam a habilidade de um carvão ativado em adsorver determinado contaminante, o que é fundamental para as aplicações em meio ambiente. Pesquisas demonstram que o mais eficiente desempenho do carvão ativado, em aplicações específicas, não corresponde aos parâmetros físico-químicos usualmente empregados. Por exemplo: carvões ativados de área superficial inferior à

usualmente indicada podem apresentar-se mais eficientes na remoção de determinados componentes orgânicos (NG *et al.*, 2002). Grupos funcionais, tais como carbonilas e carboxilatos, presentes na superfície do carvão ativado resultam em propriedades adsorptivas específicas (AHMEDNA *et al.*, 2000b; EL-HENDAWY, 2005). Isto explica o grande interesse despertado pelo desenvolvimento de carvões ativados com características específicas para determinadas aplicações, principalmente na área de meio ambiente.

Dentre as aplicações em meio ambiente, salienta-se o potencial de utilização de carvões ativados na adsorção de metais pesados e organoclorados aromáticos. A contaminação do solo devida aos metais pesados - tema de interesse maior para esta tese - é causada por uma série de indústrias. Entre estas, destaca-se o setor coureiro-calçadista, que apresenta o cromo como sério causador de doenças (ACHARYA *et al.*, 2009; BONI; SBAFFONI, 2009; GUO *et al.*, 2002).

Através do processo pirolítico, é possível converter resíduos agrícolas, tais como casca de arroz, em carvões ativados. Entre as cadeias produtivas estabelecidas em nosso País, destaca-se a do arroz, com previsão de safra em 2009 acima de 12,7 milhões de toneladas de grãos, gerando cerca de 2,5 milhões de toneladas de casca (IBGE, 2009). Constitui-se, portanto, em uma grande reserva de biomassa, ainda aguardando uma destinação estratégica. A produção de arroz, no Estado do Rio Grande do Sul, é de aproximadamente 5 milhões de toneladas ao ano, gerando um total de 1 milhão de toneladas ao ano de cascas (IRGA, 2009). Neste particular, salientam-se algumas características da biomassa constituída pela casca de arroz, favoráveis à produção de carvões ativados em escala industrial, como (i) a casca de arroz é um resíduo da cadeia produtiva do arroz (o único custo envolvido é o seu transporte); (ii) há disponibilidade constante de casca de arroz (o arroz é armazenado em condições controladas, em casca, durante todo o período de entressafra, sendo somente descascado quando da comercialização, o que assegura tanto as boas condições da casca quanto a sua disponibilidade permanente); e (iii) a granulometria da casca de arroz é adequada (por apresentar-se como material de granulometria fina, não necessita nenhum processamento adicional para atender aos pré-requisitos do processo pirolítico, ao contrário de outras biomassas).

A presente tese de doutorado visa a avaliar a aplicação de carvões ativados oriundos da pirólise rápida a vácuo de casca de arroz em barreiras reativas permeáveis, com ênfase na

remediação de solos contaminados com metais pesados. Esta tese busca, portanto, integrar as pesquisas na área ambiental, as quais se caracterizam pelo caráter multidisciplinar. Em particular, convergem neste projeto as áreas do conhecimento de Geotecnia e Química Aplicada.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

A presente tese de doutorado tem como objetivo geral avaliar a aplicação de carvões ativados oriundos da pirólise rápida a vácuo de casca de arroz em barreiras reativas permeáveis, com ênfase na remediação de solos contaminados com metais pesados.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A tese tem como objetivos específicos: (i) investigar o desenvolvimento de carvões ativados por processo pirolítico e ativação química e (ii) investigar, por meio de ensaios de laboratório, sua aplicação na remoção de cromo hexavalente como contaminante de meios aquosos e de meios porosos saturados (solos), enfatizando-se a sua aplicabilidade e limitações.

Este trabalho está dividido em 05 (cinco) capítulos incluindo-se esta introdução.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da bibliografia de interesse. Em primeiro lugar, são revisados os principais contaminantes inorgânicos, em especial o cromo hexavalente, a forma como se encontram no meio ambiente e os tipos de tratamento utilizados. Barreiras reativas permeáveis são então revisadas, incluindo conceituação, materiais reativos, ensaios de laboratório e técnicas de construção. A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a tecnologia de pirólise, incluindo a conceituação e as condições de processo, com ênfase nos reatores pirolíticos rápidos. Finalmente é apresentada uma revisão bibliográfica sobre carvões ativados. São abordados os métodos de ativação no desenvolvimento dos carvões e as características físico-químicas vinculadas às aplicações na remoção de contaminantes.

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia aplicada ao estudo, incluindo a descrição dos equipamentos e das técnicas experimentais utilizadas. O reator pirolítico, projetado e

construído para a produção dos carvões ativados, é apresentado, destacando suas características construtivas e operacionais.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados da pesquisa. O desenvolvimento de carvões ativados quimicamente, a sua caracterização quanto a algumas propriedades físico-químicas relevantes, análise textural e morfológica são discutidas. Ainda, são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote (ensaios de batelada) realizados com os carvões ativados de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente e os resultados e discussão de um ensaio de coluna.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho e no Capítulo 6, as sugestões para futuras pesquisas.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 INTRODUÇÃO

Com a evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial tem sido responsabilizada pela contaminação ambiental, principalmente graças a dois fatores importantes: (i) o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; e (ii) a ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos. Além disto, as condições locais são, em muitos casos, favoráveis à contaminação dos solos e da água subterrânea. Embora exista uma preocupação universal em evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos prejudiciais continuam acontecendo, principalmente porque, em função dos fatores acima comentados, a grande parte dos processos produtivos é intrinsecamente poluente. As fontes de contaminação podem ser de vários tipos e atuar juntas ou isoladamente. A Tabela 2.1 apresenta uma classificação das fontes de contaminação da água subterrânea (FETTER, 1993). A Figura 2.1 mostra alguns exemplos de mecanismos de contaminação da água subterrânea, segundo Gusmão (1999).

Tabela 2.1: Fontes de contaminação da água subterrânea

TIPO	CARACTERÍSTICAS	EXEMPLOS
I	Fontes projetadas para a descarga de substâncias	- Fossas sépticas - Poços de injeção
II	Fontes projetadas para armazenar, tratar e/ou dispor substâncias; descarga através de vazamentos	- Aterros sanitários - Lagoas de decantação - Pilhas de resíduos - Barragens de rejeitos - Tanques de estocagem - Locais de disposição de fontes radioativas
III	Fontes projetadas para o transporte de substâncias	- Oleodutos - Tubulações - Vazamentos durante o transporte (rodoviário, ferroviário e marítimo)
IV	Fontes que descarregam substâncias como consequência de outras atividades	- Práticas de irrigação - Aplicação de pesticidas e fertilizantes - Drenagem de mineração - Alimentação de animais - Drenagem urbana
V	Fontes que induzem uma alteração no padrão de fluxo da água subterrânea	- Poços de produção - Escavações subterrâneas
VI	Fontes que ocorrem naturalmente e que podem ser influenciadas pela ação do homem	- Interação entre a água superficial e subterrânea - Intrusão de água salgada - Lixiviação / infiltração natural

(fonte: FETTER, 1993)

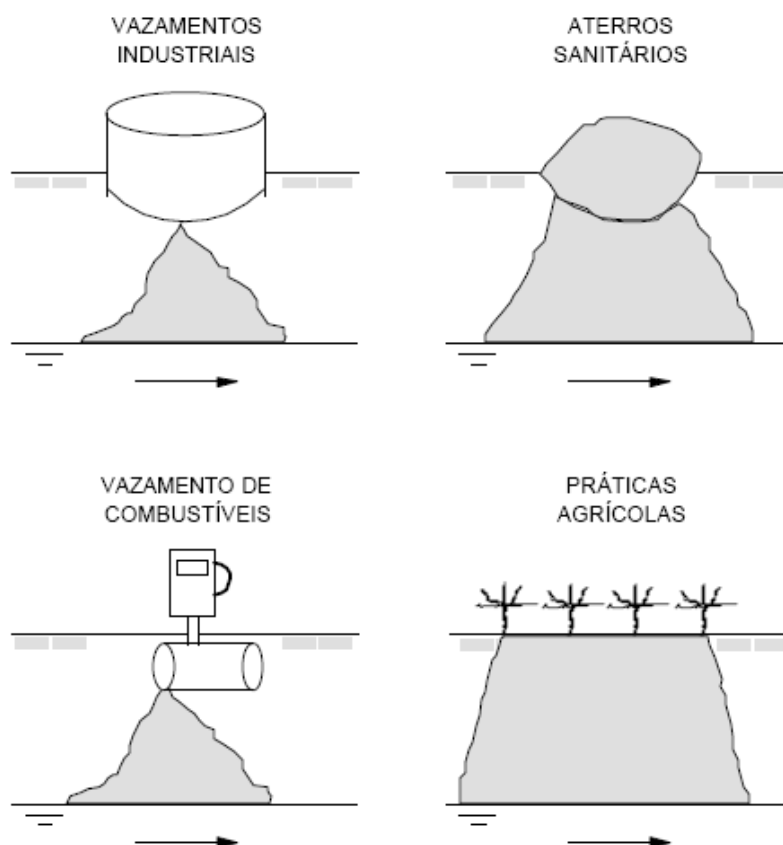


Figura 2.1: Mecanismos de contaminação dos solos e da água subterrânea (GUSMÃO, 1999).

O número de áreas confirmadas como apresentando contaminação ambiental é considerável atualmente. No Estado de São Paulo, consta no cadastro oficial da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), atualizado em novembro de 2004, o total de 1336 áreas contaminadas. As seguintes atividades são associadas a essas áreas: (i) posto de combustível (931 áreas); (ii) indústria (237 áreas); (iii) comércio (92 áreas); (iv) resíduo (61 áreas); e (v) acidentes (14 áreas), segundo Furtado (2005).

Dos contaminantes, os de natureza química, considerados mutagênicos e/ou carcinogênicos, constituem o principal problema aos ecossistemas. Os problemas decorrentes dos efeitos nocivos nos ecossistemas não se restringem, apenas, aos desequilíbrios ecológicos provocados nos corpos d'água, nos solos e na água subterrânea, mas podem afetar a saúde humana, se considerada a possibilidade dos fenômenos de bioconcentração e persistência de poluentes tóxicos se propagarem ao longo da cadeia alimentar. Entre os contaminantes de natureza química, incluem-se (i) as espécies inorgânicas, destacando-se os metais pesados, tais como cromo, cádmio, chumbo e mercúrio; e (ii) os compostos orgânicos, destacando-se os

*Estudo da Eficiência e Aplicabilidade de Carvão Ativado Resultante de Pirólise de Casca de Arroz em Barreiras Reativas na Remoção de Contaminantes em Solos*

organoclorados aromáticos. No solo natural, esses contaminantes podem não ser completamente degradados, mas transformados em produtos intermediários, os quais podem ser menos, igual ou mais perigosos do que o contaminante inicial, bem como podem ter maior ou menor mobilidade no interior do solo.

A Tabela 2.2 apresenta os valores orientadores para solos vigentes no Estado de São Paulo referentes a alguns contaminantes químicos, conforme CETESB (2005). O valor de referência de qualidade é a concentração de determinada substância no solo que define um solo como limpo e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos do Estado de São Paulo. O valor de prevenção é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes proceder o monitoramento dos impactos decorrentes. O valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. De acordo com CETESB (2005), o valor de intervenção para o solo foi calculado utilizando-se o procedimento de avaliação de risco à saúde humana para os cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima, Residencial e Industrial. A Tabela 2.3 apresenta os valores máximos permitidos para o consumo humano, referente a águas subterrâneas de alguns contaminantes de acordo com a Resolução 396/08 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2008).

Tabela 2.2: Valores orientadores para solos, no Estado de São Paulo, em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Substância	Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cádmio (Cd)	< 0,5	1,3	3	8	20
Chumbo (Pb)	17	72	180	300	900
Cromo (Cr)	40	75	150	300	400
Cobre (Cu)	35	60	200	400	600
Mercúrio (Hg)	0,05	0,5	12	36	70

(fonte: CETESB, 2005)

Tabela 2.3: Valores máximos permitidos para consumo humano para águas subterrâneas, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Substância	Valor máximo permitido
Cádmio (Cd)	5
Chumbo (Pb)	10
Cromo (Cr)	50
Cobre (Cu)	2000
Mercúrio (Hg)	1

(fonte: CONAMA, 2008)

## 2.2 CONTAMINANTES INORGÂNICOS - METAIS

Segundo Shuman *apud* Costa (2006), os metais podem ser encontrados no solo nas seguintes formas: (i) dissolvidos na solução do solo; (ii) ocupando posições de trocas em compostos inorgânicos constituintes do solo; (iii) quimiossorvidos em compostos inorgânicos constituintes do solo; (iv) associados com matéria orgânica; (v) puramente precipitados ou misturados com sólidos; (vi) presentes na estrutura de minerais secundários e (vii) presentes na estrutura de minerais primários. Embora os metais ocorram em diversas formas, nem todas representam risco ambiental. Os metais pesados, aqueles elementos com peso específico maior do que  $6\text{g/cm}^3$ , representam maior risco ao meio ambiente.

Os metais podem se apresentar no ambiente em mais de um estado de oxidação, nas suas valências mais estáveis. Por exemplo, para o arsênio, têm-se As(V) e As(III); para o cromo, Cr(III) e Cr(VI); para o selênio, Se(VI) e Se(IV); e para o mercúrio, Hg(I) e Hg(II). Ainda podem se apresentar na forma de íons carregados negativamente (ânions) ou íons carregados positivamente (cátions). Os ânions ou oxiânions, que podem ocorrer como contaminantes aniônicos no solo e na água subterrânea, incluem o cromo (Cr), o arsênio (As), o selênio (Se), o molibdênio (Mo), o antimônio (Sb) e o tecnécio (Tc). Entre os cátions, que podem ocorrer como contaminantes catiônicos, destacam-se a prata (Ag), o cádmio (Cd), o cobalto (Co), o cobre (Cu), o chumbo (Pb), o níquel (Ni) e o zinco (Zn), segundo Blowes *et al.* (2000). Estas variações de forma conduzem a diferenças de comportamento importantes do ponto de vista ambiental. Assim é possível compreender as interações químicas que se estabelecem nas diferentes técnicas de remediação atualmente utilizadas pela Geotecnia Ambiental, em especial aquelas que envolvem interações eletrostáticas.

Além disto, segundo McLean e Bledsoe (1992), os metais formam complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos. Os sulfatos, cloretos, hidroxilas, fosfatos, nitratos e carbonatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) são exemplos comuns de ligantes inorgânicos. Nos ligantes orgânicos do solo incluem-se aminoácidos e constituintes solúveis de ácidos fúlvicos com baixo peso molecular, alifáticos e aromáticos. Ao formar complexos com compostos orgânicos, os metais podem modificar a sua mobilidade no interior do solo, pois muitos complexos estáveis são solúveis, incrementando assim muitas vezes o transporte de metais através do perfil do solo, favorecendo a contaminação do solo e da água subterrânea.

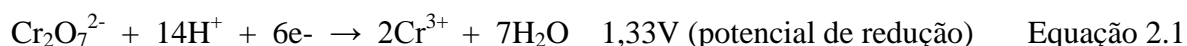
Fatores eletrostáticos devem ser considerados, principalmente no entendimento dos importantes fenômenos de adsorção. A adsorção inclui os processos pelos quais um soluto liga-se a uma superfície sólida (FETTER, 1993). Interações físicas, químicas e eletrostáticas envolvem a adsorção de solutos. A adsorção é um importante processo físico-químico no solo, determinando a quantidade de nutrientes, metais, pesticidas e outros compostos químicos que são retidos nas superfícies das partículas sólidas dos solos e por isso é o primeiro processo que afeta o transporte de nutrientes e contaminantes no solo. Neste contexto, na adsorção de metais, a carga do íon apresenta-se como um fator de preferência, isto é, considerando íons de valência diferentes, teriam preferência para a adsorção aqueles de carga mais elevada. Por exemplo: para  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , têm-se íons de valência diferentes, neste caso o íon alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) teria preferência na adsorção por apresentar a carga mais elevada. Neste particular, considerando os elementos do mesmo grupo da Tabela Periódica, com a mesma valência, os íons hidratados com menor raio de hidratação serão preferidos. Assim, para elementos do grupo I da tabela periódica, a ordem de seletividade seria:  $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{H}$ . (MEURER, 2000 *apud* COSTA, 2006). De acordo com Sposito (1989), outro aspecto importante é o raio iônico. Íons com grande raio iônico têm uma configuração eletrônica dispersa e uma maior tendência a se polarizar, formando ligações covalentes; conseqüentemente são mais facilmente adsorvidos. Por exemplo: para o  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , têm-se dois cátions de mesma valência, assim o fator limitante é o raio iônico. O  $\text{Pb}^{2+}$  é adsorvido preferencialmente devido ao seu maior raio iônico.

### 2.2.1 Cromo

O metal pesado cromo – de grande interesse para esta tese - ocorre nos estados de oxidação de -2 a +6, porém o  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  e  $\text{Cr(VI)}$  são os mais comuns. A forma bivalente é

facilmente oxidada à forma trivalente pelo ar. Com relação à toxicidade para humanos, somente as formas tri e hexavalente são importantes. O Cr(III) é um micronutriente, presente em grande parte da água superficial e da água subterrânea. O Cr(VI) é mais móvel e menos adsorvido que o Cr(III) e, diferentemente deste, é carcinogênico.

A relação entre os estados hexavalente e trivalente do cromo é descrita pela Equação 2.1:



A diferença de potencial elétrico entre os dois estados reflete a propriedade oxidante do cromo hexavalente e a energia substancial necessária para oxidar a forma trivalente à hexavalente. Esta oxidação nunca ocorre em sistemas biológicos, portanto o Cr(III), presente em águas subterrâneas, não sofrerá naturalmente a oxidação para cromo hexavalente, forma tóxica do cromo. Logo, a oxidação de Cr(III) para Cr(VI) pelo oxigênio dissolvido em águas naturais é praticamente inexistente.

Algumas propriedades físico-químicas do cromo são apresentadas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas do cromo e seus principais compostos

Propriedades físico-químicas	Cromo metálico	Ácido crômico	Cromato de sódio	Óxido de cromo III
Ponto de Fusão (°C)	1.900	197	Não disponível	2.435
Densidade relativa	7,20 g/cm <sup>3</sup> , a 20°C	2,70 g/cm <sup>3</sup> , a 20°C	Não disponível	5,22 g/cm <sup>3</sup> ; a 25°C
Solubilidade em H <sub>2</sub> O	Insolúvel	63g/100mL de água	Parcialmente solúvel	Insolúvel
Solubilidade em outros líquidos	Solúvel em ácido nítrico concentrado	Solúvel em etanol, éter etílico, ácidos sulfúrico e nítrico	Parcialmente solúvel em metanol	Solúvel em ácidos e bases concentrados; insolúvel em etanol e outros alcoóis e em acetona

(fonte : CHEMINFO,1998, *apud* SILVA; PEDROZO, 2001)

Entre as fontes naturais de contaminação ambiental com o cromo estão os incêndios florestais e as erupções vulcânicas. No entanto, as fontes antropogênicas são as mais significativas. Destacam-se os efluentes de operações industriais, como as indústrias de galvanoplastia, as indústrias de couro e manufatura de tecidos, além da produção de preservativos de madeira e fertilizantes.

A maioria dos compostos solúveis de cromo na água superficial podem estar presentes como cromo hexavalente [Cr(VI)] e, uma pequena parte, como cromo trivalente [Cr(III)] em complexos orgânicos. O Cr(VI) pode, entretanto, ser reduzido a Cr(III) por matérias orgânicas presentes na água superficial e pode, eventualmente, depositar-se no solo, durante a sedimentação. A especiação do cromo na água subterrânea depende do potencial redox e do pH do aquífero. O Cr(VI) solúvel e não adsorvido e os complexos solúveis de Cr(III) podem ser lixiviados da microestrutura do solo para a água subterrânea. Quanto maior o pH do solo, maior será a capacidade de lixiviação do Cr(VI). Por outro lado, o pH baixo pode facilitar a lixiviação no solo de compostos de Cr(VI) e Cr(III) solúveis em ácido (ATSDR, 2000 *apud* SILVA; PEDROZO, 2001).

O destino do cromo no solo é dependente da especiação do metal, que se dá em função do potencial redox e do pH do solo. Na maioria dos solos há predominância de Cr(III). Esta forma apresenta baixas solubilidade e reatividade, resultando em reduzida mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr(VI) pode também estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos. Em solos profundos, sob condições anaeróbicas, o Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III) pelos íons sulfeto e Fe(II) presentes no solo. Esta redução também é possível em solos anaeróbios contendo fontes de energia orgânica apropriada para produzir a reação redox. O pH baixo do solo favorece esta redução (EPA, 2005). A oxidação do Cr(III) a Cr(VI), no interior do solo, é facilitada pela presença de substâncias orgânicas de baixo potencial de oxidação, oxigênio, dióxido de manganês e umidade.

A concentração de cromo no solo depende essencialmente do tipo de operação industrial existente na região. Os níveis de cromo em solos dos Estados Unidos variam de 1 a 1.500mg/kg e em solos do Canadá de 20 a 125mg/kg (HSDB, 2000 *apud* SILVA; PEDROZO, 2001). A estimativa da quantidade mundial de cromo lançada em solos,



proveniente de várias fontes, situa-se entre 484 e 1.309t/ano (THORNTON, 1995 *apud* SILVA; PEDROZO, 2001). A Tabela 2.5 apresenta alguns acidentes ocorridos com compostos de cromo.

Tabela 2.5: Dados sobre acidentes com compostos de cromo.

Dados sobre o acidente	Primeiro acidente	Segundo acidente	Terceiro acidente	Quarto acidente	Quinto acidente
Data	10Mai79	17Jan86	06Out86	29Jun98	09Out00
Local	Darlington, Reino Unido	Ashtabula, Ohio/USA	Guarulhos, Brasil	Farmingville, NY/USA	North Amityville, NY/USA
Nome do material	Trióxido de cromo	Dicromato de potássio	Ácido crômico	Compostos de cromo	Cromo hexavalente
Estado	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Tipo de acidente	Liberção	Explosão	Tombamento de caminhão	Escavação	Fogo em prédio industrial
Origem	Transporte de <i>containers</i>	Pressão nos vasos de processo	Desconhecida	Local contaminado	Desconhecida
Número de pessoas afetadas	Mortas = 0 Feridas = 0	Mortas = 2 Feridas = 18	Mortas = 0 Feridas = 0	Mortas = 0 Feridas = 3	Mortas = 0 Feridas = 3
Causa geral	Falha mecânica	Violenta reação	Desconhecida	Exposição ao produto	Desconhecida
Fonte da informação	OSH ROM MHIDAS	OSH ROM MHIDAS	CETESB	CIRC	CIRC

(fonte: CETESB, 2001 *apud* SILVA; PEDROZO, 2001)

O Cr(VI) está classificado por CERCLA (1997) em 16º lugar na lista das substâncias mais perigosas (SILVA; PEDROZO, 2001). O Cr(VI) é acumulado pelas espécies aquáticas. Pesquisadores (KALAY *et al.*, 1999 *apud* SILVA; PEDROZO, 2001) evidenciaram o acúmulo deste contaminante em pescados e crustáceos. Mantelatto *et al.* (1999, *apud* SILVA; PEDROZO, 2001) observaram que espécies de camarão sete barbas coletadas em três locais da baía de Ubatuba, Brasil, durante o ano de 1995, apresentaram concentrações de cromo que variaram de 1,39 a 5,25µg/g. Concentrações mais elevadas foram constatadas em amostras

coletadas no verão. Deve-se considerar que estes crustáceos ocupam o nível trófico mais elevado da cadeia alimentar dos omnívoros, com conseqüente poder de bioacumulação. Em humanos, o Cr(VI) pode provocar efeitos nocivos à pele, ao trato respiratório e, em menor extensão, aos rins. Vários casos de carcinomas são relatados de pessoas expostas ao Cr(VI).

Heitzmann (1999, *apud* SILVA; PEDROZO, 2001) estudou as alterações da composição química do solo nas proximidades de depósitos de lixo, localizados junto à bacia do rio Piracicaba, em São Paulo, Brasil. As concentrações de vários metais foram determinadas, incluindo o cromo, e comparadas aos níveis encontrados em solo de referência (sem a ação antropogênica), estabelecendo-se os fatores médio e máximo de enriquecimento do solo pelo metal (divisão dos valores encontrados pelo valor de referência). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2.6 e mostram, por meio da análise dos fatores médio e máximo, que o nível de enriquecimento do solo pelo cromo (fator máximo) atingiu, na localidade de Piracicaba, até três vezes o correspondente ao solo de referência.

Tabela 2.6: Concentração média de cromo (ppm) encontrada em depósitos de lixo localizados junto à bacia do rio Piracicaba.

Localidade	Níveis de referência	Período chuvoso Média e faixa (ppm)	Período seco Média e faixa (ppm)	Fatores médio ( $F_{\text{médio}}$ ) e máximo ( $F_{\text{máximo}}$ ) de enriquecimento do solo
Itatiba	17	29 (12 – 47)	22 (8 – 33)	1,5 $F_{\text{médio}}$ / 2,8 $F_{\text{máximo}}$
Piracicaba	35	63 (42 – 110)	52 (41 – 63)	1,7 $F_{\text{médio}}$ / 3,2 $F_{\text{máximo}}$
Paulínea	62	70 (25 – 87)	60 (7 – 84)	1,1 $F_{\text{médio}}$ / 1,4 $F_{\text{máximo}}$

(fonte: HEITZMANN *apud* SILVA; PEDROZO, 2001)

### 2.2.2 Técnicas de remoção de metais

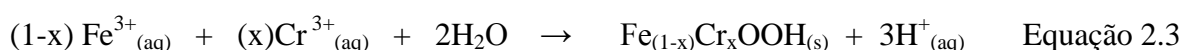
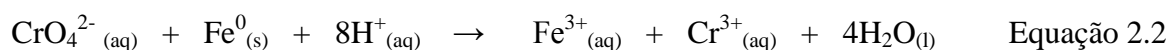
A contaminação ambiental com metais pesados tem sido objeto de diversas pesquisas a respeito de seus efeitos em humanos, na água subterrânea, no solo e em estações de tratamento de efluentes, (BONI; SBAFFONI, 2009; KANNAN; RENGASAMY, 2005; KADIRVELU; NAMASIVAYAM, 2003; WANTANAPHONG; MOONEY; BAILEY, 2005).

Métodos convencionais de tratamento de efluentes contendo metais pesados como precipitação, oxidação ou redução, filtração, troca iônica, tratamento eletroquímico, entre

outros, são muitas vezes caracterizados pela inviabilidade técnica e/ou econômica, especialmente quando os metais pesados estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas. Por exemplo, processos de precipitação nem sempre garantem que a concentração metálica esteja dentro dos níveis máximos estabelecidos pela legislação específica, além de produzir, em alguns casos, resíduos difíceis de serem tratados. Por outro lado, resinas poliméricas são bastante eficientes, formando complexos com o metal pesado ou trocas iônicas, porém de alto custo (YALÇINKAYA *et al.*, 2002 *apud* RODRIGUES *et al.*, 2006).

Blowes *et al.* (2000) publicaram uma síntese das pesquisas envolvendo tratamento de contaminantes inorgânicos, incluindo metais pesados. De acordo com os contaminantes, os autores apresentam o material reativo mais indicado. Estudos com ferro valência zero – atualmente muito utilizado como material reativo na técnica de remediação de solos contaminados por barreiras reativas permeáveis - são apresentados na redução e precipitação de contaminantes na forma de aniões (Cr, As, Se e Tc). O mesmo material reativo é sugerido no tratamento de cátions metálicos (Hg e Cu). Em particular, os autores investigaram o ferro valência zero ( $\text{Fe}^0$ ) no tratamento de Cr(VI), através de sua redução e precipitação. Outros estudos relatados pelos mesmos autores demonstram que a comparação entre as taxas de degradação do Cr(VI) utilizando ferro ( $\text{Fe}^0$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e siderita ( $\text{FeCO}_3$ ), indica que o Cr(VI) é mais rapidamente reduzido a Cr(III) utilizando  $\text{Fe}^0$ .

A redução do Cr(VI) para Cr(III), por reação com o  $\text{Fe}^0$ , e subsequente precipitação do Cr(III), do tipo oxi-hidróxido, ocorre através da seguinte seqüência de reações:



Segundo Blowes *et al.* (2000), essa reação gera uma fase sólida mista de Fe-Cr oxi-hidróxido. Os precipitados gradualmente formados tendem a preencher os poros do meio reativo ( $\text{Fe}^0$ ), reduzindo sua reatividade e permeabilidade ao longo do tempo.

Babel e Kurniavam (2003) publicaram uma revisão de estudos, demonstrando a aplicabilidade de alguns adsorventes de baixo custo na remoção de metais pesados presentes na água. Chitosanas destacam-se na remoção de  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ; zeolitas no tratamento de  $\text{Pb}^{2+}$  e de  $\text{Cd}^{2+}$ ; as argilas, cinzas, carvão e carvões ativados de diferentes matérias-primas apresentam-se como potenciais materiais reativos na remoção de vários metais, tais como:  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Esses autores também relataram as modificações químicas nas superfícies dos adsorventes e o efeito do pH na capacidade de adsorção.

Diferentes tipos de biomassa, como produtos agrícolas, agroindustriais e madeiras, têm a capacidade de reter íons metálicos através de adsorção, levando vantagem sobre resinas comerciais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Rodrigues *et al.* (2006) investigaram a utilização de serragem de madeira na retenção de íons metálicos. Neste estudo, os autores avaliaram a capacidade da madeira Paraju (*Manilkara longifolia*), modificada quimicamente, para a retenção de íons metálicos. A modificação refere-se a um tratamento com ácido cítrico que leva à reação de grupos carboxilato com a celulose da biomassa. Foram realizados ensaios em sistemas de batelada contendo cádmio e cobre. Os ensaios foram conduzidos em condições de equilíbrio; o objetivo foi demonstrar que a introdução de grupos carboxilatos na estrutura do material reativo gera um aumento significativo na capacidade de adsorção de metais.

Processos de biotransformação também têm sido investigados. Alguns metais pesados podem ser removidos do ambiente por sorção na biomassa microbiana, ou podem ser oxidados ou reduzidos pelos microrganismos que alteram a solubilidade. Nos estudos de interações de microrganismos com metais, incluem-se reações de oxirredução, complexação e metilação. Os microrganismos obtêm energia de uma grande variedade de doadores e aceptores de elétrons sob diferentes condições de potencial redox. O metabolismo aeróbico predomina onde há suficiente oxigênio. Na sua ausência, outros aceptores de elétrons como nitratos, sulfatos e dióxidos de carbono são utilizados. Na síntese de estudos relatados por Blowes *et al.* (2000), experimentos com uma variedade de substratos orgânicos demonstraram o potencial de remoção de metais em água com velocidades similares àquelas observadas em água subterrânea contaminada. Viamajala *et al.* (2006) estudaram a redução de Cr(VI) a Cr(III) utilizando a microorganismo *cellulomonas* spp. Os pesquisadores demonstraram o potencial de redução do metal até mesmo em condições de ausência de doadores de elétrons.

Na realidade, esta série de estudos anteriores evidencia a constante pesquisa de materiais reativos com características específicas, envolvendo fenômenos físico-químicos e biológicos, de modo a atender ao requisito de baixo custo. Nota-se que a diversidade de situações relacionadas à contaminação ambiental por metais pesados justifica a realização de investigações adicionais, de forma que essas propostas, devidamente combinadas, possam atingir a condição ideal.

### 2.3 CONTAMINANTES ORGÂNICOS - PENTACLOROFENOL

O composto orgânico pentaclorofenol (PCP) integra o grupo de compostos orgânicos clorados aromáticos. São compostos que contêm halogênio diretamente ligado ao anel aromático. Neste grupo figuram alguns dos poluentes mais perigosos, como os fenóis clorados, bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas cloradas e benzenos clorados.

Os pólos industriais geradores de compostos organoclorados representam um dos maiores entraves no que se refere à boa qualidade da água nas bacias hidrográficas situadas nas proximidades de centros urbanos e/ou industriais, notadamente quando são destinadas ao abastecimento público. Entre os compostos químicos organoclorados, destaca-se o pentaclorofenol, cujo teor máximo de concentração permitido é de 9µg/L, conforme previsto na Resolução 396/08 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2008).

O pentaclorofenol é amplamente utilizado na indústria como conservante de madeira e como biocida. É altamente persistente no meio ambiente e comprovadamente carcinogênico. Pode afetar os sistemas cardiovascular, respiratório, gastrointestinal, neurológico, endócrino e reprodutivo e causar problemas de pele, conforme a Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 2006). Deve-se ressaltar que a importância da indústria da madeira no Rio Grande do Sul, e as possíveis implicações, para a contaminação de solos locais, do longo histórico de utilização do pentaclorofenol nessa indústria, justificam estudos adicionais sobre a viabilidade de utilização de barreiras reativas permeáveis para a sua remediação. Embora esse estudo não seja considerado como integrante dos objetivos específicos desta tese, deve-se ressaltar a promissora aplicabilidade, também para estes casos, da metodologia que foi realizada para o desenvolvimento de materiais reativos com base em carvões ativados especiais.

O pentaclorofenol apresenta características ácidas, com um valor de pKa de 4,75. No intervalo de pH de 4 a 7, típico da maioria dos sistemas ambientais, a espécie se apresenta nas formas neutra (fenol) e como íon fenolato, em função do equilíbrio de dissociação. Sua adsorção em solos é uma combinação de interações hidrofóbicas e eletrostáticas. Uma alta adsorção é freqüentemente observada em pH baixo, condição em que predomina a forma neutra da espécie. O pH do meio afeta o comportamento de sorção, pois o pentaclorofenol é uma molécula polar e não-carregada quando em uma solução aquosa onde o pH encontra-se abaixo de 4,7, e um ânion quando o pH situa-se acima deste valor, aumentando a sua solubilidade de 14 para 90mg/L (COSTA, 2006). Isto evidencia o grande risco representado pelo pentaclorofenol como contaminante no solo e na água subterrânea.

Segundo Barbeau *et al.* (1997), os métodos tradicionais de tratamento e remediação de solos contaminados com pentaclorofenol incluem os aterros de resíduos sólidos, incineração, lavagem do solo e extração química. A bioremediação também é indicada no tratamento do pentaclorofenol, conforme discutido por Barbeau *et al.* (1997).

Quanto à utilização de barreiras reativas permeáveis na remediação de solos contaminados com compostos orgânicos clorados aromáticos, a literatura apresenta as seguintes informações: segundo Schreier e Reinhard (1994, *apud* GUSMÃO, 1999), o organoclorado aromático denominado 1,4 diclorobenzeno não sofre degradação na presença de ferro metálico. Adicionalmente, de acordo com Gusmão (1999), a decloração/redução com metais de valência nula (por exemplo  $Fe^0$ ) é indicada para solventes clorados como pentacloroetileno (PCE) e tricloroetileno (TCE). Já os processos de adsorção são indicados para vários contaminantes orgânicos incluindo os aromáticos, destacando neste grupo o pentaclorofenol. O mesmo autor, porém, ressalta que a técnica de remediação utilizando o ferro valência zero não é aplicável a todos os solventes clorados de maneira indiscriminada. Resultados experimentais demonstram que o solvente 1,2 dicloroetano (1,2-DCA) não apresenta degradação na presença de  $Fe^0$ , segundo Gusmão *et al.* (2004). Estes resultados enfatizam a necessidade de investigar a aplicabilidade de barreiras reativas permeáveis utilizando carvão ativado na remediação de solos contaminados por pentaclorofenol.

## 2.4 BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS

### 2.4.1 Conceitos básicos

A contaminação do solo e da água subterrânea com resíduos perigosos tóxicos tem se tornado um problema ambiental importante em vários países, incluindo o Brasil. As fontes de contaminação podem ser de vários tipos e atuar juntas ou isoladamente.

Existem atualmente diversas técnicas de remediação para a contaminação do solo e da água subterrânea, cuja aplicabilidade depende de vários fatores, como as condições hidrogeológicas do local, o tipo de contaminante, etc. Dentre essas técnicas, a mais comumente utilizada consiste no bombeamento da água subterrânea contaminada e seu posterior tratamento em superfície (conhecida pela denominação “*pump-and-treat*”). No entanto, em determinadas situações, o tempo de operação associado à aplicação desta técnica pode ser excessivamente longo, elevando os custos de operação e manutenção. (DAY; O’HANNESIN; MARSDEN, 1999; GAVASKAR, 1999; RIVETT *et al.*, 1992 *apud* GUSMÃO, 1999).

Diante das limitações da técnica *pump-and-treat*, técnicas alternativas têm sido pesquisadas para a remediação da água subterrânea contaminada. Uma das mais promissoras consiste no tratamento passivo dos contaminantes *in situ*. Esta técnica de remediação envolve a execução de uma barreira reativa permeável *in situ* (denominada “reator”) ao longo da trajetória da pluma de contaminação. À medida que a água percola passivamente através do reator, os contaminantes vão sendo degradados, prevenindo-se a contaminação do aquífero a jusante da barreira (Figura 2.2). Esta degradação pode envolver processos físicos, químicos ou biológicos (SUTHERSAN, 1997; TAZIOLI *et al.*, 2002; GUSMÃO *et al.*, 2004).

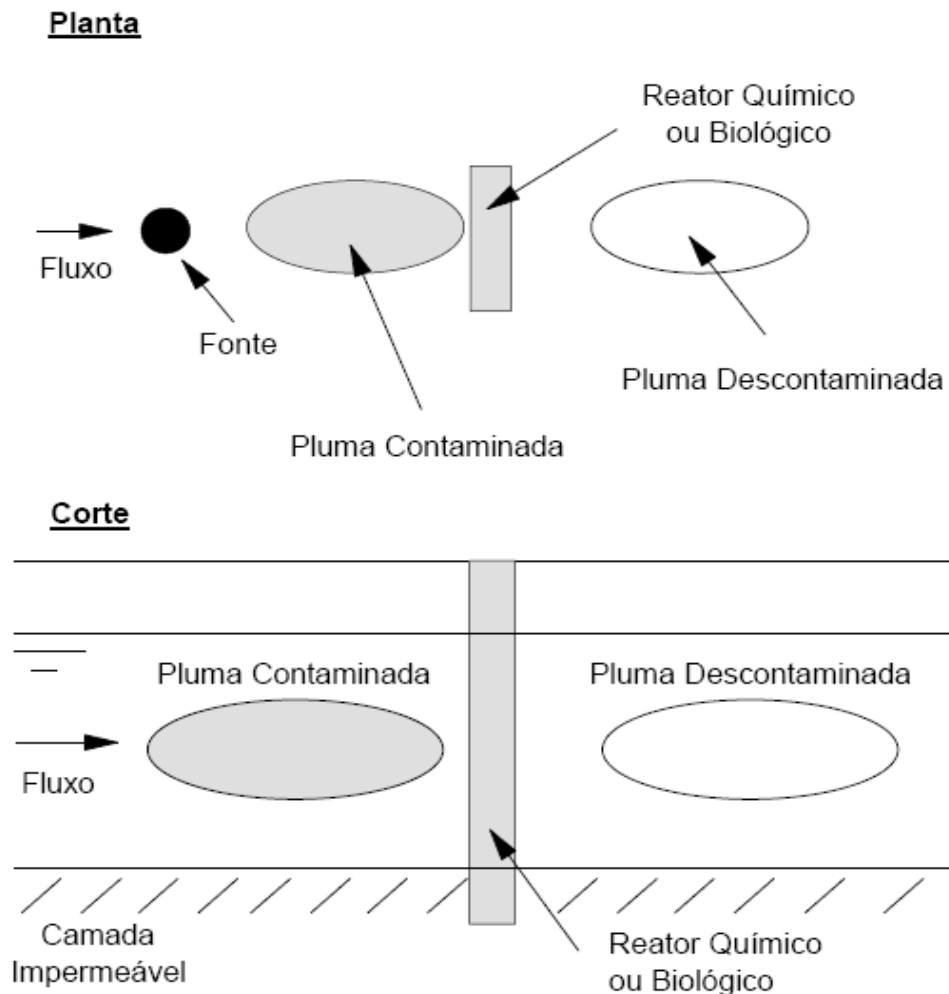


Figura 2.2: Tratamento passivo da água subterrânea contaminada por uma barreira reativa permeável.

Para a remediação completa da pluma de contaminação, a barreira reativa permeável deve ser grande o suficiente para que toda a pluma passe através do seu interior. Se a pluma for muito larga ou se estender a grandes profundidades, as dimensões da barreira podem ser excessivamente grandes, de modo que a sua execução e o custo envolvido podem se tornar inviáveis. Para tentar contornar este problema, podem ser utilizadas paredes verticais de baixa permeabilidade (geralmente cortinas de estacas prancha metálicas, paredes diafragma de concreto armado ou trincheiras de lama de bentonita e cimento) para direcionar o fluxo d'água subterrânea através de uma espécie de funil, permitindo assim que o reator tenha menores dimensões (Figura 2.3). Essa combinação, de paredes de baixa permeabilidade com



um reator *in situ*, é denominada de configuração *funnel-and-gate* (DAY; O'HANNESIN; MARSDEN, 1999; GAVASKAR, 1999).

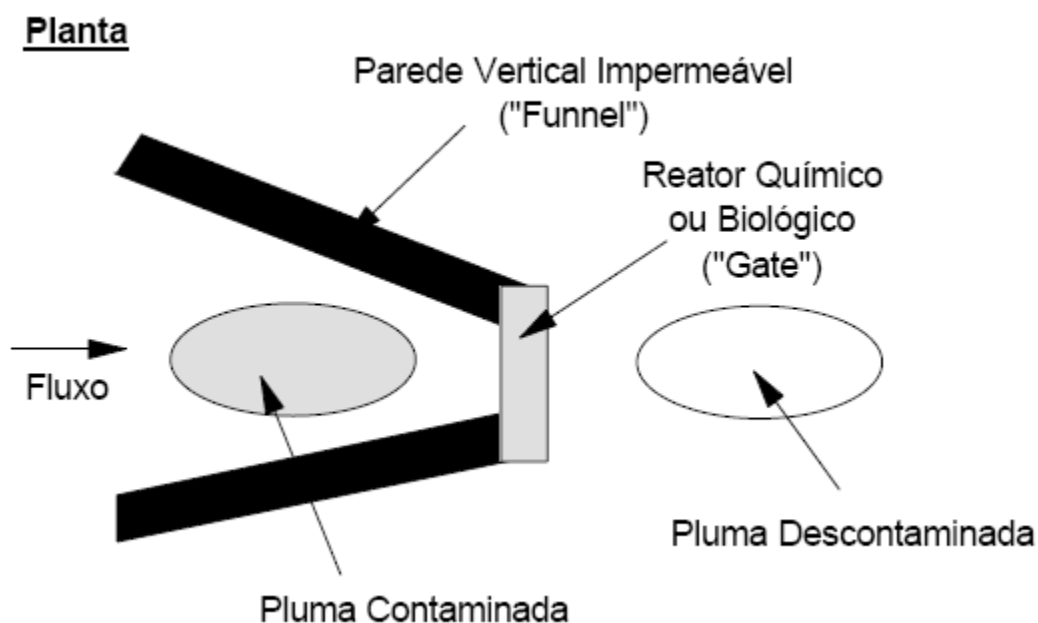


Figura 2.3: Ilustração esquemática da configuração *funnel-and-gate*

A configuração *funnel-and-gate* é também indicada nos casos em que a direção da pluma de contaminação não está perfeitamente definida ou apresenta variações cíclicas. Nesta situação, as paredes de baixa permeabilidade conduzem a pluma até a zona de passagem, onde entra em contato com o meio reativo. Devido à alteração do perfil de deslocamento da pluma, é recomendável que este tipo de instalação esteja apoiado sobre um aquífero eficiente (isto é, as estruturas de remediação são assentadas sobre uma camada de solo e/ou rocha com menor permeabilidade, evitando a fuga da pluma pela região situada abaixo da barreira reativa permeável).

Outras configurações de barreiras reativas permeáveis apresentam-se como desdobramentos das duas configurações clássicas: parede contínua e *funnel-and-gate*. Uma variação do conceito *funnel-and-gate* foi apresentada pelo *Envirometal Technologies Institute* (ETI). Esta configuração prevê o enclausuramento da área contaminada com a instalação de reatores em pontos estratégicos. A Figura 2.4 apresenta esta opção (ETI, 2005). Em outra configuração, patenteada pela empresa *Westinghouse Savannah River Co.* com o nome de “*GeoSiphon*”

(Figura 2.5), é empregado um reator de geometria tubular, onde a pluma contaminada é tratada ao permear o meio reativo, forçada por um gradiente de pressão estabelecido pelo dispositivo de sifonamento (ETI, 2005).

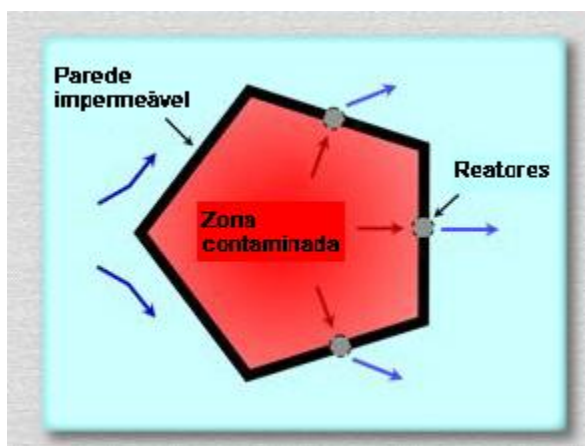


Figura 2.4: Enclausuramento de área contaminada incluindo um conjunto de reatores para tratamento (ETI, 2005).

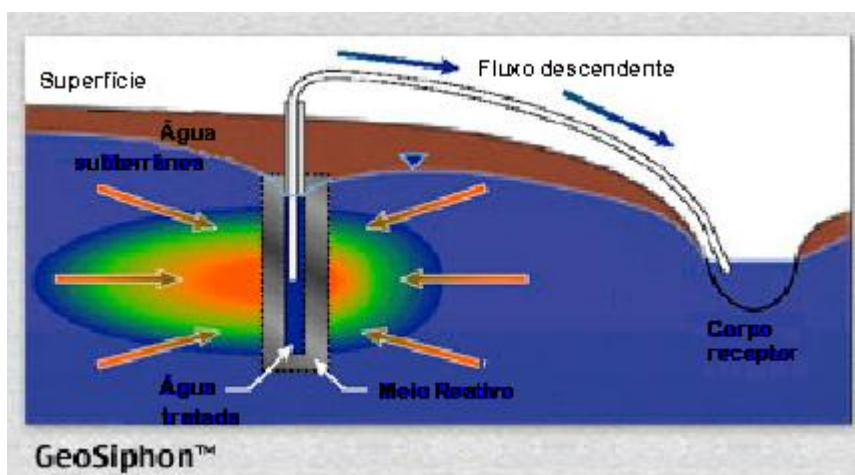


Figura 2.5: Esquema de funcionamento da técnica de remediação por meio reativo *GeoSiphon*™ (ETI, 2005).

Em teoria, a utilização de barreiras reativas permeáveis apresenta uma série de vantagens em relação à técnica de remediação *pump-and-treat*. A Tabela 2.7 compara algumas características das duas técnicas. Segundo estimativa de McCutcheon (1996, *apud* GUSMÃO, 1999), o custo médio total do tratamento passivo *in situ* através de barreiras reativas permeáveis equivale a cerca de 50% do custo para a remediação convencional através da

técnica *pump-and-treat*. Esta redução de custos tem motivado o projeto e a construção de diversas barreiras reativas permeáveis no mundo. A Tabela 2.8 apresenta casos reais de instalações de barreiras reativas, em diferentes países, com utilização de ferro valência zero como material reativo e a Tabela 2.9 outros casos que utilizaram materiais reativos diversos. O grande número de casos listados demonstra o crescente interesse na utilização de barreiras reativas permeáveis para a remediação de problemas de solo contaminado e de água subterrânea contaminada.

Tabela 2.7: Principais características das técnicas de remediação *pump-and-treat* e tratamento *in situ* com barreiras reativas permeáveis

CARACTERÍSTICA	<i>PUMP-AND-TREAT</i>	TRATAMENTO <i>IN SITU</i>
Vantagens	Menor custo de instalação Maior controle do tratamento	Baixo custo de operação e manutenção Não necessita de fornecimento contínuo de energia (tratamento passivo) Não necessita de área na superfície
Desvantagens	Elevado custo de operação e manutenção O tempo de operação pode ser excessivamente longo É praticamente impossível a completa remoção dos contaminantes Necessita de contínuo fornecimento de energia para a operação do sistema Necessita de área para o tratamento na superfície Pode haver problemas técnicos e legais na descarga da água	Elevado custo de instalação O tempo de operação pode ser excessivamente longo Pode ser necessária a troca do material reativo após um certo período de operação Pode haver obstrução da barreira devido à precipitação de substâncias inorgânicas ou micro-organismos

(fonte: McCUTCHEON, 1996 *apud* GUSMÃO, 1999)

Nobre *et al.* (1999, *apud* GUSMÃO, 1999) ressaltam que a remediação do solo contaminado e da água subterrânea contaminada demanda, na maioria das vezes, etapas distintas onde a contenção/controlar preliminar da pluma, através da técnica *pump-and-treat*, pode ser necessária. Os autores salientam que, nos casos onde a profundidade da contaminação for grande, o bombeamento é indispensável. Ressalta-se, contudo, que técnicas construtivas atuais de barreiras reativas permeáveis, notadamente os métodos construtivos por injeção, como o jateamento e a hidrofratura, apresentados na Seção 2.4.4 deste trabalho, têm ampliado

as aplicações deste tipo de tratamento *in situ*. Instalações de barreiras reativas permeáveis são possíveis mesmo em casos de identificação de contaminação do solo em profundidades superiores a 60 metros (GEOSIERRA, 2005).

Tabela 2.8: Instalações em escala real, com Fe<sup>0</sup>

Tipo de sítio	Localização	Construção e configuração	Ano de instalação
Industrial - Intersil Semiconductor	Sunnyvale, CA, USA	Parede contínua, estaca prancha	Nov, 94
Industrial	Belfast, Irlanda do Norte	Funil-passagem, paredes de lodo e vaso reator	Set, 95
Base da Marinha	Elizabeth City, NC, USA	Parede contínua, escavação contínua ( <i>trencher</i> )	Jul, 96
Industrial – Caldwell Trucking	Northern, NJ, USA	Hidrofratura vertical	Abr, 98
Instalação Militar	Portsmouth, NH, USA	Parede contínua, escavação com biopolímero	Ago, 99
Industrial	Kingston, NC, USA	Injeção, jateamento em configuração de painel	Ago, 99
Instalação Militar	San Antonio, TX, USA	Parede contínua, escavação com biopolímero	Abr, 04
Industrial	Michigan, USA	Parede contínua, escavação com biopolímero	Mai, 04
Industrial	Montana, USA	Escavação contínua em solo rochoso	Mai, 04
Industrial	Ontário, Canadá	Parede contínua, escavação revestida	Mai, 04
Instalação Militar	Oklahoma City, OK, USA	Hidrofratura vertical	Jul, 04
Industrial	Saitama Japão	Incorporação ao solo	Out, 04
Industrial	Yamagata, Japão	Incorporação ao solo	Out, 04
Instalação Militar, Zona 2	San Antonio, TX, USA	Parede contínua, escavação com biopolímero	Nov, 04
Industrial	Torino, Itália	Parede contínua, <i>clamshell</i> com biopolímero	Nov, 04
Industrial	Ohio, USA	Parede contínua, escavação contínua ( <i>trencher</i> )	Nov, 04
Instalação Militar	Utah, USA	Parede contínua, escavação contínua ( <i>trencher</i> )	Nov, 04
Instalação Militar	San Antonio, TX, USA	Hidrofratura vertical	Dez, 04

Tipo de sítio	Localização	Construção e configuração	Ano de instalação
Industrial	Mississippi, USA	Parede contínua, escavação com biopolímero	Dez, 04
Industrial	Illinois, USA	Parede contínua, escavação com biopolímero	Dez, 04

(fonte: ITRC, 2005)

Tabela 2.9: Instalações de paredes reativas permeáveis com materiais reativos diversos

Nome do sítio	Localização	Meio reativo	Contaminantes	Construção, configuração e escala	Ano de instalação
<b>Meio reativo não-ferroso</b>					
Laboratórios Chalk River	Ontário, Canadá	Clinoptilolite (Zeolita)	Estrôncio-90	Funil-Passagem, escala real	1998
Handford área 100 D	Richland, Washington	Ditionita Sódica	Cromo	Injeção, escala real	1997
Tonolli	Nesquehoning, Pennsylvania	Pedra calcária	Chumbo, cádmio, arsênico, zinco e cobre	Parede contínua ( <i>trencher</i> ), escala piloto	1998
Chevron Chemical Co.	Tifton, Geórgia	Carvão ativado	BHC, DDT, xileno, etilbenzeno,	Funil-passagem , escala real	1998
Amax US Metals	Carteret, New Jersey	Pedra calcária e carbonato de sódio	Cobre, níquel, zinco, arsênico, cádmio, chumbo e selênio	Parede contínua ( <i>trencher</i> ), escala real	1993
Louisiana Pacific	Fort Bragg, Califórnia	Carvão ativado	Compostos organoclorados voláteis	Funil-passagem, com reator de carvão de 4"	
Industrial	East Chicago, Indiana	Escória básica	Arsênico	Parede, escala real	2002
<b>Biorremediação <i>in-Situ</i></b>					
Industrial	Vancouver, British Columbia	Mistura de carbono orgânico	Metais dissolvidos, sulfato	Parede contínua, escala real	2000
Mineradora Nickel Rim	Sudbury, Ontário	Carbono orgânico	Níquel, ferro e sulfato	Escavação e preenchimento, escala real	1995

Nome do sítio	Localização	Meio reativo	Contaminantes	Construção, configuração e escala	Ano de instalação
Campus Zeneca	Richmond, Califórnia	Compostagem e bactérias redutoras de sulfatos	Drenagem de minas (baixo pH, ferro, mercúrio, cobre, arsênico, zinco)	Parede contínua, escala real	2002
Base Naval Ventura County	Port Huneme, California	Micróbios e oxigênio	MTBE, BTEX	Parede contínua ( <i>trencher</i> ), escala real	2000
Altus AFB	Oklahoma	Caroço de algodão, areia e cascas moídas	Organoclorados voláteis	Parede contínua, escavação contínua ( <i>trencher</i> )	2002
Arsenal da marinha – Base McGregor	Texas	Substrato de carvão sólido	Perclorato	Barreira de captação, escala real	2002
Moss-American	Milwaukee, Wisconsin	Ar e nutrientes	PAHs, BTEX	Funil-passagem, com injeção de ar e nutrientes. Escala real	2000
Dover AFB	Delaware	Óleo de soja	Organoclorados voláteis	Poços de injeção espaçados 6m, escala piloto	2000
Safira (área de testes)	Bitteerfeld, Alemanha	Hidrogênio com paládio	Benzeno, clorobenzeno, diclorobenzeno, TCE, DCE	Paredes verticais com tubos horizontais, escala piloto	1999
East Garrington	Alberta, Canadá	Oxigênio	BTEX	Funil-passagem, escala piloto	1995
Industrial	Mountain View, Califórnia	Substrato de solução de carbono	Organoclorados voláteis	Múltiplos pontos de injeção em linha, escala real	
Refinaria ExxonMobil Bayway	Linden, New Jersey	Oxigênio dissolvidos	BTEX	Parede de drenagem com barreira de contenção, escala real	2002

Nome do sítio	Localização	Meio reativo	Contaminantes	Construção, configuração e escala	Ano de instalação
Offutt AFB Building 301	Nebraska	Serragem com areia	TCE	Parede contínua ( <i>trencher</i> ), escala piloto / real	1999 / 2001
<b>Barreiras combinadas ou em seqüência</b>					
Centro de Tecnologia Ambiental Rocky Flats	Golden, Colorado	Ferro e cavacos de madeira	Nitratos, urânio	Vasos reativos escala real	1999
Fry Canyon	Fry Canyon, Utah	Ferro, óxido de ferro amorfo e fosfato	Urânio	Funil-passagem, escala piloto	1997
Mortandad Canyon, Laboratório Nacional de Los Alamos	Los Alamos, Novo México	Escória, fosfato, casca de noz, pedra calcária	Perclorato, nitrato, plutônio, amerício, estrôncio	Funil-passagem, escala piloto	2003
Fábrica de fertilizantes desativada	Charleston, Carolina do Sul	Compostagem, ferro e pedra calcária	Arsênico, metais pesados e ácidos	Parede contínua, escala piloto	2002
Alameda Point	Alameda, Califórnia	Ferro zero valente seguido de bioaspersão de oxigênio	DCE, VC, TCE, BTEX	Funil-passagem, escala piloto	1997
Industrial	Texas	Carvão sólido e ferro zero valente	PCE, TCE e DCE	Parede contínua, escala real	2004

(fonte: ITRC, 2005)



Os métodos construtivos apresentados nas Tabelas 2.8 e 2.9 são detalhados na Seção 2.4.4 deste trabalho.

Segundo Vadic (2001, *apud* COSTA, 2006) as barreiras reativas permeáveis podem ser permanentes, semipermanentes ou trocáveis. A definição desta característica deve considerar que os processos físicos, químicos e/ou biológicos, promovidos pela barreira reativa no tratamento do contaminante, podem perder a eficiência com o tempo em função da saturação do material reativo. Barreiras reativas permeáveis permanentes são aquelas que não necessitam ter seus reatores trocados, pois tratam seus contaminantes completamente e, após este tratamento, ficam permanentemente no local onde foram construídas. Já as barreiras semipermanentes caracterizam-se por, após a remediação da área contaminada, serem retiradas do local de instalação, possibilitando que o terreno seja reconstituído. Por último, as barreiras reativas trocáveis têm seus reatores renovados à medida que vão perdendo eficiência, devido às reações de colmatação e adsorção.

O projeto de uma barreira reativa permeável deve ter como base uma boa caracterização hidrogeológica e geotécnica do sítio, incluindo ensaios geotécnicos de campo e de laboratório, ensaios geoambientais de laboratório para avaliação da degradação dos contaminantes e modelagem numérica. GAVASKAR (1999) apresenta um esquema das etapas necessárias ao projeto (Figura 2.6). A Tabela 2.10 apresenta um resumo das informações pertinentes ao estudo de viabilidade.

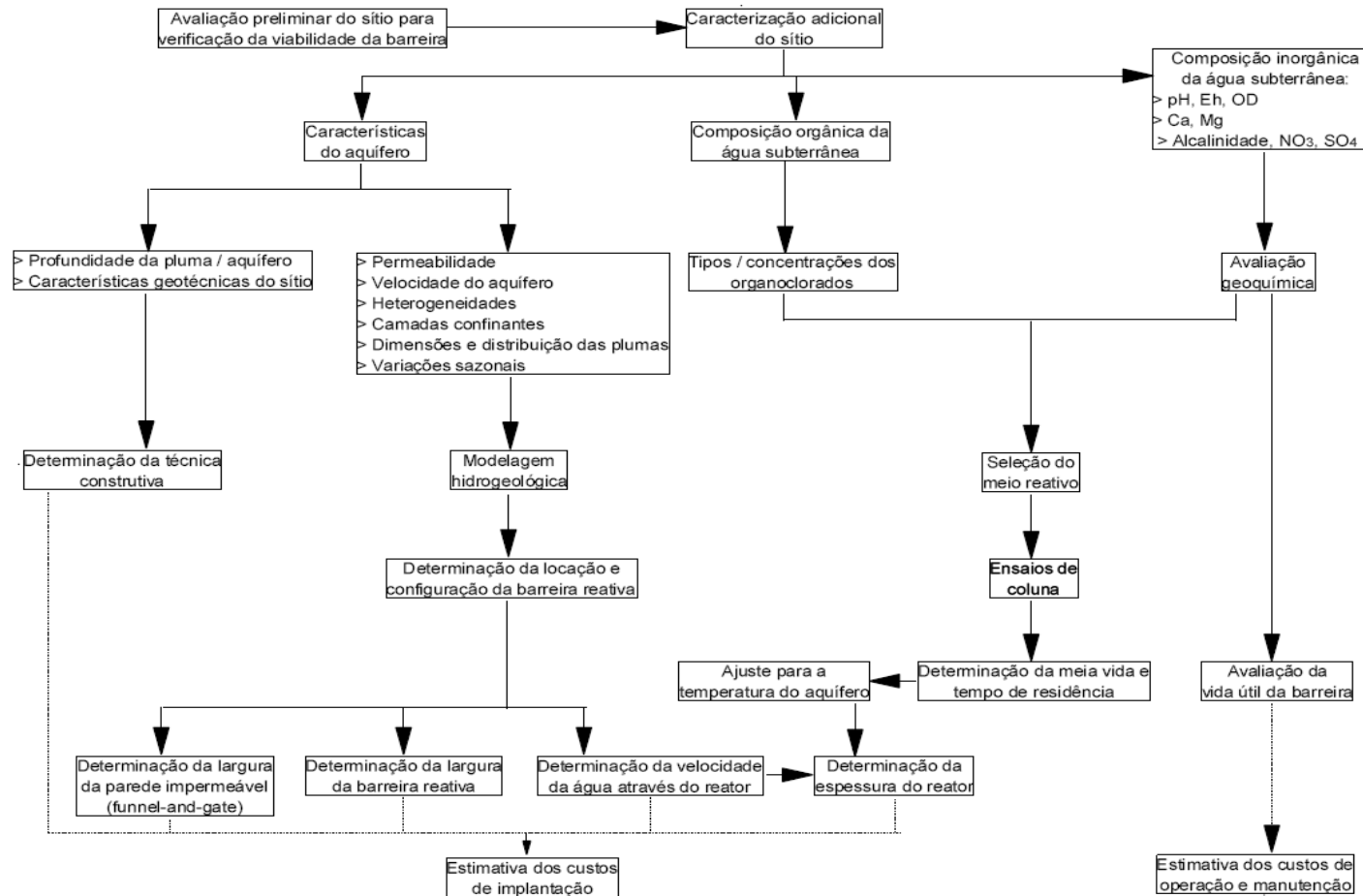


Figura 2.6: Esquema das etapas do projeto de uma barreira reativa permeável (GAVASKAR, 1999).

Tabela 2.10: Dados necessários ao estudo de viabilidade de barreiras reativas permeáveis

DADOS NECESSÁRIOS	CARACTERÍSTICAS
Tipo do contaminante	Tipos e concentração Características de degradação na presença de metais de valência nula Taxas de degradação
Tamanho e forma da pluma de contaminação	Largura Profundidade
Características do aquitardo	Profundidade Espessura Descontinuidades
Considerações geotécnicas	Estratigrafia Heterogeneidades Permeabilidade e porosidade das camadas Presença de sedimentos consolidados, pedregulhos, blocos de rochas
Características do aquífero	Profundidade do lençol freático Velocidade da água subterrânea Gradientes hidráulicos e suas variações sazonais Padrão de fluxo
Composição da água subterrânea	Tipos de organoclorados e concentrações pH, potencial REDOX e oxigênio dissolvido Cálcio, magnésio, ferro, bicarbonato, cloreto, nitrato e sulfato

(fonte: GUSMÃO, 1999)

#### 2.4.2 Materiais reativos

Os componentes da barreira reativa permeável devem ser escolhidos de modo a garantir sua reatividade por um longo período de tempo. De acordo com Blowes *et al.* e Gavaskar *et al.* (1995, 1998 *apud* GUSMÃO, 1999), alguns requisitos básicos devem ser considerados na seleção do material reativo:

- i) o material deve ser suficientemente reativo para promover as reações químicas necessárias durante o tempo de residência do contaminante na barreira. Do contrário, apenas uma remoção parcial do contaminante será conseguida, podendo inclusive haver a formação de subprodutos mais nocivos que o próprio contaminante;
- ii) o material reativo na zona de tratamento deve ser suficientemente abundante e ter uma reatividade e permeabilidade garantidas ao longo de todo o período de dissolução do contaminante através das fontes secundárias. No caso da vida útil do material reativo ser menor que este tempo, a barreira deve ser projetada de tal maneira que seja possível trocar o material reativo. Este aspecto está intimamente relacionado ao potencial de precipitação de algumas substâncias, e depende das mudanças nos parâmetros inorgânicos da água subterrânea provocadas pelo próprio material reativo;
- iii) a seleção da granulometria do material reativo deve ser feita levando-se em consideração não apenas a sua reatividade, mas também a sua permeabilidade;
- iv) o material reativo não pode lançar contaminantes adicionais no aquífero; e
- v) o material reativo deve ser disponível em quantidade suficiente e por um preço viável.

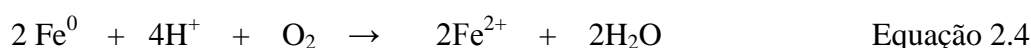
Diversos materiais reativos vêm sendo analisados para avaliação do potencial de remediação de diferentes tipos de compostos, incluindo contaminantes inorgânicos, tais como metais pesados, e contaminantes orgânicos. (BABEL; KURNIAWAN, 2003; BLOWES *et al.*, 2000; NOBRE, *et al.*, 2003; WANTANAPHONG; MOONEY; BAILEY, 2005). Como já discutido na Seção 2.2.2, materiais reativos podem reagir com os contaminantes presentes no solo e na água subterrânea para atenuá-los, modificá-los quimicamente ou retê-los por completo. Como exemplos de materiais reativos têm-se zeólitas, bentonitas, argilas modificadas, ferro valência zero, carvão ativado, entre outros.

O desenvolvimento dos sistemas de barreiras reativas permeáveis tem crescido rapidamente desde 1990, tanto em estudos laboratoriais quanto em escala real. A grande maioria das

barreiras reativas permeáveis utiliza ferro valência zero ( $\text{Fe}^0$ ) na degradação de metais e solventes clorados, através de sistemas redox. (BLOWES *et al.* 2000; GUSMÃO, 1999; GUSMÃO *et al.*, 2004; KIT, 2004). Atualmente a Universidade de Waterloo, no Canadá, detém a patente para o uso de metais de valência nula em sistemas de remediação da água subterrânea, que é explorada pela empresa *Envirometal Technologies, Inc.* (ETI), da qual a universidade é um dos acionistas. O emprego do  $\text{Fe}^0$  como meio reativo em barreiras reativas permeáveis, na remediação de contaminantes por solventes clorados, é uma alternativa consolidada, tanto por sua eficiência quanto por sua relação custo-benefício (EPA, 2002; ITRC, 2005).

No entanto, estudos demonstram que barreiras reativas com ferro zero podem apresentar problemas relativos à redução da porosidade, reatividade química e condutividade hidráulica, em função de precipitações que diminuem a longevidade do sistema.

A oxidação do  $\text{Fe}^0$  para  $\text{Fe}^{+2}$  (equação 2.4) provoca um aumento do pH. Dependendo de outros aspectos físico-químicos, este aumento de pH pode ocasionar a precipitação de algumas substâncias, e a diminuição da reatividade do material e da sua permeabilidade.



Por este motivo, algumas pesquisas têm avaliado o uso da pirita na estabilização do pH. A oxidação da pirita produz ácido (Equação 2.5), que se contrapõe ao consumo de ácido durante a oxidação do ferro. (ITRC, 2005; LIPCZYNSKA-KOCHANI *et al.*, 1994 *apud* GUSMÃO, 1999).



Liang *et al.* (2005) monitoraram o desempenho em campo de uma barreira reativa permeável com  $\text{Fe}^0$  instalada em uma área de segurança nos Estados Unidos, em Oak Ridge, Tennessee. Após 3,8 anos de operação, a redução na porosidade do material reativo foi de 41,7%. Após 5 anos, o  $\text{Fe}^0$  ainda se mostrava reativo, persistindo a elevação do pH e a remoção de algumas espécies iônicas. A redução na permeabilidade foi atribuída à elevada concentração de  $\text{NO}_3^-$  presente no contaminante. Ensaios indicaram que o desempenho hidráulico dessa barreira foi

prejudicado: a distribuição do fluxo apresentou-se heterogênea e, devido à cimentação da interface, uma grande parte da água contaminada foi desviada, não percolando pelo meio reativo ( $\text{Fe}^0$ ), e sendo conduzida para fora da barreira reativa permeável.

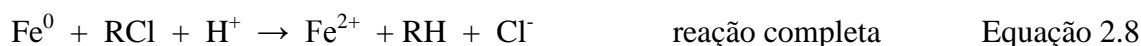
Li *et al.* (2006) realizaram estudos visando modelar numericamente a redução da permeabilidade de uma barreira reativa permeável com  $\text{Fe}^0$  ao longo do tempo. Os resultados mostraram que a maior redução na porosidade do material reativo ocorre na zona inicial até o meio da barreira, devido à precipitação de carbonatos minerais. Uma pequena redução na porosidade ocorre do meio para a saída da barreira, devido à precipitação de hidróxido ferroso. Segundo os autores, tais conclusões são concordantes com observações de outros pesquisadores.

Outros pesquisadores, como Lin e Lo (2005) estudaram o efeito de pré-tratamentos na superfície do ferro, para utilização como material reativo em barreiras reativas permeáveis, na redução e sorção de um organoclorado alifático, o tricloroetileno (TCE). Os autores realizaram alguns tratamentos superficiais no ferro (lavagem com HCl diluído, aquecimento com  $\text{H}_2$  – redução) para aumentar a área superficial específica. O tratamento com  $\text{H}_2$  resultou no maior teor de carbono na superfície, 15%, contra 8,3%, para o tratamento com HCl, e 8%, para a utilização do ferro bruto. O tratamento com  $\text{H}_2$  foi o ensaio com maior sorção (34 a 37%), seguido pelo tratamento com HCl (16 a 19%) e pela utilização do ferro bruto (13 a 16%). A redução do tricloroetileno, em solução aquosa, foi devida à sorção (34 a 37%) sobre a superfície do ferro, verificando-se que este fenômeno é proporcional ao teor de carbono disponível na superfície.

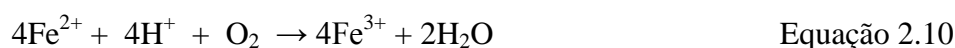
Quanto ao uso do  $\text{Fe}^0$  na degradação de solventes clorados, o mecanismo ainda não se encontra totalmente elucidado (GUSMÃO, 1999; ITRC, 2005). A proposição, a seguir é atualmente a mais aceita:

Reação de decloração (redução de solventes clorados):





Reação de corrosão aeróbia (camadas superficiais):



Reação de corrosão anaeróbia (camadas profundas):



Sales e Duarte (2005) realizaram o monitoramento ao longo de 29 meses de uma barreira reativa permeável de  $\text{Fe}^0$  para a degradação abiótica de solventes clorados presentes em águas subterrâneas a jusante da empresa *Solventex Indústria Química Ltda.*, em São Paulo, Brasil. Os autores concluíram que a barreira apresentou a eficiência esperada na dehalogenação de etenos. Mesmo na ausência de um balanço de massa definido, uma vez que não era conhecida a composição original da pluma de contaminação, as análises para determinação de compostos orgânicos voláteis, realizadas pelos autores, evidenciaram que essa barreira reativa permeável, preenchida por  $\text{Fe}^0$ , não foi suficiente para remediação de todos os contaminantes presentes (benzeno, por exemplo). Os estudos recomendaram a adoção de técnicas mistas de remediação.

Outros materiais reativos têm sido investigados visando ampliar as alternativas na aplicação das tecnologias de remediação. As argilas são excelentes adsorventes devido à elevada área superficial específica. Neste aspecto, similar aos carvões ativados, as argilas podem ser tratadas e modificadas para que suas superfícies desenvolvam características específicas. O aspecto favorável à sua aplicação está na afinidade com o próprio solo. No entanto, as argilas são pouco permeáveis e, até o momento, sua aplicação em remediação, naqueles sistemas que apresentam fluxo hidráulico significativo, não foi possível (PERNYESZI *et al.*, 2006). Wantanaphong *et al.* (2005) estudaram alguns materiais naturais e resíduos, incluindo cinzas, argilas, casca de cacau e zeólitas como adsorventes na remoção de metais pesados (Cu, Pb, Zn e Cd). Ensaio de equilíbrio (batelada) foram realizados e demonstraram que todos os materiais reativos apresentaram remoção superior a 70%. Os ensaios realizados com cinzas foram os mais eficientes. Lee *et al.* (2004) estudaram o potencial de aplicação de areia de fundição, mistura composta por areia, argila, carvão e finas partículas de ferro, em barreiras reativas permeáveis. Ensaio de equilíbrio foram realizados para determinar a remoção de zinco em meios aquosos; resultados apresentando elevada remoção do metal foram atribuídos ao carbono orgânico e às partículas de ferro.

Diversos pesquisadores têm investigado a utilização de diferentes biomassas como materiais reativos, em especial carvões ativados. Na Seção 2.6 desta revisão bibliográfica são apresentados alguns destes trabalhos de forma mais detalhada.

Técnicas de biorremediação também têm sido estudadas na aplicação em barreiras reativas permeáveis, onde o material reativo é composto pelo sistema: substrato/microorganismos (BONI, SBAFFONI, 2009). De acordo com ensaios laboratoriais realizados por Hunter (2005), óleos vegetais se apresentam como ótimas alternativas de substrato para a ação de microorganismos na degradação de solventes clorados.

### 2.4.3 Ensaio de laboratório com materiais reativos

Após a identificação do potencial material reativo, o seu comportamento, frente à desejada aplicação, deve ser avaliado. Essa avaliação é realizada em duas condições básicas: ensaios estáticos, onde é quantificado o desempenho do material frente ao contaminante (ou contaminantes) alvo e ensaios de coluna, onde o material reativo é avaliado frente às condições que reproduzem o ambiente de uma barreira reativa permeável.



Os ensaios estáticos comumente empregados são os de equilíbrio em lote (batelada), segundo Gusmão *et al.* (2004), Kannan e Rengasamy (2005) e Mohanty *et al.* (2005b). Esses ensaios consistem em colocar em frascos de vidro o material reativo (por exemplo, o adsorvente carvão ativado) e a solução do contaminante e monitorar, ao longo do tempo, a variação da concentração do contaminante.

Modelos cinéticos têm sido propostos para elucidar o mecanismo pelo qual contaminantes são adsorvidos. As equações de Langmuir, Freundlich e a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) são as mais utilizadas nos estudos da adsorção de gases e vapores sobre substâncias porosas. Para adsorção de soluções, as equações de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas (MOHANTY *et al.*, 2005b; RANGANATHAN, 2000; ROCHA, 2006; VALÊNCIA, 2007). A isoterma de Freundlich descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a adsorção em monocamada. O mesmo não ocorre no modelo de Langmuir que assume que as superfícies são homogêneas e que todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorbato (TCHOBANOGLIOUS, 2003). A isoterma de Freundlich (Equação 2.14) é, portanto, uma das equações propostas para estabelecer a relação entre a quantidade de material (contaminante) adsorvido e a concentração do contaminante na solução, sobretudo em adsorventes heterogêneos (CASTELLAN, 1983; VALÊNCIA, 2007).

$$x/m = k_f c^{1/n} \quad \text{Equação 2.14}$$

Nesta equação,  $x$  é a massa de contaminante adsorvido,  $m$  é a massa de adsorvente utilizada no ensaio e, conseqüentemente,  $x/m$  é a relação entre a massa de contaminante adsorvido e a massa de adsorvente utilizada;  $c$  é a concentração de equilíbrio do contaminante na solução;  $k_f$  e  $n$  são constantes empíricas. Essas constantes incorporam todos os fatores que afetam o processo de adsorção, tais como a capacidade de adsorção ( $k_f$ ) e a intensidade da adsorção ( $n$ ). Segundo Kadirvelu e Namasivayam (2003) valores de  $n$  maiores que 1 representam adsorção satisfatória. A forma linearizada da equação de Freundlich (Equação 2.15), permite determinar os valores de  $k_f$  e  $n$ , como sendo os coeficientes linear e angular, respectivamente.

$$\log(x/m) = \log k_f + 1/n \log c \quad \text{Equação 2.15}$$

Estudos realizados por Kannan e Rengasamy (2005), envolveram ensaios de equilíbrio em lote (batelada) com o contaminante cádmio, utilizando carvões ativados comerciais e carvões oriundos de palha e serragem como materiais reativos (adsorventes). O objetivo dos autores foi avaliar a capacidade dos carvões em adsorver o metal cádmio. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente, utilizando-se as dosagens de 6 a 16g/L, isto é, a relação entre a massa de adsorvente utilizada e o volume de solução contaminante. O modelo de isoterma de Freundlich foi utilizado para a interpretação dos dados obtidos. Os valores da constante  $n$  variaram entre 1,43 e 2,32 para os carvões estudados. O carvão ativado de serragem apresentou o melhor desempenho.

Bansode *et al.* (2003) estudaram o desempenho de carvões ativados comerciais e carvões ativados preparados a partir de cascas de nozes, na adsorção dos íons metálicos Cu(II), Pb(II) e Zn(II). Foi preparada uma solução padrão mista, com pH igual a 4,8, dos íons metálicos em estudo. Os ensaios de adsorção (equilíbrio em lote) foram conduzidos em diferentes dosagens do carvão, nos valores de 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,75 e 1,0g para cada 100mL da solução do íon metálico. Após 24 horas em contato adsorvente/adsorbato, o sistema foi filtrado para remoção das partículas do carvão. A concentração dos íons metálicos na solução resultante (filtrado) foi obtida através da análise por espectroscopia de emissão atômica. Os resultados de adsorção foram concordantes com o modelo de adsorção de Freundlich. A Tabela 2.11 apresenta os valores das constantes  $k_f$  e  $1/n$  obtidos. Nota-se na Tabela 2.12 que o carvão em estudo PSS (casca de noz com ativação a vapor) apresentou o maior valor de  $k_f$  para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ . Entretanto, para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  os autores constataram a superioridade do carvão PSA (carvão ativado de noz pecan por ativação química). Esses resultados demonstram que, empiricamente, os valores de  $k_f$  podem ser usados para predizer as diferenças nas habilidades que diferentes adsorventes apresentam para a adsorção de um determinado adsorbato/contaminante.

Tabela 2.11: Constantes de Freundlich para adsorção de íons metálicos

Íon metálico	Carvão ativado	$1/n$	$k_f$	$r$
$\text{Cu}^{2+}$	F200	0,447	6,10	0,92
	PSA	0,413	6,84	0,88
	PSC	2,76	0,001	0,78
	PSS	0,226	18,1	0,75
$\text{Pb}^{2+}$	F200	0,241	14,6	0,89
	PSA	0,322	64,2	0,98
	PSC	0,770	1,94	0,825
	PSS	0,247	34,7	0,72
$\text{Zn}^{2+}$	F200	0,804	0,287	0,98
	PSA	0,039	13,9	0,93
	PSC	1,30	6,62	0,82
	PSS	2,80	7,38	0,87

(Os valores de  $r$  representam o coeficiente de correlação das curvas obtidas. F200 = Calgon Filtrasorb 200; PSA= carvão ativado com ácido fosfórico; PSC= carvão com ativação física /CO<sub>2</sub> ; PSS = Carvão com ativação física a vapor. fonte: BANSODE *et al.*, 2003).

Mohanty *et al.* (2005b) avaliaram a capacidade de adsorção de Cr(VI) em soluções aquosas com carvões ativados de nozes. Nos seus estudos, os autores constataram a aderência das curvas que relacionam a remoção de cromo e a dosagem do adsorvente utilizado com o modelo de Freundlich. Os valores das constantes  $k_f$  e  $n$  foram determinados como 3,915 e 1,81, respectivamente. Segundo os autores, o valor de  $n$ , sendo maior do que 1, já indica uma adsorção favorável. Essas conclusões também foram constatadas por outros pesquisadores, como Kadirvelu e Namasivayam (2003).

A execução dos ensaios de coluna complementa a avaliação feita através dos ensaios de batelada, já que simulam o comportamento do material nas condições de fluxo no meio poroso. Para estabelecer as condições adequadas de fluxo, é necessário assegurar a permeabilidade do meio, já que o experimento consiste em percolar a solução do contaminante através de uma coluna cilíndrica preenchida com o material reativo.

A determinação do coeficiente de condutividade hidráulica,  $k$ , em laboratório de ensaios geotécnicos, é feita através de ensaios controlados nos quais é geralmente imposto um determinado gradiente hidráulico e é medida a correspondente vazão. Equipamentos clássicos

empregados na determinação da condutividade hidráulica em laboratório incluem os permeâmetros de parede rígida e os permeâmetros de parede flexível. A metodologia pode ser aplicada através da realização de ensaios de carga variável, ensaios de carga constante ou ensaios de vazão constante (DANIEL, 1993). Ensaios de condutividade hidráulica de campo, como os ensaios com piezômetros escavados e os ensaios com o Permeâmetro de Guelph, são também recomendados em investigações geoambientais.

A determinação do coeficiente de condutividade hidráulica, previamente aos ensaios de coluna, é observada em alguns trabalhos, sendo normalmente associada às características do meio reativo adotado, como nos estudos realizados por Park *et al.* (2002). Os autores avaliaram o desempenho de zeólitas na remoção de contaminantes, como metais pesados e cátion amônio. Foram realizados ensaios de permeabilidade, visando determinar o coeficiente de condutividade hidráulica do adsorvente em estudo (zeólita). Nesses ensaios foi empregado um permeâmetro de parede flexível, utilizando corpo de prova com dimensões de 3,0 x 7cm (diâmetro x altura). O valor de  $k$  para a amostra 100% zeólita foi de  $1 \times 10^{-6}$  cm/s, considerado insuficiente para o emprego em barreiras reativas. Visando adequar o parâmetro de condutividade hidráulica, os pesquisadores prepararam misturas contendo areia (80%) e zeólitas (20%), onde variaram a granulometria das zeólitas. A mistura de melhor resultado apresentou o valor de  $k = 2 \times 10^{-3}$  cm/s, considerado adequado para a aplicação pretendida. Sequencialmente, foi realizado um ensaio em coluna, usando o chorume de aterro sanitário, com alta concentração de cátion amônio, como contaminante. Esse ensaio foi feito em uma coluna de parede rígida, nas dimensões de 3,5cm de diâmetro e 80cm de altura, preenchida com o material reativo definido (mistura areia e zeólita). Procedimentos similares foram adotados por Pernyeszi *et al.* (2006) e Lee *et al.* (2004).

Boni e Sbaffoni (2009) realizaram ensaios de coluna e investigaram o desempenho de misturas de resíduos municipais e zeólitas como meio reativo em BRP, visando a biorremediação de Cr(VI) em águas subterrâneas. Neste trabalho utilizaram uma coluna com altura de 100cm e diâmetro de 5cm, dotada de 4 pontos de coleta intermediários. O fluxo do contaminante, uma solução aquosa de Cr(VI) a 10 ppm, foi ajustado em 0,53mL/min correspondendo a 1,86m/dia. Os diversos tempos de contato, decorrentes das diferentes alturas dos pontos de coleta e saída, foram de 0,65, 2,58, 5,16, 10,32 e 12,9h. O resultado do ensaio pode ser visualizado na Figura 2.7.

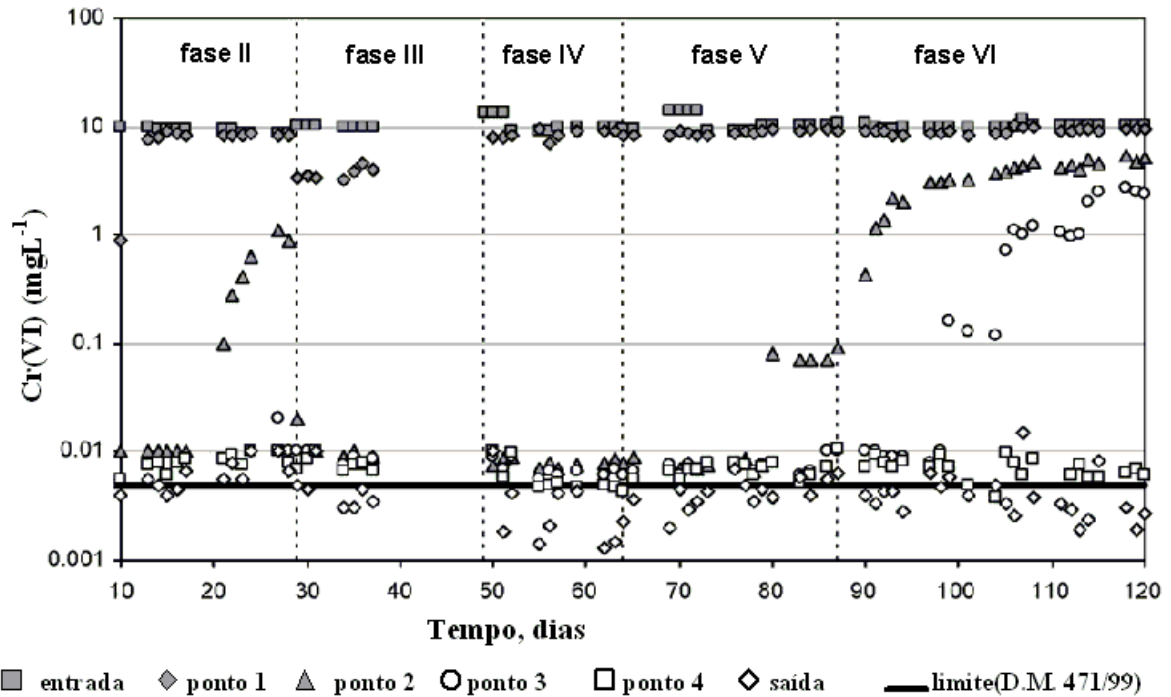


Figura 2.7: Concentração de Cr(VI) ao longo do tempo, para os pontos de amostragem e concentração-limite para águas subterrâneas (BONI; SBAFFONI, 2009).

É possível observar a exaustão do meio biorreativo após a passagem de cerca de 300 volume de poros (fase II, pontos de coleta 1, após 10 dias e 2, após 30 dias). Nas fases seguintes, as autoras modificaram as condições do contaminante, adicionando nutrientes orgânicos visando restabelecer as condições adequadas à biorremediação.

Guo *et al.* (2009) analisaram o desempenho de sólidos de ocorrência natural, siderita e hematita, na adsorção de formas de arsênio inorgânico, As(V) e As(III) e orgânico (ácido dimetilarsênico – DMA). Como se tratava de um contaminante de elevada toxicidade e carcinogenicidade, mesmo em reduzidas quantidades, a solução do contaminante foi preparada com concentrações de 200µg/L de As(V), 200µg/L de As(III) e 100µg/L de DMA. A coluna utilizada, com volume total aproximado de 100mL, contava com um diâmetro de 3cm e 15 cm de altura. O fluxo foi ajustado em 0,51mL/min, correspondendo a um tempo de contato aproximado de 200 min. A Figura 2.8 apresenta os resultados dos ensaios de coluna obtidos pelos autores.

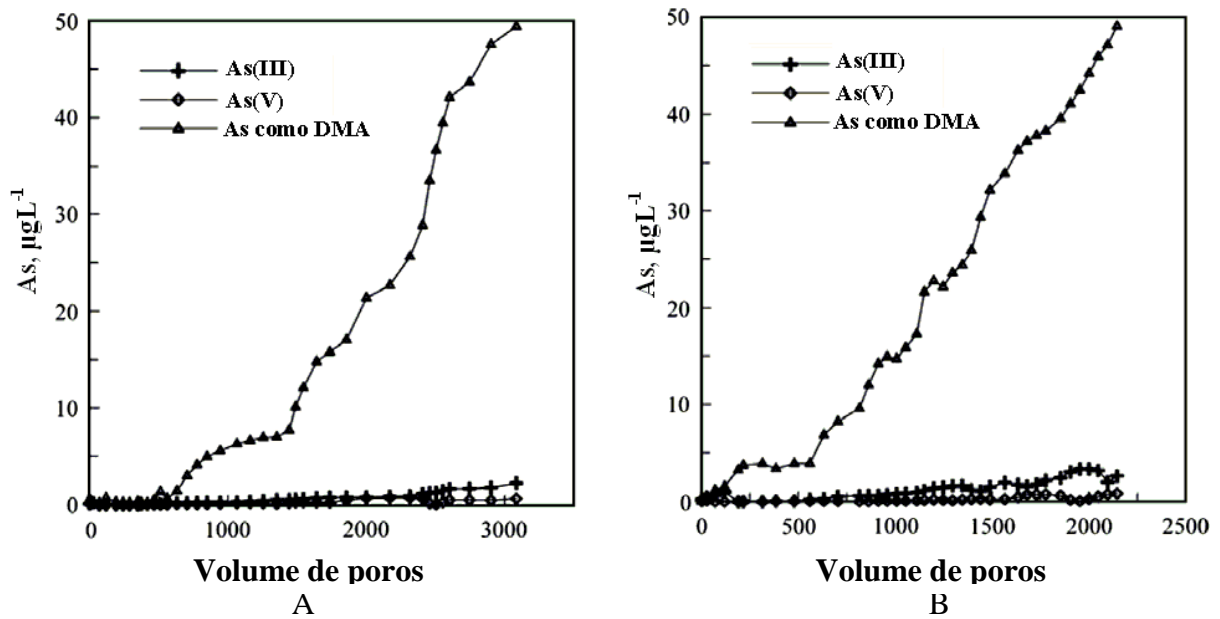


Figura 2.8: Comportamento das curvas características de transporte das formas de As para a coluna com siderita (A) e hematita (B) (GUO *et al.*, 2009).

Nas condições empregadas neste estudo, os autores observaram a superioridade da siderita como agente adsorvente, quando comparada à hematita. Adicionalmente, observaram que a forma orgânica deste contaminante, DMA, apresenta uma alteração na sua remoção após cerca de 500 volume de poros para a coluna preenchida com siderita e 100 volume de poros para a coluna com hematita. O elevado número de volume de poros apresentado neste trabalho é decorrente das reduzidas concentrações de contaminantes empregadas, conduzindo a uma relação adsorvente/adsorbato elevada. Após 2500 e 1900 volume de poros, verificou-se, respectivamente, as capacidades de remoção de As de 250µg/g para a siderita e 144µg/g para a hematita. Os autores salientam que estes valores foram bastante superiores aos observados nos ensaios em lote, de 43,2 e 45,9 µg/g, para siderita e hematita, respectivamente.

Hong *et al.* (2009) desenvolveram um estudo experimental com o objetivo de avaliar o potencial, para emprego em BRP, de cinzas de carvão (CF) e cinzas de carvão modificadas (SCFA) como meio reativo, no tratamento de águas subterrâneas contaminadas com metais pesados, especificamente o zinco. Os ensaios de coluna (10cm de altura, 2,4cm de diâmetro) considerando 3mL/min e pH=6 do contaminante, apresentaram 100% de remoção até 100 e 150 volume de poros, para o SCFA e para o CF, respectivamente. Após estes volumes, os

autores verificaram um rápido decaimento na remoção do contaminante. A Figura 2.9 ilustra estes resultados.

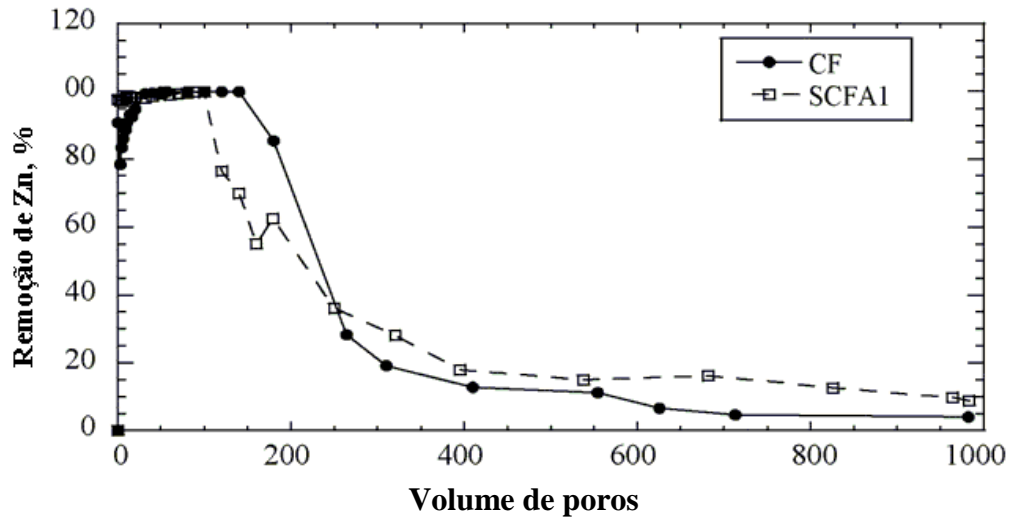


Figura 2.9: Remoção de Zn em função do volume de poros, obtidos nos ensaios de coluna com pH inicial do contaminante igual a 6 (HONG *et al.*, 2009).

Estes e vários outros recentes trabalhos evidenciam a busca de materiais reativos diferenciados e a importância dos ensaios de coluna frente à aplicação desejada (FLURY *et al.*, 2009; GUI *et al.*, 2009; JUN *et al.*, 2009; SASAKI *et al.*, 2008).

#### 2.4.4 Técnicas de construção

Uma grande variedade de técnicas construtivas pode ser empregada para a instalação de barreiras reativas permeáveis, sendo esta definição dependente de fatores como as dimensões da zona de tratamento, profundidade da pluma contaminada, tipo de ocupação da superfície, situação geológica do sítio e custos. A Tabela 2.12 apresenta um comparativo entre os métodos de instalação correntes, seguindo um breve descritivo de suas características.

Tabela 2.12: Principais métodos de instalação de barreira reativas permeáveis.

Método de instalação	Impacto na superfície	Espessura da barreira	Profundidade máxima	Faixa de custo, por m <sup>2</sup> , US\$
Escavação revestida	Alto	> 0,6m	12m	150 - 400
Escavação contínua	Médio	0,3 a 1m	11m	50-300
Escavação preenchida com biopolímero	Médio	>0,5	40m	40 - 125
Jateamento em colunas / painéis	Baixo	0,15 a 0,6m	60m	200 – 1.000
Hidrofratura vertical	Baixo	< 0,15m	91m	200 – 1.000
Incorporação ao solo	Alto	0,5 a 2,5 m	30m	90 - 200

(fonte: DAY *et al.*, 1999; GEOSIERRA, 2005)

Na instalação das primeiras barreiras reativas permeáveis, executadas a pequena profundidade, têm sido empregados métodos convencionais de escavação em obras geotécnicas, como revestimento com placas estroncadas (do tipo *trench boxes*), revestimento com cortinas de estaca prancha metálica ou mesmo trincheira aberta (sem revestimento). Enquanto a cortina de estacas prancha assegura as dimensões da zona de tratamento durante a escavação e o preenchimento com material reativo, o revestimento com *trench boxes* é empregado somente para a proteção dos operários, praticamente não influenciando na manutenção das dimensões da escavação (DAY *et al.*, 1999). Uma vez concluído o preenchimento da trincheira, as cortinas metálicas ou os *trench boxes* são removidos, permitindo o restabelecimento do fluxo da pluma.

Equipamentos capazes de executar escavações de trincheiras contínuas são comumente empregados na instalação de canais e trincheiras de drenagem ou na execução de barreiras impermeáveis. Estas máquinas possibilitam a escavação e o preenchimento da trincheira em uma única operação, dispensando o escoramento ou revestimento das paredes (DAY *et al.*, 1999). A operação de escavação é executada por uma corrente, posicionada imediatamente à frente de um estrutura em caixa, a *trench box*, cujas dimensões definem a largura e profundidade da barreira em instalação. A Figura 2.10 mostra, esquematicamente, a operação de um *trencher*. Apesar de representar uma elevada mobilização de custos (equipamento, pessoal, materiais, infra-estrutura, etc.), a produtividade apresentada por escavadores de



trincheiras contínuas (*trenchers*) assegura uma excelente relação custo-benefício, sobretudo em instalações de maior porte (GAVASKAR, 1999).

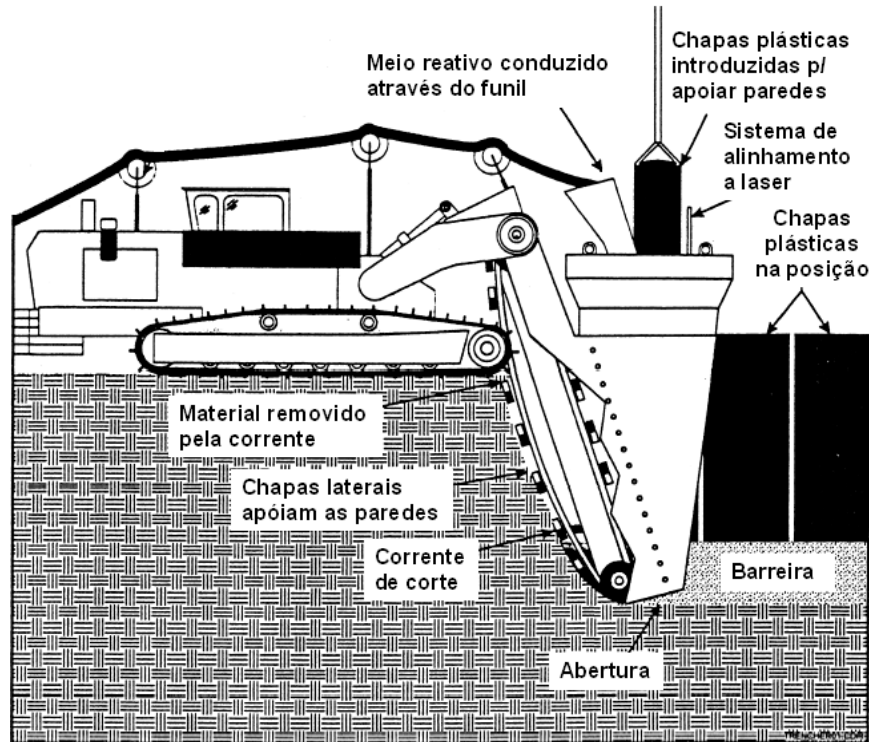


Figura 2.10: Esquema de operação de um escavador contínuo (*trencher*).

No método de escavação preenchida com biopolímero, uma mistura altamente fluida, de base orgânica (*goma guar*), é adicionada à trincheira, preenchendo o volume deixado pelo solo removido e estabilizando as paredes (ITRC, 2005). Como se trata de uma mistura de elevada viscosidade, não ocorre perda de fluido pela percolação através do solo, permitindo a continuidade dos trabalhos de escavação. Uma vez concluída a abertura da trincheira, executa-se o seu preenchimento com o meio reativo, quando então é adicionada, simultaneamente, uma enzima que rompe a macromolécula, convertendo a *goma guar* em água e açúcares inócuos. Ao ser restabelecido o fluxo da pluma, a água percola para o meio circundante, restando a parede estabelecida com o meio reativo. A Figura 2.11 ilustra este método.

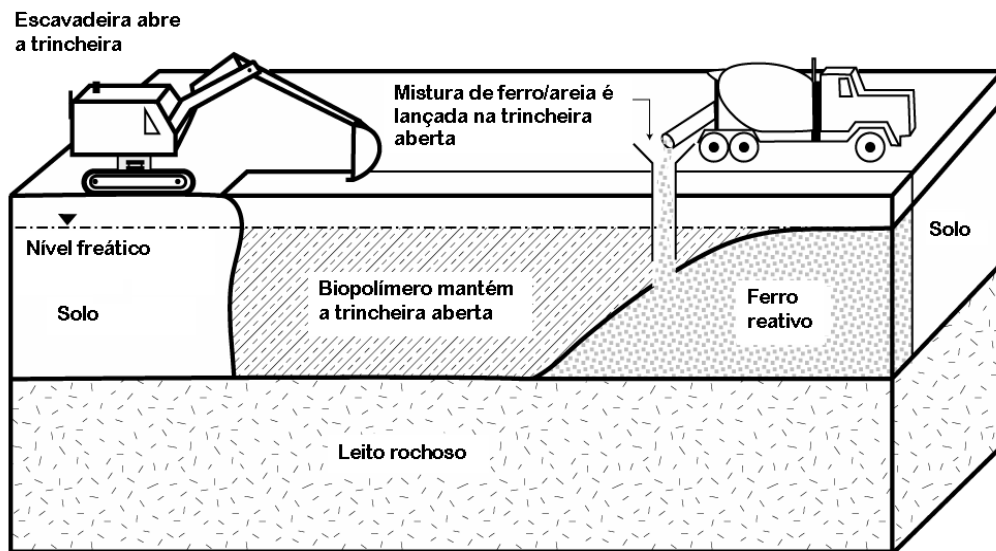


Figura 2.11 Instalação de uma barreira reativa permeável preenchida pela adição de biopolímero

A escavação com o auxílio de biopolímeros é, potencialmente, a técnica mais vantajosa na instalação de barreiras reativas permeáveis, satisfazendo os critérios de simplicidade, custos e segurança construtiva (DAY *et al.*, 1999; ITCR, 2005).

A instalação de barreira reativa permeável utilizando a técnica de jateamento consiste, inicialmente, na perfuração e posicionamento da ferramenta de injeção na profundidade especificada. Uma vez posicionada a ferramenta, uma mistura de biopolímero com o meio reativo em suspensão é injetada a elevada pressão, entre 350 e 400 kg/cm<sup>2</sup>. O encontro entre esse jato e o solo promove uma mistura intensa dos materiais, agregando o meio reativo ao solo. O alinhamento desses pontos de injeção define a geometria da barreira.

A técnica de instalação de barreiras reativas permeáveis através de hidrofratura vertical é aquela que possibilita atingir as maiores profundidades. Paredes contínuas de material reativo podem ser instaladas a profundidades de até 91m, com cerca de 22 cm de espessura (GEOSIERRA, 2005). Assim como o método de jateamento, também é minimamente invasivo, requerendo apenas a execução de perfurações com 15cm de diâmetro, espaçadas de cerca de 5m, no alinhamento da planejada barreira reativa permeável (DAY *et al.*, 1999). O método consiste na injeção de biopolímero, através de um tubo inserido na perfuração, até a

profundidade desejada. Na extremidade do tubo, uma ferramenta especialmente projetada para este fim inicia a pressurização do biopolímero, com a conseqüente geração da fratura vertical. Os tubos próximos são tamponados, de modo a evitar o escape do fluido pressurizado e assegurar a expansão da fratura. Devido a essas características, a hidrofratura vertical é particularmente adequada para tratar plumas contaminadas em grande profundidade ou para instalar barreiras em áreas urbanizadas, onde estruturas de superfície ou instalações subterrâneas tornam a abertura de trincheiras impraticável (ITRC, 2005).

Similar aos processos de injeção, a técnica de incorporação ao solo possibilita a instalação de barreiras sem a remoção de expressiva quantidade de solo, em profundidades de até 40m (GAVASKAR, 1999). Esse processo consiste no emprego de uma ferramenta rotativa para revolvimento do solo, montada na extremidade de um eixo oco. À medida que a ferramenta penetra no solo, uma mistura fluida contendo o meio reativo é adicionada através do eixo. Ar comprimido ou vapor podem ser empregados para auxiliar na penetração e mistura ao solo. Como o processo não deve provocar a remoção de solo, a quantidade de material a ser incorporada é limitada (DAY *et al.*, 1999).

## 2.5 TECNOLOGIA DE PIRÓLISE

### 2.5.1 Introdução

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à sua elevada área superficial, à sua habilidade de adsorver uma ampla variedade de componentes e por apresentar custo relativo menor em relação a outros adsorventes (BISHOP, 2000). O produto é obtido por carbonização ou pirólise e subseqüente ativação de material rico em carbono, usualmente de origem vegetal. Carvões ativados podem ser gerados a partir de uma variedade de materiais diferentes entre eles: casca de coco, caroço de pêssego, serragem, lignina, bagaço de cana de açúcar, madeira, coque de petróleo, etc. (AHMADPOUR; DO, 1995; BANSODE *et al.*, 2003; KADIRVELU *et al.*, 2003; MATTSON; MARK, 1971; MOHANTY *et al.*, 2005b; NG *et al.*, 2002).

Quando o material é pirolisado, a maioria dos elementos não-carbonáceos é removida na forma de produtos gasosos e um produto carbonizado intermediário é obtido. Suficiente porosidade e, portanto, uma grande área superficial, são alcançadas por ativação deste

material carbonizado a 700-1100°C. A ativação do carvão é uma modificação física em que a superfície das partículas é enormemente aumentada pela remoção de hidrocarbonetos (SHREVE; BRINK, 1997). Na ativação química, a matéria-prima é impregnada com o reagente ativante, sendo o material impregnado conduzido ao aquecimento em atmosfera inerte (pirólise) (HAYASHI *et al.*, 2002a).

Guo *et al.* (2002), Hayashi *et al.* (2002a), Malik (2003) e El-Hendawy (2005) verificaram a potencialidade de transformar a casca de arroz em carvão ativado através do processo pirolítico com ativação química. Considera-se uma atraente aplicação desta biomassa (a casca de arroz), o emprego da sua fração sólida, resultante do processo de pirólise, na obtenção de carvão ativado de alto desempenho, que se constitui em insumo de crescente demanda em aplicações ambientais.

O Brasil é um país extremamente rico nas diversas formas de biomassa e, portanto, com excelente potencialidade de expansão neste segmento industrial. Da mesma forma, o Estado do Rio Grande do Sul apresenta-se como foco de grande interesse, considerando sua extensão territorial e vocação agrícola. Tendo em vista este cenário e ainda sabendo que grande parte da biomassa existente no Brasil, principalmente os resíduos, não é aproveitada de forma econômica, acredita-se que o emprego de processos tecnológicos que permitam a conversão da biomassa com retorno econômico, promovendo tanto o aproveitamento do seu potencial energético quanto o de insumos, corresponde, em linhas gerais, à alternativa mais recomendável para o estabelecimento de uma base sustentável de desenvolvimento. Para cada tipo de biomassa, a aplicação de tecnologias de conversão requer, na maioria das vezes, o desenvolvimento de um processo específico, que depende de sua natureza, forma e quantidade produzida (SILVA, 1993; SILVA, VASILICH, 1998, 2004).

Neste contexto, apresenta-se a tecnologia de pirólise, com suas avançadas técnicas, como instrumento de grande utilidade na proteção ambiental, uma vez que destaca a valorização econômica da biomassa. Seu entendimento é de grande interesse para esta tese de doutorado, pois este processo permite o desenvolvimento de carvões ativados a partir de um resíduo localmente de intenso impacto ambiental (a casca de arroz), para utilização potencial em barreiras reativas permeáveis.

### 2.5.2 Pirólise de biomassa

O aproveitamento industrial de recursos renováveis (biomassa) tem-se concentrado em processos bioquímicos e termoquímicos. Um dos processos termoquímicos, conhecido como pirólise, apresenta um crescente interesse, já que as condições do processo podem ser otimizadas para maximizar a produção das frações sólida, líquida e gasosa (AMEN-CHEN *et al.*, 2001; DEMIRBAS, 2005; ONAY; KOCKAR, 2003; WILLIAMS; NUGRANAD, 2000).

Na realidade, todos os materiais orgânicos decompõem-se quando submetidos ao aquecimento. À temperatura acima de 200°C, materiais lignocelulósicos (biomassa) degradam-se termicamente produzindo gases, líquidos e sólidos como produtos primários. Dependendo dos parâmetros reacionais, tais como velocidade de aquecimento, temperatura final e tempo de residência, tamanho de partícula, teor de umidade, presença ou ausência de oxigênio, entre outros, estes produtos primários podem submeter-se a reações secundárias afetando quantitativamente e qualitativamente os produtos finais (SILVA, 1993).

De uma maneira geral a pirólise pode ser compreendida como um processo termoquímico no qual ocorre uma degradação da biomassa em ausência de oxigênio, resultando em três frações: uma sólida (carvão), uma líquida (alcatrão ou bio-óleo) e outra gasosa (DEMIRBAS, 2005).

#### 2.5.2.1 Mecanismo do processo pirolítico – degradação da celulose, hemicelulose e lignina

Os resíduos agrícolas, como cascas, palhas e outros, isto é, materiais lignocelulósicos, são compostos, basicamente, de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e sais minerais. Os átomos de carbono e oxigênio ordenam-se de três maneiras diferentes, formando os principais polímeros que compõem estes materiais, dando origem à formação da celulose, hemicelulose e lignina. A Tabela 2.13 apresenta a composição elementar de alguns resíduos agrícolas, com as variações características de cada espécie.

Tabela 2.13: Composição elementar de alguns resíduos agrícolas (% em base seca)

Resíduo	C	H	N	O	Cinzas	Voláteis
Caroço de azeitona	50,2	6,4	1,0	38,4	4,1	72,5
Espiga de milho	49,0	5,6	0,5	43,8	1,1	84,6
Resíduos de chá	48,2	5,5	0,5	44,3	1,5	83,8
Casca de arroz	39,2	4,8	1,6	53,7	17,9	64,3

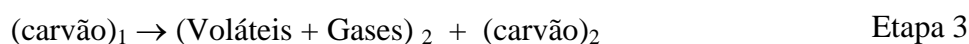
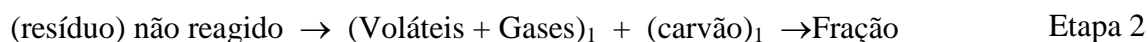
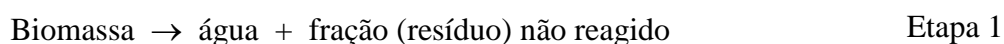
(fonte: DERMIBAS, 2004)

A celulose é um carboidrato homopolimérico linear, constituído de moléculas de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ) que é uma hexose, ou açúcar de seis átomos de carbono. As hemiceluloses são heteropolímeros lineares, de cadeia relativamente curta, constituída também de moléculas hexoses, além de pentose, ou açúcares de 5 átomos ( $C_5H_{10}O_6$ ;  $C_5H_8O_4$ ). Quanto à lignina, sua natureza é diversa, pois não se trata de um carboidrato polimérico, como celulose e as hemiceluloses, mas sim de um polímero tridimensional, constituído de moléculas de fenilpropano (DERMIBAS, 2004).

Embora diversos trabalhos a respeito da cinética da pirólise de celulose e biomassa já tenham sido realizados, assim como estudos sobre mecanismos de formação dos produtos pirolíticos, a pirólise de biomassa ainda não é completamente entendida (ALÉN *et al.*, 1996; AMENCHEN *et al.*, 2001). Parte do problema reside no fato que materiais lignocelulósicos, quando submetidos às condições de pirólise, comportam-se de forma muito aproximada a uma mistura dos seus principais componentes: celulose, lignina e hemicelulose.

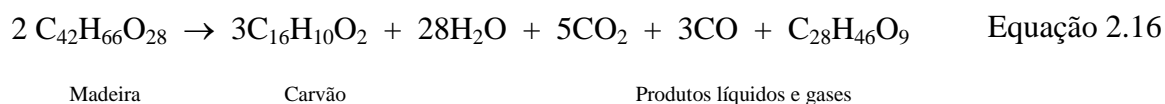
Cada um destes componentes participa de diferentes maneiras, gerando diferentes produtos, devido à natureza de sua composição química. A hemicelulose se decompõe primeiro a 200-260°C seguida da celulose a 240-350°C, e da lignina a 280-500°C. Alguns estudos demonstram que compostos formados pela degradação da hemicelulose podem afetar a degradação térmica da lignina e da celulose (ALÉN *et al.*, 1996). Portanto, é compreensível que a análise cinética do processo pirolítico de biomassa seja uma tarefa árdua. Contudo, diversos estudos utilizando o método de análise termogravimétrica (TG) foram realizados na estimativa do comportamento da biomassa diante da pirólise, quando submetida à variação nos seus parâmetros. Os dados encontrados na literatura são conflitantes, pois os resultados dependem das condições em que a biomassa se encontra e, principalmente, como a

experiência foi conduzida (condições experimentais), do equipamento utilizado, entre outros fatores (AMEN-CHEN *et al.*, 2001). Observa-se que a maneira de agrupar os fenômenos que ocorrem durante a pirólise difere de autor para autor. Contudo, alguns pesquisadores consideram a complexidade do processo, porém admitem a possibilidade de adotar um modelo simplificado de mecanismo de reações, caracterizado em três principais etapas (DEMIRBAS, 2004).



Na etapa inicial, há perda de umidade e alguns voláteis (etapa 1). A etapa secundária resulta no carvão primário (etapa 2). Consiste de uma fase rápida seguida de uma fase mais lenta, incluindo um rearranjo químico do carvão. Durante a terceira etapa, o carvão se decompõe em velocidade muito baixa e forma-se um resíduo sólido rico em carbono. Ocorre então a formação do carvão secundário (etapa 3).

Um dos grandes desafios dos pesquisadores é desvendar todas as reações que ocorrem no processo pirolítico, a fim de expressar o processo sob a forma de uma equação química. Deve-se a Klason (1975, *apud* OLIVEIRA *et al.*, 1984) esta primeira tentativa, apresentando uma equação que representaria os fenômenos que ocorrem com a pirólise de madeira, a 400°C :



Esta equação genérica (Equação 2.16) não contém todos os produtos obtidos na pirólise e, devido à agrupação dos condensáveis em um só composto, não permite a identificação da

quantidade de cada composto. Outros componentes do carvão, como teor de umidade, cinzas e matérias voláteis, também não são abordados pela equação.

Cálculos estequiométricos mostram que os teores de carbono e oxigênio na madeira são de 49,5 e 44%, respectivamente. Após a pirólise esses elementos participam no carvão em diferentes proporções, ou seja, o carbono com aproximadamente 82,1% e o oxigênio com 13,7% (CETEC, 1982 *apud* SILVA, 1993). Estas constatações podem ser estendidas para materiais lignocelulósicos, incluindo-se, portanto, a casca de arroz. De uma maneira geral observa-se que a reação de pirólise, expressa pela equação anterior, tem a vantagem de mostrar que o processo pirolítico consiste, basicamente, em concentrar carbono e expulsar oxigênio.

Retornando à seqüência pirolítica, estabelecida anteriormente (hemicelulose, celulose e lignina), pode-se dizer que, a uma dada elevação de temperatura, hemicelulose e celulose são mais completamente degradadas que a lignina, sendo esta última o componente fundamental na produção do carvão.

A celulose é o componente mais fácil de ser isolado, sendo, portanto, o mais estudado pelos investigadores. Sob atmosfera de nitrogênio a celulose produz cerca de 30% de carvão a 300°C. Esse rendimento, no entanto, decresce vigorosamente com o aumento da temperatura e a 600°C a degradação da celulose é quase completa deixando um resíduo em forma de carvão de somente 5% (SILVA, 1993).

A hemicelulose é o componente menos estável. O fornecimento de calor ao processo pirolítico produzirá brusca mudança no comportamento da hemicelulose, pelo menos no que se refere ao rendimento em carvão. Na temperatura de 500°C o rendimento em carvão é de apenas 10%.

A lignina é o componente mais estável. Em razão de sua estrutura complexa, o mecanismo da degradação térmica da lignina é pouco conhecido. O produto mais abundante da sua degradação é o carvão, mostrando a estreita relação entre a lignina e o rendimento do produto sólido (SILVA, 1993).

A Tabela 2.14 apresenta os resultados da análise estrutural de alguns resíduos agrícolas obtidos por pesquisadores.



Tabela 2.14: Análise estrutural de alguns resíduos agrícolas (% em base seca)

Resíduo	Hemicelulose	Celulose	Lignina
Caroço de azeitona	24,2	25,2	50,6
Espiga de milho	32,5	52,0	15,5
Resíduos de chá	23,3	33,2	43,5
Casca de arroz (17,1% de sílica)	29,3	34,4	19,2

(fonte: DERMIBAS, 2004)

### 2.5.2.2 Efeito das condições do processo sobre os produtos pirolíticos

As condições pirolíticas que são comumente discutidas na literatura, tais como temperatura, velocidade de aquecimento, tamanho de partícula, natureza química da biomassa e o tempo de residência dos voláteis na zona de reação, influenciam profundamente os rendimentos e a composição dos produtos pirolíticos gerados (BRIDGWATER, 2003; GUÉHENNEUX *et al.*, 2005; ONAY; KOCKAR, 2003).

Baixas temperaturas e baixas velocidades de aquecimento aumentam a produção de carvão. Gases são predominantemente produzidos nas temperaturas acima de 600°C e por longos tempos de residência, que promovem a sua formação pelo craqueamento do produto líquido. O rendimento dos produtos líquidos é otimizado nas temperaturas de aproximadamente 650°C, com alta taxa de aquecimento e pequeno tempo de residência.

Verifica-se então, a necessidade da fixação prévia das condições de operação com o intuito de obter diferentes produtos. Em outras palavras, deve-se adequar o processo, isto é, impor condições de trabalho quando se deseja obter melhor rendimento deste ou daquele produto. Neste particular, cabe salientar que a maioria dos trabalhos relaciona as condições do processo com o rendimento dos produtos pirolíticos, sendo carente a literatura de trabalhos que articulem a influência dos parâmetros de processo com a composição química dos produtos gerados. Isto é de grande importância na metodologia desta tese, pois determina a eficiência do carvão ativado produzido para ser utilizado como material reativo em barreiras reativas permeáveis.

A temperatura se apresenta como a variável fundamental do processo. Várias pesquisas foram realizadas com a finalidade de identificar a influência da temperatura final de pirólise, para uma determinada espécie vegetal, sobre os rendimentos em carvão, líquido e gás. Os dados existentes mostram que o comportamento do carvão, quando se aumenta a temperatura de pirólise, é de perder os voláteis, os quais irão enriquecer as fases líquida e gasosa. Embora o rendimento em carvão diminua com o aumento da temperatura, há uma sensível melhoria no teor de carbono fixo, indicativo de qualidade neste insumo (MARCILLA *et al.*, 2000; SILVA, 1993).

A composição química dos gases gerados depende da temperatura do processo. Com o aumento da temperatura há, em geral, um enriquecimento do gás, pois se observa um aumento dos gases combustíveis (hidrogênio e hidrocarbonetos) e diminuição do teor de CO<sub>2</sub>. É de se esperar um aumento no poder calorífico dos gases à medida que aumenta a temperatura.

Outro notável comprometimento é observado quando são comparados os rendimentos em carvão e líquidos em diferentes velocidades (ou taxas) de aquecimento. Vários estudos demonstram que é possível aumentar sensivelmente a recuperação de produtos líquidos aumentando-se a taxa de aquecimento (BRIDGWATER, 1999a, 1999b; DERMIBAS, 2005).

Outras variáveis do processo pirolítico, tais como o tempo de residência dos voláteis na câmara de reação e o tamanho da partícula de biomassa são igualmente importantes. Processos conduzidos à pressão reduzida, por exemplo, removem rapidamente os voláteis da zona de reação, diminuindo a geração do produto gasoso, evitando reações secundárias com a formação de moléculas menores.

O tamanho da partícula de biomassa afeta a velocidade de aquecimento. O fluxo de calor e a velocidade de aquecimento são maiores em partículas menores, conseqüentemente o rendimento de carvão é maior com o aumento do tamanho da partícula (DEMIRBAS, 2004, 2005).

Considerando os parâmetros estudados, sem dúvida, a natureza química da biomassa exerce papel fundamental na geração dos produtos pirolíticos. No caso dos materiais lignocelulósicos, a composição estrutural (teores de celulose, hemicelulose e lignina), bem como seu conteúdo de cinzas, resultarão em rendimentos e características diferenciados de

produtos pirolíticos. Resíduos com maiores teores de celulose, lignina e cinzas (sais minerais) resultarão em maiores rendimentos de carvão (produto sólido) (SILVA, 1993).

### 2.5.3 Processos pirolíticos rápidos

Pesquisas recentes, voltadas para as condições dos processos pirolíticos, têm apresentado o termo *fast pyrolysis* ou *flash pyrolysis*, isto é, pirólise rápida ou ultra-rápida (PUR). Trata-se de avançado processo no qual a biomassa é rapidamente aquecida, a temperaturas superiores a 400°C, na ausência de oxigênio. Diferentemente da pirólise convencional, consiste na utilização de dispositivos experimentais que permitem altas velocidades de aquecimento e curtos tempos de residência, visando incrementar a quebra das macromoléculas (BRIDGWATER, 2003; DERMIBAS, 2005). Esses estudos têm merecido muita atenção por parte dos pesquisadores nos últimos anos, uma vez que a pirólise rápida se apresenta como uma tecnologia adequada para converter resíduos lignocelulósicos de baixo ou nenhum valor econômico em produtos com maior valor agregado. Tais experiências permitem uma visão ampla dos desafios a serem enfrentados.

As principais características da pirólise rápida ou ultra-rápida são: taxas de aquecimento e transferência de calor extremamente elevadas; rigoroso controle da temperatura do processo; tempo de residência dos voláteis inferior a 2 segundos e rápido resfriamento dos voláteis. Alguns autores citam valores elevados da taxa de aquecimento, de 5.000°C/s ou até 1.000.000°C/s, no entanto os equipamentos atuais em operação não demonstram tal gradiente de temperatura (BTG, 2003; ENSYN, 2003).

De qualquer forma, a fronteira entre os processos *fast* (rápido) e *flash* (ultra-rápido) é bastante nebulosa, apresentando muitas vezes condições operacionais similares para classificações distintas. Parece mais pertinente focar a discussão nas condições operacionais dos sistemas existentes e sua escalabilidade, de uma forma articulada com os rendimentos dos produtos gerados.

A Tabela 2.15 apresenta, de forma resumida, um quadro das tecnologias correntes de pirólise.

Tabela 2.15: Principais processos pirolíticos e suas características

Processo pirolítico	Tempo de residência	Temperatura (K)	Velocidade de aquecimento	Produtos
Carbonização	Dias	675	Muito lento	Carvão
Convencional	5 – 30 min	875	Lento	Óleo, gás e carvão
Rápida	0,5 – 5s	925	Muito rápido	Bio-óleo
<i>Flash</i> – líquido	< 1s	< 925	Rápido	Bio-óleo
<i>Flash</i> – gás	< 1s	< 925	Rápido	Produtos químicos, gás
Hidro-pirólise	< 10s	< 775	Rápido	Bio-óleo
Metano-pirólise	< 10s	> 975	Rápido	Produtos químicos
Ultra-rápida	< 0,5s	1275	Muito rápido	Produtos químicos, gás

(fonte: DERMIBAS, 2004)

### 2.5.3.1 Fatores técnicos relevantes para os processos pirolíticos rápidos

Além das condições de processo já discutidas na Seção anterior, destacam-se alguns fatores considerados preponderantes para o desempenho de uma unidade pirolítica rápida, como os apresentados a seguir (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000; BRIDGWATER, 2003):

#### 2.5.3.1.1 *Secagem da biomassa*

A secagem da biomassa é um requisito de fundamental importância, a menos que a matéria-prima apresente naturalmente baixa umidade. O processo pirolítico gera naturalmente uma fração aquosa decorrente da decomposição termoquímica (água quimicamente ligada). A umidade presente na biomassa aumenta o teor desta fração que é de difícil remoção.

#### 2.5.3.1.2 *Tamanho de partícula*

O tamanho da partícula da biomassa deve ser suficientemente pequeno para satisfazer o rápido aquecimento requerido pela tecnologia. Esta exigência onera a aplicação, sendo favorecidos os equipamentos que suportam/utilizam partículas maiores.

### 2.5.3.1.3 Configuração do reator

O reator é o principal componente das unidades pirolíticas. Uma gama de configurações de reatores tem sido investigada. Isto demonstra considerável diversidade e inovação na busca de atingir os princípios básicos da pirólise rápida. Alguns aspectos operacionais vinculados ao projeto das unidades são relatados a seguir:

- i) método de aquecimento: observa-se, na maioria dos projetos em desenvolvimento, a preocupação em estabelecer processos que operem sem a necessidade de energéticos externos ao sistema, adotando a queima dos subprodutos como fonte térmica. Nestes casos, é instalado um combustor contíguo ao reator, o qual recebe a fração sólida (carvão) e ar externo. Em algumas variantes, um meio auxiliar, como areia, também passa pelo combustor, de modo a otimizar a troca térmica. Frequentemente, é necessária a queima parcial da própria biomassa para atender à demanda por energia. Em sistemas voltados para a obtenção de produtos com maior valor agregado, a biomassa é preservada para a conversão, ficando o aquecimento a cargo de energéticos externos, normalmente o gás natural;
- ii) transferência de calor: para que o aquecimento das partículas de biomassa seja suficientemente rápido, a taxa de transferência de calor deve ser necessariamente alta. Isto se caracteriza como um princípio básico do processo pirolítico, que precisa alcançar um alto fluxo de calor combinado com as taxas de aquecimento e com as reações endotérmicas e exotérmicas resultantes da pirólise. Cada forma de transferência de calor impõe certas limitações na operação do reator, aumentando, desta forma, sua complexidade. Nas concepções existentes de reatores, o aquecimento é feito por interface gás-sólido ou sólido-sólido, sendo este último o mais comumente utilizado. De fato todas as formas de transferência de calor ocorrem na pirólise rápida (condução, convecção e radiação). A configuração do reator é que vai determinar a forma de transferência de calor dominante, ou até mesmo a utilização equilibrada das formas (BRIDGWATER, 1999b). Verifica-se, no entanto, nos modelos de

reatores existentes, uma predominância das formas de condução e convecção, sendo pouco explorada a transferência de calor por radiação. Analisando o grande número de reatores, com as mais diferentes concepções, observa-se que a maioria satisfaz as principais exigências do processo pirolítico rápido. Contudo, o projeto ótimo ainda não foi definido;

- iii) temperatura de reação: é importante que se faça a diferença entre temperatura de reação e temperatura do reator. A temperatura de operação do reator tem que ser suficientemente alta para garantir que a pirólise (reação termoquímica) seja eficiente (BRIDGWATER, 1999b). Na verdade a temperatura do reator é um parâmetro que deve ser estabelecido no processo, enquanto que a temperatura reacional é um parâmetro que precisa ser controlado e monitorado, pois ela depende das reações ocorridas durante a pirólise e da taxa de transferência de calor, a qual está relacionada com a configuração do próprio reator;
- iv) tempo de residência: o efeito do tempo de residência dos vapores no rendimento da fração líquida é bem compreendido, mesmo que a interação entre temperatura e tempo de residência não seja tão bem entendido. Acredita-se que, em temperaturas inferiores a 400°C, ocorram reações secundárias de condensação que fazem com que a média do peso molecular dos produtos líquidos diminua (BRIDGWATER, 1999b). Boroson *et al.*, (1989, *apud* BRIDGWATER, 1999b) demonstraram que a média do peso molecular diminui com o grau de reações secundárias e com o aumento do tempo de residência e a temperatura. Já um longo tempo de residência dos vapores, associado a temperaturas muito altas, provoca o craqueamento secundário dos produtos primários, reduzindo o rendimento de produtos específicos e do bio-óleo (BRIDGWATER, 1999b; SILVA, 1993). Quimicamente, isto significa que se deve fazer o resfriamento do processo num determinado ponto, no qual haja um equilíbrio entre tempo e temperatura, para maximizar o rendimento. No entanto, isto não define as propriedades físicas e químicas dos produtos, que são afetadas por diferentes fatores. A melhor forma de conhecê-las é

testando os produtos em aplicações específicas, como seguido na metodologia adotada nesta tese;

- v) separação do produto sólido: a fração sólida deve ser recolhida separadamente da fração líquida. Muitas vezes ocorre que algumas frações finas do carvão são carregadas pelos vapores e são recolhidas com o bio-óleo. Desta forma, a separação das frações deve ocorrer antes que os vapores sejam coletados e isto depende basicamente da configuração do reator (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000);
- vi) sistema de condensação dos voláteis e recolhimento: a condensação fracionada e a condensação por contato direto são as formas correntes para o recolhimento da fração líquida. Cuidados especiais devem ser tomados no projeto da unidade, visando evitar a obstrução do sistema devido à condensação de frações pesadas.

#### 2.5.4 Reatores pirolíticos rápidos

A grande dificuldade na conversão termoquímica de biomassa é resultante, via de regra, da baixa condutividade térmica do material a ser pirolisado. Vários pesquisadores apresentam diferentes concepções de reatores pirolíticos, demonstrando as dificuldades na transferência de calor, o que resulta em baixa eficiência na conversão da biomassa (SCOTT *et al.*, 1999; ROY, 1993; ROY *et al.*, 1999).

Diversas configurações de reatores pirolíticos têm sido propostas, variando desde (i) o reator *vortex* desenvolvido por pesquisadores no Energy Research Institute (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE, 1996), (ii) o reator de cone rotativo desenvolvido pela Universidade de Twente e a BTG -Biomass Technology Group (BTG, 1997), (iii) o reator de leito fluido circulante, desenvolvido pela Universidade de Western Ontario e da Ensyn Technologies Inc. (ENSYN, 1999) e (iv) o reator de fluxo dirigido (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION, 1985, 1990). Em todas as configurações, é comum a preocupação em obter um rápido aquecimento da biomassa com a menor potência instalada possível.

Os reatores podem ser divididos em grupos de acordo com o método de aquecimento ou pela concepção construtiva. É comum observar-se reatores de concepção mista, como o de cone rotativo que combina as características de um reator de contato com as características de um leito fluidizado circulante. A seguir apresentam-se os reatores pirolíticos rápidos, tais como: reator de leito fluidizado; reator de leito circulante; reator do tipo ciclone; reator de fluxo dirigido e reatores a vácuo.

#### 2.5.4.1 Reator de leito fluidizado

A tecnologia do reator de leito fluidizado tem sido aplicada e estudada por diversos pesquisadores, tais como, Scott (1988), Steven *et al.* (1999), Piskorz *et al.* (1998, *apud* RTI, 1998).

Embora o leito fluidizado permita altas taxas de aquecimento, decorrentes do contato sólido-sólido, além de controle a temperaturas elevadas, a tecnologia apresenta limitações na sua escalabilidade. O emprego de leito fluido de maior profundidade, condição básica para o incremento de sua capacidade, acarreta na elevação do tempo médio de residência dos voláteis, superior ao adequado para otimização dos rendimentos da fração líquida ou mesmo para obtenção de certos insumos químicos, conduzindo o processo para a produção preponderante de frações gasosas. Estas características, aliadas à sua simplicidade conceitual, o tornam extremamente atraente para a gaseificação de biomassa.

Contudo, as características operacionais deste reator seduzem pesquisadores no mundo todo, registrando-se alguns avanços importantes nesta concepção, como a unidade instalada nas dependências da refinaria de Fortum Porvoo em maio de 2002, na Finlândia, com capacidade para processamento de 2 metros cúbicos de cavacos por hora (aprox. 500 kg), produzindo 300 litros por hora de bio-óleo. Esta planta foi resultado de um desenvolvimento conjunto do VTT (Centro de Pesquisas Tecnológicas da Finlândia), da Fortum Energi A/S e da Vapo Oy (VTT, 2003). A Figura 2.12 apresenta um desenho esquemático do reator de leito fluidizado.



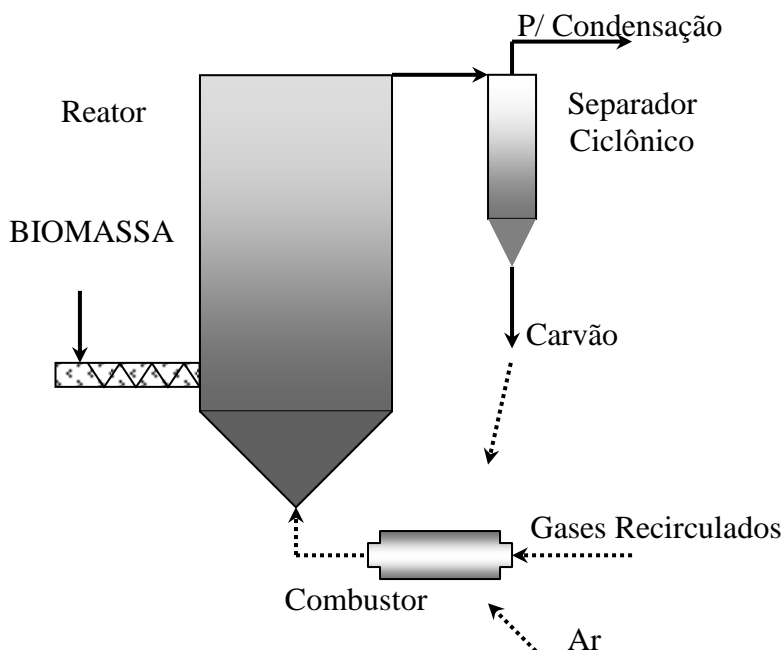


Figura 2.12: Reator de leito fluidizado (PYNE, 2006)

#### 2.5.4.2 Reator de fluxo dirigido

A pirólise de biomassa com reator de fluxo dirigido tem sido investigada no Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA. Este reator consiste num tubo vertical com injeção estequiométrica de propano e ar na sua base e posterior combustão. O fluxo ascendente de gases aquecidos é misturado com a biomassa de reduzida granulometria, promovendo a pirólise (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION, 1985, 1990).

O aquecimento através da interface gás-sólido conduz a gradientes térmicos inferiores aos reatores de leito, porém a inexistência de uma fase inerte adicional apresenta-se como um fator de simplificação de sua escalabilidade. O controle da temperatura de reação, da ordem de 450 – 500°C, previne reações secundárias, conduzindo a um elevado rendimento de produtos líquidos. Na saída do reator, um separador ciclônico retém a fração sólida, enquanto os vapores seguem para o aparato de recolhimento.

A necessidade de adição de grande quantidade de gás inerte para o arraste da biomassa apresenta-se como uma desvantagem desta concepção. A Figura 2.13 apresenta o esquema deste reator.

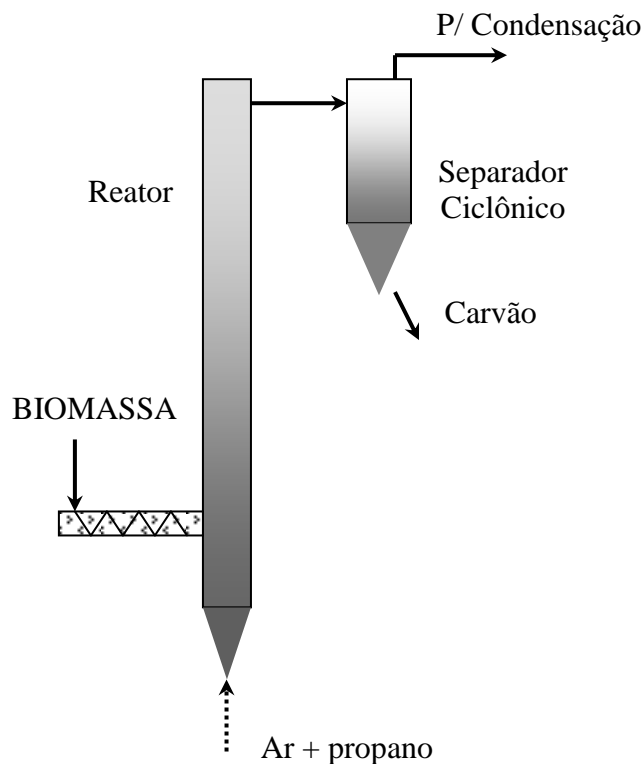


Figura 2.13: Reator de fluxo dirigido (BRIDGWATER, 1999a)

Uma variante deste conceito, comercializado com o nome BioTherm™ pela empresa Dynamotive Corp., contorna a necessidade de adição de gás de arraste através da recirculação dos não-condensáveis oriundos do próprio processo pirolítico, estabelecendo o que os seus inventores denominam de "leito fluidizado borbulhante profundo" (SCOTT *et al.*, 1999). Um aspecto interessante é o seu elevado rendimento energético, já que 75% do calor necessário para as reações de craqueamento é proveniente da queima direta dos gases gerados. Os rendimentos típicos deste equipamento, operando com resíduos de serrarias, ficam entre 60 a 75% de bio-óleo, 15 a 25% de carvão e 10 a 20% de gases (percentuais em massa seca) (SCOTT, 1988). Uma restrição ao emprego deste conceito de reator é a necessidade de uma granulometria estritamente controlada de biomassa, entre 1,0 e 2,0 mm. Esta tecnologia encontra-se em estágio pré-comercial, contando com uma planta-piloto com capacidade para processar 10 t/dia de matéria seca.

#### 2.5.4.3 Reator de leito fluido circulante

O reator de leito fluido circulante, também conhecido como reator de transporte, apresenta uma concepção que busca reunir as vantagens do leito fluidizado (alta taxa de transferência de calor) com a do fluxo dirigido (baixo tempo de retenção dos voláteis).

Consiste na utilização de um meio inerte para transferência de calor, normalmente areia, mantido em circulação por uma forte corrente gasosa para o arraste. O contato, altamente abrasivo, entre as partículas de biomassa e o meio inerte oferece condições excelentes para o processamento pirolítico, uma vez que permite a imediata remoção da camada externa da partícula de biomassa, expondo o núcleo para a continuidade da reação.

Segundo Scott *et al.* (1999) a abrasividade do meio leva à formação de quantidade significativa de partículas finas de carvão (*char*), que por sua vez são arrastadas, agregando-se ao bio-óleo. Adicionalmente, é questionada a taxa da transferência de calor, pois a circulação do leito repercute em fase diluída, levando a transferência de calor a processar-se preponderantemente na interface gás-sólido.

Observa-se, ainda, que o estabelecimento de um fluxo contínuo de material sólido – areia, sílica ou qualquer outro meio inerte – por apresentar características fortemente abrasivas, demandaria cuidados especiais na construção e operação do equipamento.

A patente americana US 5961786 descreve um reator de leito fluido circulante ascendente, tecnologia comercializada pela empresa Ensyn Renewables Inc. com o nome comercial RTP – Rapid Thermal Process™. O tempo de permanência da biomassa na zona de reação é de 0,03 a 2,0s, apresentando rendimentos médios na ordem de 75% de bio-óleo, 13% de carvão e 12% de gases. Um reator com estas características está instalado nas dependências da Red Arrow Food Products Company Ltd. (Wisconsin – USA), com capacidade de processamento de 70 toneladas de biomassa por dia (ENSYN, 1999). A Figura 2.14 apresenta um desenho esquemático deste tipo de reator.

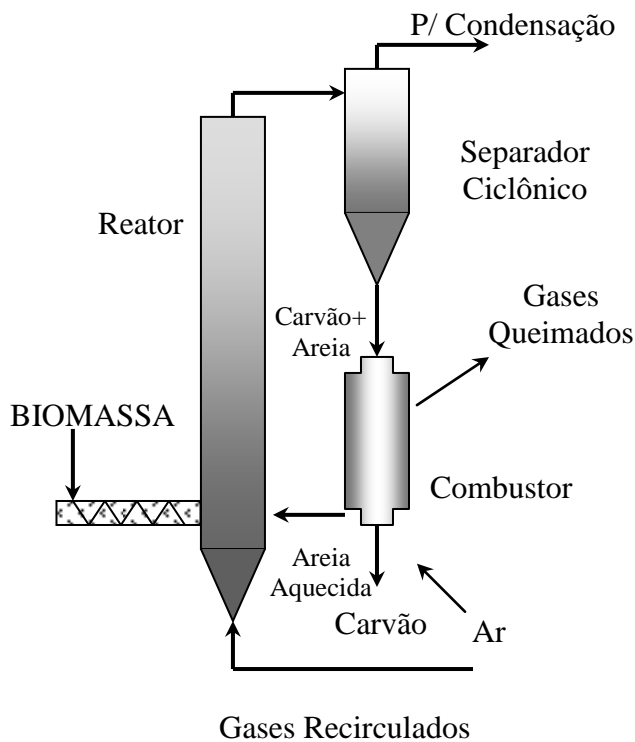


Figura 2.14: Reator de leito fluido circulante (PYNE, 2006)

Uma variante desta concepção – reator de leito fluidizado circulante - é apresentado na patente americana US 6274095 e internacional WO 97/06886 (BTG, 1997). Desenvolvido inicialmente pela Universidade de Twente, apresenta a concepção do reator de cone rotativo, onde o movimento giratório do cone estabelece um campo de forças inerciais, o qual promove o deslocamento do leito desde a base do cone até a sua extremidade superior, de onde retorna por ação da gravidade para o recipiente na base do cone. Estas características operacionais minimizam as restrições quanto ao tempo de residência médio dos voláteis na zona de decomposição, porém acresce o custo operacional devido aos seus componentes móveis em elevada temperatura.

Vários grupos industriais e de pesquisa estão desenvolvendo este conceito. A unidade de maior porte em operação, com capacidade de processamento de 250 kg/h, foi montada em Oldbury, Inglaterra, em um trabalho conjunto das empresas Wellmam Process Engineering, Biomass Technology Group, KARA Energy Systems, Ormrod Diesels e Aston University (BTG, 2003).

Contudo, seu princípio de funcionamento, apoiado na geometria cônica em revolução, apresenta-se como um fator complicador para sua escalabilidade. A Figura 2.15 apresenta um esquema do reator de cone rotativo.

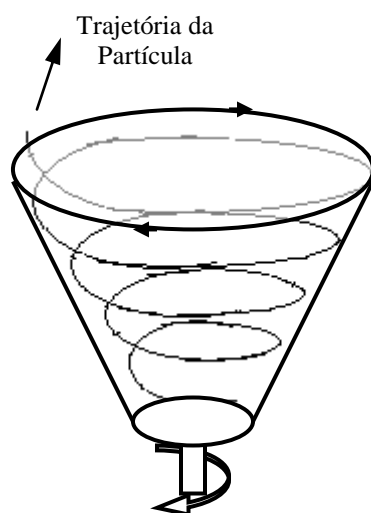


Figura 2.15: Reator de cone rotativo (BRIDGWATER, 1999b)

#### 2.5.4.4 Reator do tipo ciclone

O reator do tipo ciclone, também conhecido como *vortex*, consiste em um equipamento tubular, onde as partículas de biomassa são transportadas por um fluxo tangencial de nitrogênio com velocidade de 400m/s. A aceleração centrífuga decorrente promove o contato íntimo das partículas de biomassa com a parede aquecida do reator, permitindo o estabelecimento de elevado gradiente térmico (interface sólido-sólido). O tempo de residência dos voláteis no interior do reator é da ordem de centésimos de segundo, enquanto as partículas de biomassa são recirculadas inúmeras vezes, até que a redução de sua densidade permita que sejam extraídas juntamente com os vapores. De acordo com Scott *et al.* (1999), a recirculação das partículas já degradadas (*char*), favorece o arraste de sólidos no bio-óleo. A patente americana US 5.504.259 apresenta a aplicação deste tipo de reator (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE, 1996).

Em escala reduzida, esta concepção atende à maioria das condições necessárias a uma rápida conversão pirolítica. Entretanto, a manutenção de um fluxo tangencial para diâmetros

elevados, vinculada à necessidade de maior superfície de contato para troca térmica, é uma limitação para a sua escalabilidade. A Figura 2.16 apresenta o esquema do referido reator.

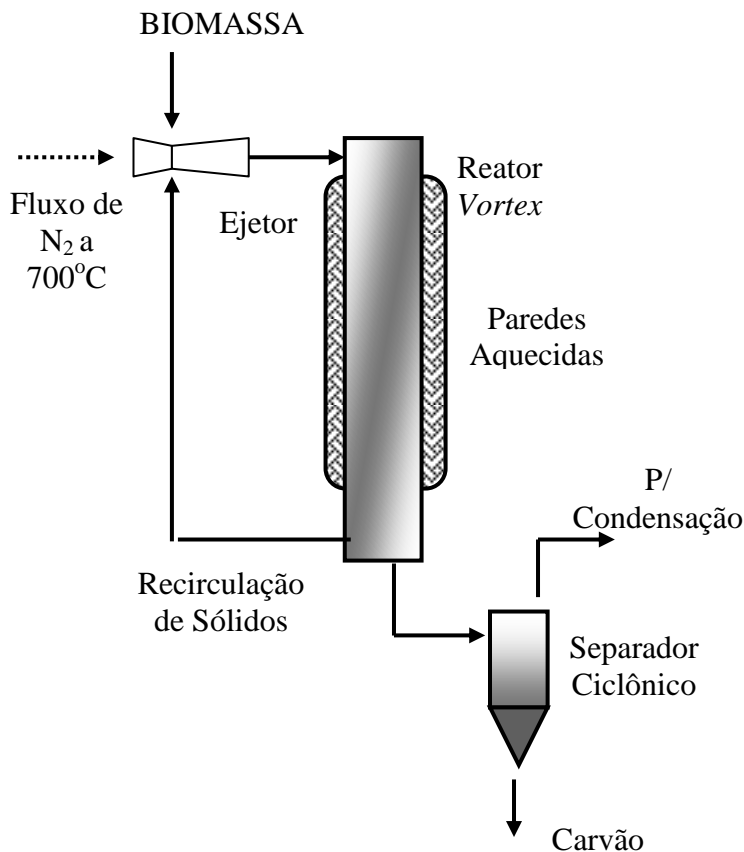


Figura 2.16: Reator *vortex* (BRIDGWATER, 2003)

#### 2.5.4.5 Reator a vácuo

A pirólise a vácuo é um tipo especial de pirólise rápida. O processo a vácuo, ou a pressão reduzida (1 a 15 kPa), difere-se dos demais já citados basicamente por possibilitar o estabelecimento de tempos de residência diversos para os voláteis e para as partículas de biomassa. Desta forma, a rápida remoção dos voláteis da zona de reação reduz a possibilidade de reações secundárias, assegurando altos rendimentos de bio-óleo. Esta característica desvincula, ao menos parcialmente, os maiores rendimentos de fração líquida da necessidade de estabelecer elevadas taxas de aquecimento. De acordo com Scott (1999), esta tecnologia apresenta baixas taxas de transferências de calor e de massa requerendo equipamentos de porte mais elevado.

A tecnologia de pirólise a vácuo tem sido estudada por Roy (1993), Roy *et al.* (1999), Yousefi (2000), Darmstadt *et al.* (2001) e Murwanashyaka *et al.* (2001). Em seus trabalhos, foi desenvolvido o "reator de leito horizontal móvel", descrito na patente americana 6.042.696 (PYROVAC TECHNOLOGIES INC., 2000). Trata-se de um equipamento de geometria tubular horizontal, onde um leito de sais fundidos é o responsável pelo aquecimento da biomassa. O material em reação é deslocado através do leito com o auxílio de arrastadores mecânicos, estabelecendo um fluxo contínuo de biomassa. Estas características contornam as restrições quanto à transferência de calor. Adicionalmente, a inexistência de elevados fluxos de massa na zona de reação torna dispensável o emprego de ciclones ou separadores de fase sólida (carvão).

Esta tecnologia, patenteadada pela Pyrovac Technologies Inc., está sendo comercializada pelo nome Pyrocycling™ (PYROVAC TECHNOLOGIES INC., 2000). Além de uma unidade piloto com capacidade de processamento de 150kg/h, instalada nas dependências do Centre de Recherche Industrielle du Québec, conta com uma unidade em operação de 3,5t/h em Québec no Canadá. A Figura 2.17 apresenta o desenho esquemático do reator a vácuo de leito horizontal.

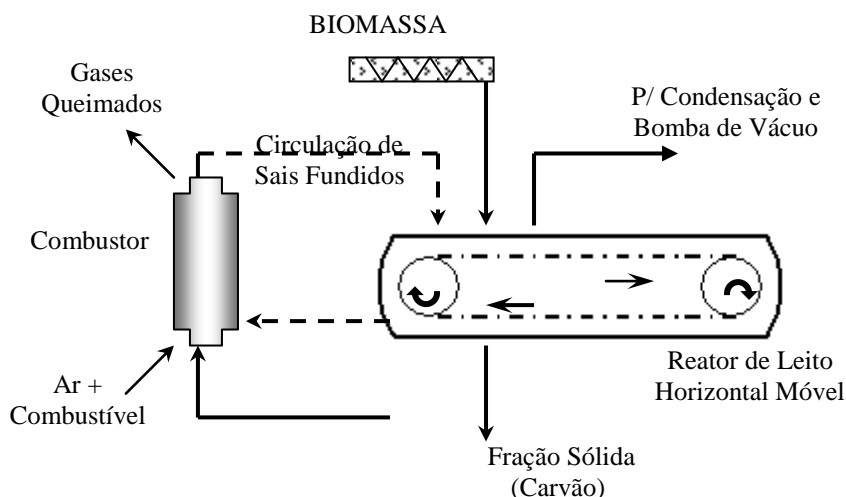


Figura 2.17: Reator a vácuo (PYROVAC TECHNOLOGIES INC., 2000)

## 2.6 CARVÃO ATIVADO

### 2.6.1 Introdução

Carvão ativado é conhecido como um material poroso de elevada área superficial específica, representando um dos grupos de adsorventes mais importantes do ponto de vista industrial. Este tipo de material possui atraentes propriedades de adsorção, que têm sido utilizadas para purificação e eliminação de componentes tóxicos em fases líquidas e gasosas, além do emprego em reações de catálise. Devido à degradação progressiva do meio ambiente, é esperado que o carvão ativado passe a desempenhar um importante papel na redução de poluentes (HAYASHI *et al.*, 2002a; ISMADJI *et al.*, 2005).

Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de uma série de materiais lignocelulósicos, como: carvão, madeira, cascas, caroços, etc. Apresentam uma estrutura complexa com diferentes tamanhos de poros, uma variedade de grupos funcionais na superfície, impurezas e irregularidades. Sua estrutura é constituída por átomos de carbono, ordenados em camadas hexagonais paralelas, intensivamente vinculados por ligações tetraédricas. Vários heteroátomos são encontrados na matriz de carbono, incluindo oxigênio, nitrogênio e outros; átomos sozinhos ou em grupos funcionais também são encontrados, como carbonilas, carboxilas, fenóis, etc. Suas propriedades de adsorção são determinadas não somente por sua área superficial total, mas, também, por sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície do material. Dois métodos são normalmente aplicáveis na sua fabricação: (i) métodos físicos, que envolvem o aquecimento do material em atmosfera inerte (pirólise) a elevadas temperaturas e subsequente ativação com corrente de gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc.), e (ii) métodos químicos, em duas etapas, que consistem em impregnar o material com reagentes ativantes e submetê-lo ao aquecimento em atmosfera inerte (pirólise). Recentes estudos têm sido realizados, especialmente considerando os processos de ativação química. Reagentes tais como:  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vem sendo investigados na busca do melhor desempenho do produto final (EL-HENDAWY, 2005; GUO *et al.*, 2002; HAYASHI *et al.*, 2002a 2002b; ISMADJI *et al.*, 2005; MOHANTY *et al.*, 2005b).

Essas pesquisas evidenciam a busca de adsorventes com características específicas que, aliadas à avaliação e às características do meio onde o adsorvente será aplicado, resultam na eficiência de resultados. É importante destacar que, diante de uma aplicação específica de um determinado carvão ativado, devem ser consideradas as características físico-químicas do



mesmo e também as características do adsorbato (natureza química e pH, por exemplo). Este requisito é válido também para as aplicações geoambientais, constituindo-se em um dos aspectos fundamentais da metodologia desta tese, descrita no Capítulo 3.

### 2.6.2 Aspectos gerais do fenômeno de adsorção

Quando uma superfície sólida encontra-se em contato com uma fase gasosa ou vapor, ocorre acúmulo de moléculas gasosas na interface sólido-gás. Esse fenômeno é denominado adsorção. O sólido é, geralmente, chamado de adsorvente e o gás, ou vapor, de adsorbato (RABOCKAI, 1979; SHAW, 1975). O mesmo pode ocorrer substituindo a fase gasosa por uma fase líquida, quando, então, o adsorbato será o líquido.

Deve-se distinguir adsorção – que é um fenômeno de superfície e, como tal, envolve interações entre as moléculas do adsorbato e o adsorvente – de absorção – que consiste na penetração de um componente no interior do outro (RABOCKAI, 1979). É possível que ocorram, simultaneamente, uma adsorção e uma absorção uniforme no interior do sólido. Como dificilmente é possível distinguir experimentalmente adsorção de absorção, o termo genérico sorção é comumente empregado para descrever o fenômeno genérico de admissão de gases em sólidos (SHAW, 1975).

Qualquer sólido pode adsorver uma certa quantidade de gás ou líquido. A intensidade ou o grau dessa adsorção no equilíbrio depende da temperatura, da pressão do gás (ou concentração do adsorbato) e da área da superfície efetiva do sólido. A descrição fenomenológica da adsorção na interface sólido-gás é feita em termos de equações empíricas do tipo  $v = f(P, T)$ , onde  $v$  é a quantidade adsorvida,  $P$  é a pressão e  $T$  é a temperatura. Os adsorventes mais notáveis são, portanto, sólidos altamente porosos, tais como carvão ativado e sílica-gel (que apresentam grandes áreas internas – até cerca de  $1000\text{m}^2/\text{g}$ ), e pós finamente divididos (NETZ; ORTEGA, 2002; RABOCKAI, 1979; SHAW, 1975).

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. No entanto, em certas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (BISHOP, 2000; CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

Na adsorção física (também chamada fisissorção ou adsorção de van der Waals), há uma interação de van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo)

entre o adsorbato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, mas fracas. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio (ATKINS, 1999; NETZ; ORTEGA, 2002; VILAR, 2007). A vantagem de adsorção física é a reversibilidade do processo; pode-se dessorver o adsorbato contaminante diminuindo a pressão, sem alterar a composição química (SPINOSA; VESILIND, 2001).

Na adsorção química (também chamada quimissorção), as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (normalmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção é elevada, da ordem de grandeza de entalpias envolvidas em reações químicas. A adsorção não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente (ATKINS, 1999; CASTELAN, 1983; NETZ; ORTEGA, 2002).

A Tabela 2.16 apresenta as principais diferenças existentes entre a adsorção física e adsorção química.

Tabela 2.16: Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Calor de adsorção = 2 – 6 kcal mol <sup>-1</sup>	Calor de adsorção = 10 – 200 kcal mol <sup>-1</sup>
Adsorção genérica	Reação específica e seletiva
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida somente é removida por aplicação de vácuo à temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamadas	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente a baixas temperaturas	Acontece também a altas temperaturas
Adsorvente pouco afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

(fonte: COUTINHO *et al.*, 2001 *apud* VILAR, 2007)

Na adsorção química em geral, tem-se a formação de monocamada e o processo de adsorção pode ser descrito pela isoterma do tipo Langmuir. Nesse caso, à medida que a concentração

do adsorbato aumenta, sua concentração na superfície do adsorvente tende para um valor constante. Neste ponto diz-se que houve a saturação dos sítios de adsorção química

As interações eletrostáticas, aqui entendidas como adsorção química, são causadas pela atração elétrica entre o adsorbato e a superfície. É de particular importância para materiais iônicos como metais e seus sais (BISHOP, 2000).

A compreensão destes mecanismos de adsorção é importante para o entendimento das interações possíveis entre adsorvente e adsorbato. Em ensaios realizados com carvão ativado de casca de arroz e corante orgânico, Malik (2003) observou a ocorrência simultânea de dois tipos de interações: a eletrostática, vinculada à carga superficial do carvão ativado, e a adsorção química. Em pH baixo ( $< 3$ ), houve a predominância de forças eletrostáticas, em função da natureza aniônica do corante. Em condições alcalinas, as forças eletrostáticas seriam de repulsão, em função do excesso de  $\text{OH}^-$ , porém o fenômeno de adsorção foi constatado, sugerindo a ocorrência da adsorção química, como interação predominante.

Salienta-se a relevância da adsorção eletrostática no contexto desta tese, uma vez que se trata do fenômeno preponderante no caso da adsorção de contaminantes metálicos na superfície do carvão ativado. Contudo, isto não significa a ausência das demais formas de interação.

### 2.6.3 Definições e propriedades físico-químicas dos carvões ativados

Carvão ativado (ou ativo) é o termo genérico usado para descrever uma família de adsorventes com uma área superficial elevada e estrutura porosa complexa resultante de processo de ativação física ou química (YALÇIN; SEVINÇ, 2000). O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à sua elevada área superficial específica, à sua habilidade de adsorver uma ampla variedade de componentes e por apresentar custo muito menor em relação a outros adsorventes (BISHOP, 2000).

Atualmente carvão mineral, resíduos agrícolas e agroindustriais lignocelulósicos são as principais fontes para a produção comercial de carvões ativados. Resíduos lignocelulósicos têm-se mostrado como sendo a melhor opção. Muitas pesquisas têm sido realizadas abordando a preparação de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas (KADIRVELU *et al.*, 2003; RAJESHWARISIVARAJ *et al.*, 2001) tais como, casca de nozes (BANSODE *et al.* 2003; FERRAZ; MONTEIRO, 2000; MOHANTY *et al.*, 2005b), casca de grão de café

(BAQUERO *et al.*, 2003), caroço de algodão (KADIRVELU; NAMASIVAYAM, 2003), casca de arroz (GUO *et al.*, 2002; KENNEDY *et al.*, 2005), milho (DEMIRBAS, 2004; EL-HENDAWY, 2005), e outros resíduos industriais, como serragem de madeira (CAO *et al.*, 2002; ISMADJI *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2008) e rejeitos de café (BRUM *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2008).

Alguns destes trabalhos vêm demonstrando o desempenho satisfatório de carvões ativados, oriundos de resíduos, na remoção de componentes orgânicos e inorgânicos, mesmo aqueles de menor área superficial. Na realidade a capacidade de adsorção do carvão ativado é determinada, não somente por sua área superficial total, mas, também, por sua estrutura interna porosa e pela presença de grupos funcionais na superfície dos poros. A dimensão dos poros do carvão determina a sua capacidade de adsorção, sua estrutura química influencia a interação com adsorbatos polares e apolares e seus sítios ativos determinam o tipo de reações químicas com outras moléculas (BANSAL *et al.*, 1988 *apud* AHMEDNA *et al.*, 2000a, 2000b; GUO *et al.*, 2002). Por exemplo, carvões ativados com poros pequenos não irão adsorver moléculas de adsorbato grandes e carvões com poros grandes podem não ser capazes de reter moléculas de adsorbato pequenas (AHMEDNA *et al.*, 2000 a, 2000b).

A carga elétrica dos grupos de superfície pode, também, acentuar ou prejudicar a adsorção das “moléculas alvo” na superfície do carvão ativado. Se o adsorbato possui a mesma carga eletrostática da superfície do carvão ativado, ocorrerá a repulsão das moléculas, inibindo, então, o processo de adsorção. Por outro lado, a adsorção destas moléculas será acentuada se elas possuírem carga oposta à da superfície do carvão ativado. Portanto, o comportamento de adsorção do carvão ativado não pode ser interpretado apenas com base na área da superfície. Como resultado, um carvão efetivo deve ter uma área superficial grande, com tamanho de poro próprio para reter as espécies alvo e com carga de superfície oposta à do adsorbato (AHMEDNA *et al.*, 2000a, 2000b).

As propriedades de um carvão ativado são influenciadas grandemente pela matéria-prima usada e pelas condições de ativação. Portanto, dependendo destes fatores, os carvões podem ter propriedades adsorptivas diferentes e servir para utilidades específicas (HAYASHI *et al.*, 2002a ; SANTANA; ASSUMPÇÃO, 1980).

Os carvões ativados comerciais têm uma área superficial interna de 500 até 1500m<sup>2</sup>/g. Em função do tamanho da partícula, dividem-se em dois grupos: carvão ativo pulverizado

(adotado para purificação de líquidos) cujo tamanho de partícula varia de 1-150  $\mu\text{m}$  e carvão ativo granular (empregado na adsorção de gases e de vapores), onde a variação do tamanho de partícula está em torno de 0,5-4 mm (GUO *et al.*, 2002; SHREVE; BRINK JR., 1997).

O carvão ativado, em pó ou pulverizado, normalmente é utilizado em processos de purificação de líquidos por batelada. Durante estes processos, o carvão é completamente misturado com o líquido e, então, é removido após sua sedimentação e/ou filtração, quando já adsorveu suficientemente as espécies indesejáveis.

Outra classificação para carvões ativados é sugerida por Babel e Kurniawan (2003). Em função do tamanho e forma da partícula, os carvões podem ser classificados em quatro tipos: pó (PAC), granular (GAC), fibroso (ACF) e têxtil (ACC). Segundo os autores, devido às diferentes fontes de matérias-primas, à extensão da ativação química, e às características físico-químicas, cada tipo de carvão ativado tem suas aplicações específicas, bem como suas inerentes vantagens e desvantagens relacionadas ao tratamento em questão.

Um fator importante no estudo de materiais para carvões ativados é a geração de poros, em que muitas vezes a partir daí, determina-se sua aplicação. A formação de poros na superfície do carvão aumenta a área superficial, obtendo-se uma elevada área específica, o que facilitaria um contato maior entre o carvão e o material a ser adsorvido. Isso traz um aumento no poder de adsorção por permitir que se manifeste a ação capilar (SANTANA; ASSUMPÇÃO, 1980; YALÇIN; SEVINÇ, 2000). Com um processo de produção adequado de carvão ativado, um número enorme destes poros é formado, portanto, a área total das paredes (superfície interna) é tão grande quanto a área externa, tornando sua superfície geométrica insignificante se comparada com a superfície interna (PONEC, 1974).

A distribuição do tamanho dos poros de um carvão ativado é uma maneira útil de compreender as características do desempenho do material. Os poros no carvão ativado são classificados em três grupos: microporos, mesoporos e macroporos (HU *et al.*, 2003; IUPAC, 1982; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995; PONEC, 1974; STOECKLI *et al.*, 2002). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define a distribuição de tamanho dos poros como:

- i) Microporos: diâmetro inferior a 2nm

ii) Mesoporos: diâmetro entre 2 e 50nm

iii) Macroporos: diâmetro superior a 50nm

Tipos convencionais de carvão ativado têm, geralmente, o que é denominada uma estrutura tridispersa – ou seja, apresenta, simultaneamente, micro, meso e macroporos. As moléculas de adsorbato podem penetrar instantaneamente nos poros de dimensões pequenas localizados no interior de partículas, devido à presença de poros grandes. Uma vez que o raio dos microporos em tipos convencionais de carvão ativado é, aproximadamente, de  $8 \text{ \AA}$  ( $8 \times 10^{-10} \text{ m}$ ) e sua acessibilidade não é limitada essencialmente por obstáculos estéricos (como, por exemplo, entradas de passagem estreita), as propriedades de adsorção de tipos convencionais de carvão ativado praticamente não demonstram seletividade às moléculas de adsorbato de tipos diferentes (PONEC, 1974, STOECKLI *et al.*, 2002).

Carvões obtidos de casca de coco, por exemplo, apresentam, entre suas características, alta densidade. O carvão ativado produzido a partir deste material apresenta excelente distribuição de poros e grande densidade aparente (MATTSON; MARK, 1971). A densidade na maioria dos carvões ativados também pode indicar seu comportamento em filtros e a uniformidade do mesmo. A densidade na maioria das vezes está relacionada ao tamanho de partícula. Carvões ativados com elevada densidade não precisam ser regenerados com a mesma frequência que outros porque possuem maior poder de adsorção por unidade de volume (NG *et al.*, 2002).

Para que se entendam os efeitos das propriedades do material deve-se levar em conta sua estrutura molecular (GUO *et al.*, 2002; MATTSON; MARK, 1971). A celulose, por exemplo, apresenta em sua estrutura uma fase inorgânica que, dependendo das condições do processo, gera uma porção indesejável de substâncias que permanecem no produto final (carvão). Os átomos superficiais ficam arranjados em certas configurações as quais determinam por consequência, afinidades específicas. A ação capilar se manifesta por meio de forças que agem intersuperficialmente. Assim, uma substância qualquer pode ficar retida no capilar de outro material. Os centros ativos correspondem possivelmente a arranjos geométricos específicos dos átomos na superfície, sendo os mesmos definidos como a soma das forças que permitirão que uma molécula adsorvida fique retida ao carvão ativado (SANTANA; ASSUMPCÃO, 1980).

O aumento da área superficial de carvões ativados é resultante da ação de agentes oxidantes, vapores, ar ou dióxido de carbono a elevadas temperaturas. Os gases oxidados atacam

facilmente porções oxidáveis do carvão, resultando o desenvolvimento da estrutura de poros e extensa superfície interna.

Outro fator a ser considerado é o grau de aquecimento do processo que determina o desenvolvimento da elevada área superficial, bem como da capacidade de adsorção. É razoável esperar que materiais que apresentam uma variação de elementos químicos e composição molecular tenham diferentes rendimentos, gerando carvões ativados com características diferentes. Tipos de composição também podem ser resultados de uma decomposição incompleta do material (MATTSON; MARK, 1971).

Segundo Hayashi *et al.* (2002b), a temperatura do processo térmico influencia significativamente a área superficial do carvão ativado. A tendência é que, à medida que aumenta a temperatura, a área superficial do carvão também aumente (GUO *et al.*, 2002; HAYASHI *et al.*, 2002b).

A diferença do desenvolvimento de estruturas de poros no carvão ativado está relacionada à perda de peso durante o aquecimento. Resíduos agroindustriais são compostos basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Celulose e lignina decompõem-se em temperaturas entre 300-430°C e 250-550°C respectivamente. A hemicelulose decompõe-se a temperaturas mais baixas (HAYASHI *et al.*, 2002b).

Sais desidratantes, semelhantes ao cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de zinco, são utilizados como catalisadores no processo de ativação térmica. A razão entre a quantidade de sal e matéria-prima (sal/material) é fundamental na busca de propriedades específicas. O carvão produzido pela simples ativação térmica (sem catalisador), tem, em geral, pouca área de superfície interna para adsorção. A composição atmosférica em que se realiza a ativação, bem como o tempo e a temperatura de ativação do processo, são variáveis extremamente importantes quando se considera a regeneração do carvão. Em algumas aplicações não é necessária a reativação do carvão, sendo suficiente apenas a remoção do material adsorvido (SANTANA; ASSUMPÇÃO, 1980).

Quando a ativação é por oxidação, as propriedades finais de adsorção dependem fundamentalmente da natureza química e concentração do gás oxidante, da temperatura durante a oxidação, da quantidade e composição mineral do carvão e da quantidade e natureza

de aditivos inorgânicos utilizados durante a oxidação, além da extensão na qual a ativação é conduzida (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

Até pouco tempo acreditava-se não haver diferença significativa nas propriedades superficiais de um material com alto conteúdo de carvão, que é diretamente ativado, ou um material com um conteúdo de carvão menor, que é carbonizado, formado briquetes para depois ser ativado. Nos últimos anos, estudos demonstram que o carvão ativado a partir da compressão da matéria-prima em briquetes apresenta redução em aproximadamente 25% no que diz respeito à densidade aparente, sendo esta propriedade importante para carvões ativados que serão utilizados em colunas (NG *et al.*, 2002).

Carvões ativados são normalmente caracterizados pelas propriedades físicas (área superficial total, densidade, capacidade de adsorção e tamanho da partícula) e propriedades químicas (conteúdo de cinzas, umidade, pH e condutividade). Estas propriedades são correntemente utilizadas para caracterizar carvões ativados comerciais, fornecendo uma indicação do desempenho experimental destes carvões, mas não a habilidade de um carvão ativo em adsorver determinado contaminante. Pesquisas recentes demonstram que o desempenho do carvão ativado, em aplicações específicas, não é aderente aos parâmetros físico-químicos usualmente empregados. Por exemplo: carvões ativados de menor superfície de área podem apresentar-se mais eficientes na remoção de determinados componentes orgânicos (ISMADJI *et al.*, 2005; KADIRVELU *et al.*, 2003; MOLINA-SABIO, 1995; NG *et al.*, 2002; MOHANTY *et al.*, 2005b).

#### 2.6.4 Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo a capacidade de adsorção varia com a pressão, à temperatura constante, é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas. Em geral os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados e apresentados por estas curvas.

As isotermas podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes (Figura 2.18), que representa a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmett and Teller (classificação BET) (SOARES, 2001). Na Figura 2.18 é mostrado um esboço destes tipos de isotermas. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à



adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares, típica de sólidos mesoporosos. Finalmente, as isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

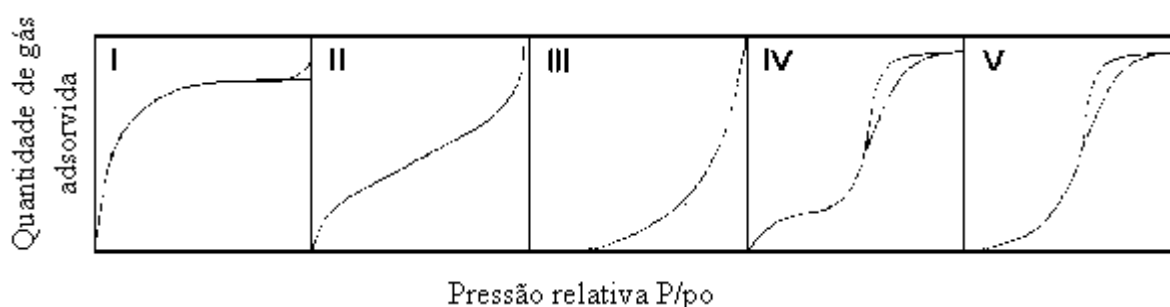


Figura 2.18: Isotermas pela classificação BET (SOARES, 2001).

As isotermas podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás. Essas equações provêm de modelos teóricos; os mais utilizados são os modelos de Langmuir, Freundlich e BET.

Conforme discutido na Seção 2.4.3, destaca-se que, para adsorção em soluções aquosas, as equações de Langmuir e Freundlich são as mais empregadas (MOHANTY *et al.*, 2005b; RANGANATHAN, 2000; ROCHA, 2006; VALÊNCIA, 2007).

### 2.6.5 Propriedades físicas

As propriedades texturais dos carvões ativados fundamentam-se em duas características importantes: tamanho de poro e área superficial. Uma metodologia para determinar a área superficial é descrita pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET), sendo determinada pela medida da isoterma de adsorção por moléculas de gás Nitrogênio (IUPAC, 1982; LETTERMAN, 1999).

A distribuição de tamanho de poro é o outro parâmetro importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com o seu tamanho. Um dos métodos mais usados é o que utiliza a adsorção física de gases. Barret *et al.* (1951)

propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado no cálculo da distribuição de tamanho de poros.

Atualmente os pesquisadores utilizam técnicas de caracterização física de carvões através de medidas (i) de área superficial total (BET), através da adsorção de nitrogênio; (ii) de porosidade e distribuição de tamanhos de poros, através de porosímetros; e (iii) a morfologia do material é observada através de microscopia eletrônica (DEIANA, *et al.*, 2008; EL-HENDAWY, 2005; HU *et al.*, 2003; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2003).

Contudo, a área superficial no carvão medida pela adsorção do gás nitrogênio é usada como um indicador preliminar do nível de atividade, baseada no princípio que uma área de superfície maior terá um elevado número de sítios disponíveis para a adsorção. As moléculas do gás empregado (nitrogênio) são muito pequenas, portanto esta medida da área de superfície pode ser errônea se considerar a capacidade de adsorção de um carvão para moléculas maiores. Esses tipos de compostos podem ter a adsorção limitada considerando o tamanho do poro (ISMADJI *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2005).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura tem sido empregada para observar a morfologia física da superfície de carvões ativados. As observações frequentemente complementam o entendimento do processo de ativação aplicado, além de permitirem a visualização das características do material precursor adotado.

A Figura 2.19 apresenta as imagens (MEV), antes e depois da pirólise, de serragem de *Tectona grandis*, material precursor utilizado por Mohanty *et al.* (2005a) no preparo de carvões ativados com cloreto de zinco como agente ativante. Poros de diferentes tamanhos e formas podem ser observados. Os autores destacam as cavidades formadas (Figura 2.19B) no processo de ativação química, sugerindo como sendo resultantes da evaporação do cloreto de zinco durante o aquecimento.

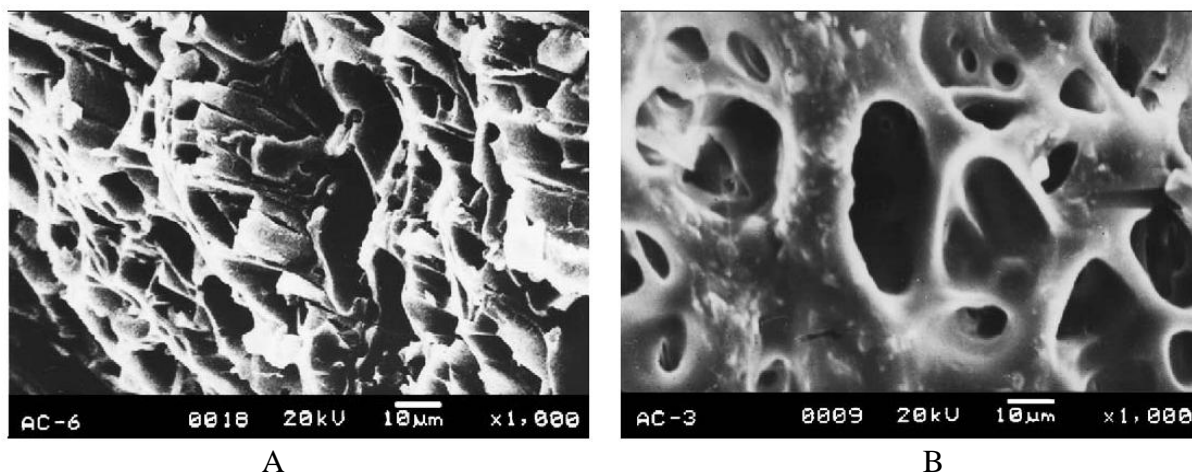


Figura 2.19: Micrografias MEV de serragem de *T. grandis* antes (A) e depois (B) da carbonização (500°C, 60min, impregnação a 200%) (MOHANTY *et al.*, 2005a).

Nos trabalhos realizados por Marcilla *et al.* (2000), no preparo de carvões de casca de amêndoa, os autores evidenciaram a influência do tratamento térmico na estrutura do material resultante. A Figura 2.20 apresenta as estruturas resultantes de processos de aquecimento em duas etapas com diferentes temperaturas intermediárias, 300 e 400°C, com aquecimento final até 850°C para ambos os carvões.

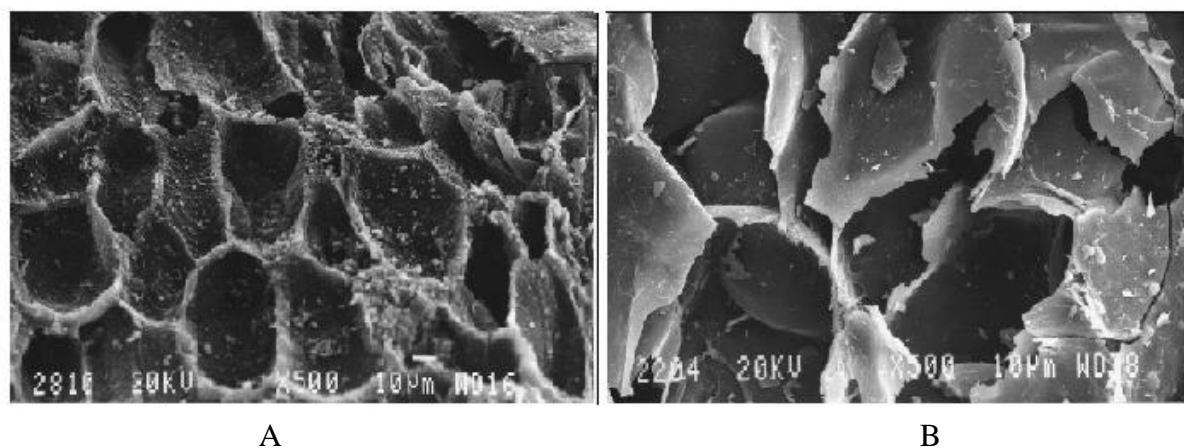


Figura 2.20: Microestrutura externa do carvão ativado preparado nas temperaturas intermediárias de 400°C (A) e 300°C (B). Ampliado 500 vezes (MARCILLA *et al.*, 2000).

Os autores observaram que o material submetido à temperatura intermediária de 300°C apresentou uma microestrutura com maiores cavidades e paredes maiores e mais finas quando

comparado ao material submetido à 400°C. Esta diferença foi atribuída à maior geração de gases resultante do aquecimento até a temperatura final de 850°C, partindo da temperatura intermediária de 300°C.

O carvão ativado produzido por Rocha (2006), a partir do endocarpo de macadâmia por ativação química com cloreto de zinco, mostra que foi possível a geração de um adsorvente com a presença de poros ao longo da superfície. A Figura 2.21 ilustra o material apenas pirolisado e o material impregnado e posteriormente pirolisado.

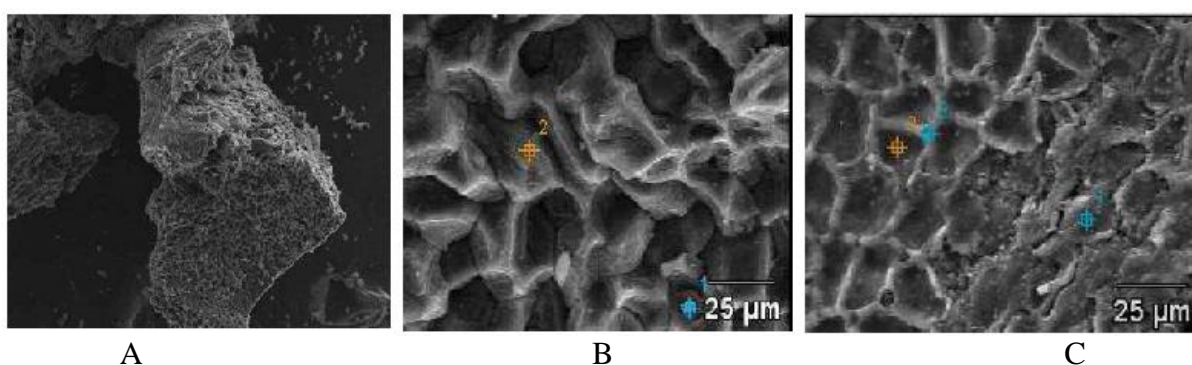


Figura 2.21: Endocarpo de noz macadâmia pirolisado (A) e (B) impregnado e posteriormente pirolisado (C) (ROCHA, 2006).

### 2.6.7 Propriedades químicas

Quanto às propriedades químicas, o teor de umidade, expresso em porcentagem em relação ao peso original, afeta a capacidade adsortiva dos carvões. Para a adsorção de moléculas orgânicas a eficiência diminui enquanto o teor de umidade aumenta; isso ocorre porque certos poros que estariam disponíveis para a adsorção estão preenchidos com moléculas de água.

Outra característica importante é a presença de minerais no carvão, que influenciam a medição da condutividade elétrica do mesmo. Um carvão ativado com grande quantidade de minerais terá uma condutividade elétrica elevada. Essa propriedade é medida através da água de lavagem do carvão ativado. Uma condutividade elétrica elevada pode restringir as aplicações do carvão e gerar problemas específicos como a catálise indesejável de determinadas reações e a perda de eficiência de adsorção, uma vez que os minerais presentes podem competir com a substância a ser adsorvida (NG *et al.*, 2002).

Quanto ao pH, o carvão ativado pode apresentar caráter ácido ou básico, relacionado com a oxidação na sua superfície. Este caráter é dependente das condições de manufatura do carvão

e da temperatura na qual se processa a oxidação. Um carvão ácido apresenta comportamento ácido, ou seja, adsorve quantidades apreciáveis de bases, tendo pouca afinidade por ácidos, enquanto que o carvão básico apresenta comportamento oposto. No caso da adsorção de metais, alguns pesquisadores destacam a importância do pH na eficiência da adsorção; a maioria dos autores sugere o uso de carvões ativados com pH baixo na adsorção de íons metálicos – ânions (GUO *et al.*, 2002; LIMA; MARSHALL, 2005; MOHANTY *et al.*, 2005a; RANGANATHAN, 2000).

O conteúdo de cinzas do carvão é definido como o resíduo presente no carvão após sua combustão. Esse resíduo é composto por minerais como sílica, alumina, magnésio e cálcio. No carvão ativado, os metais presentes nas cinzas podem provocar reações de catálise e atuar como interferentes, competindo com a substância a ser adsorvida (NG *et al.*, 2002).

A identificação dos grupos funcionais na superfície do carvão é importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação de metais na estrutura destes materiais. Os métodos para a determinação dos grupos funcionais, encontrados na superfície do carvão, incluem técnicas titulométricas e a espectroscopia de infravermelho (BOEHM *apud* LIMA; MARSHALL, 2005; CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978; EL-HENDAWY, 2005; RODRIGUES *et al.*, 2006).

A Tabela 2.17 apresenta propriedades de carvões oriundos de diferentes materiais e métodos de ativação a título de ilustração.

Tabela 2.17: Propriedades físico-químicas de carvões ativados

Carvão: Ativação	Área Superf. (m <sup>2</sup> /g)	Densidade aparente (g/mL)	Cinzas (%)	pH	Condutividade elétrica (μS/cm)
Bagaço de cana : Vapor	565	0,10	5,0	6,1	77,4
Casca de noz pecan: Vapor	810	0,45	5,0	12,2	895
Casca de noz pecan : CO <sub>2</sub>	474	0,56	5,7	11,7	347

Carvão: Ativação	Área Superf. (m <sup>2</sup> /g)	Densidade aparente (g/mL)	Cinzas (%)	pH	Condutividade (μS/cm)
Casca de noz pecan: Ácido	911	0,51	1,5	3,7	45,3
Comercial 1	1000	0,44	8,3	7,9	4,7
Comercial 2	638	0,39	4,6	10,4	400

(fonte: NG *et al.*, 2002)

### 2.6.8 Métodos de ativação

O método de preparação para a ativação do carvão divide-se, para alguns autores, em duas categorias: ativação física e ativação química. Outros autores consideram, como termo genérico “ativação”, o fenômeno preponderantemente físico.

A ativação do carvão é uma modificação física em que a superfície das partículas é enormemente aumentada pela remoção de hidrocarbonetos (SHREVE; BRINK JR., 1997). Na ativação física a matéria-prima é inicialmente carbonizada e depois ativada através de um sistema de vapor de água superaquecido ou uma corrente de dióxido de carbono, havendo, portanto, duas etapas: primeiro ocorre a carbonização e depois a ativação. Na ativação química a matéria-prima é impregnada com o reagente ativante sendo o material impregnado conduzido ao aquecimento em atmosfera inerte. Na ativação química a carbonização/pirólise e a ativação ocorrem simultaneamente (HAYASHI *et al.*, 2002a, 2002b).

A ativação consiste, essencialmente, na remoção de produtos que permaneceram nos poros, após a carbonização, e na destruição parcial destes produtos.

#### 2.6.8.1 Métodos físicos

Os processos de ativação com vapor de água superaquecido utilizam temperaturas elevadas, ideais para promover uma velocidade razoavelmente grande de oxidação. Já na ativação com ar ocorre uma reação exotérmica que torna necessária a utilização de temperaturas não superiores a 800°C. Isto pode ser feito por impregnação do carvão com um reagente, tal como o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, o qual reduz a combustibilidade, decorrente da formação de gases não combustíveis. Tais oxidações são seletivas e transformam a superfície do carvão de tal maneira que aumenta a área superficial, com o conseqüente aumento da porosidade (CHEREMISINOFF;

ELLERBUSCH, 1978; NG *et al.*, 2002; RODRIGUEZ-REINOSO *et al.*, 1995; SANTANA; ASSUMPCÃO, 1980).

Por outro lado, a ativação com dióxido de carbono conduz a uma reação endotérmica, isto é, com resfriamento e este precisa ser compensado por meio de fornecimento de calor. Um método comumente aplicado consiste em aquecer a superfície externa da unidade de ativação por meio de chama direta. Devido à baixa condutibilidade térmica do carbono, este método requer um certo arranjo estrutural especial do carvão a ser ativado, para garantir uniformidade do calor aplicado. Em alguns processos o dióxido de carbono é misturado com suficiente ar a fim de que tome lugar uma reação exotérmica, eliminando, assim, o problema do calor. Em outros processos, o calor pode ser fornecido por meio de passagem de corrente elétrica através do carvão, o qual age como condutor.

#### 2.6.8.2 Métodos químicos

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não pirolizado, com posterior pirólise a temperaturas superiores a 400°C. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do  $ZnCl_2$  e neutralização no caso do  $H_3PO_4$ ), expondo a estrutura porosa do carvão ativado. Dentre esses agentes ativantes, o cloreto de zinco é o reagente mais extensivamente utilizado na preparação de carvão ativado, porém, apesar de permitir um bom desenvolvimento de poros, apresenta elevado custo (AZEVEDO *et al.*, 2007; MOHANTY *et al.*, 2005a). Segundo Hayashi *et al.* (2002a) é importante que o produto tenha uma porcentagem de, aproximadamente, 2 a 3% de agente ativante (impregnante). Os processos clássicos de impregnação levam de 24 a 36 horas.

Várias pesquisas têm descrito a utilização de reagentes alcalinos (KOH e NaOH) para a preparação de carvões ativados com elevada área superficial. Diversos pesquisadores destacam a excelente ativação resultante no tratamento com KOH e NaOH, com tempos e condições de impregnação bastante variáveis (concentração do agente ativante, tempo de impregnação, temperatura, etc.). Seqüencialmente o material é submetido ao tratamento térmico, em ausência de oxigênio, em temperaturas variando de 500 a 900°C (GUO *et al.*, 2002; HAYASHI *et al.*, 2002a; LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995; PARK; JUNG, 2002). Alguns trabalhos destacam o  $K_2CO_3$  como agente ativante,

alternativamente aos hidróxidos, pois estes últimos se apresentam com custos mais elevados, além de se tratarem de reagentes corrosivos (HAYASHI *et al.*, 2002 a, 2000b).

Outros processos fazem uso de sais desidratantes. Além do cloreto de zinco, que possui importância especial, destacam-se os cloretos de magnésio e de cálcio. O processo clássico é o de imersão da matéria-prima em solução de sal, na proporção de 1:6 do sal para a matéria-prima. A seguir, submete-se a pasta formada a uma carbonização em temperaturas que vão desde 400°C a 900°C (SANTANA; ASSUMPÇÃO, 1980).

O processo de ativação via  $H_3PO_4$  também é atraente, tendo em vista que, com o mesmo, elimina-se o problema da combustibilidade posterior do carvão. Além do mais, o ácido fosfórico possui alto poder desidratante, o que aumenta mais ainda as qualidades adsorptivas do carvão, quando se deseja carvões descolorantes. O processo geral consiste em saturar o produto com solução de ácido fosfórico de 25 a 30%. O tempo de impregnação pode variar de 2 a 24 horas. A mistura é a seguir secada e pirolisada numa temperatura de 400°C a 600°C. No último estágio de carbonização, o produto entra em ignição e, durante 2 a 8 horas, é mantido numa temperatura de 800°C a 1000°C. É neste estágio que o carvão sofre uma oxidação parcial pelo ácido fosfórico, sendo este reduzido a fósforo e hidretos. Tais produtos, na forma de vapores, são subseqüentemente oxidados a ácido fosfórico para repetição do ciclo com uma nova carga de matéria-prima (BAQUERO *et al.*, 2003; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995). Outro processo modificado consiste em substituir parte do  $H_3PO_4$  por ácido sulfúrico (SANTANA; ASSUMPÇÃO, 1980).

#### 2.6.8.3 Reativação

Quando o material adsorvente se encontra saturado com as moléculas do adsorbato e não é mais possível realizar a separação de soluto e solvente, o sólido deve ser incinerado ou regenerado e um adsorvente novo deve ser utilizado no processo (HELDMAN; HARTEL, 1997).

O carvão ativado pode ser regenerado ou reativado por aquecimento com vapor e ar em um forno, ou diminuindo a pressão do vapor do componente adsorvente. O aquecimento faz com que as moléculas adsorvidas desocupem a superfície, devido à energia térmica, então, o carvão ativo recupera suas propriedades de adsorção. A reativação térmica é desejável em função dos fatores ambientais e econômicos.



### 2.6.9 Aplicações de carvões ativados na remoção de íons metálicos e matéria orgânica

Como discutido no início deste capítulo, metais pesados são considerados perigosos ao meio ambiente, integrando um dos grupos de maior toxicidade em poluentes hídricos. Vários segmentos manufatureiros apresentam estes compostos em seus efluentes, tais como a galvanoplastia, pintura, mineração, coureiro-calçadista e até mesmo a agricultura pelo uso de fertilizantes e fungicidas. Vários métodos clássicos como precipitação química, redução, troca iônica e uso de membranas de separação são empregados para remover metais de águas e efluentes industriais. Muitos destes métodos exigem instalações de alto custo e insumos químicos o que os tornam inviáveis para aplicações em indústrias e/ou instalações de remediação de contaminantes de pequeno porte. Já o processo de adsorção apresenta-se extremamente versátil, sendo a técnica mais amplamente utilizada para a remoção de íons metálicos.

Dentre as diversas tecnologias existentes, a utilização de resíduos agrícolas como adsorventes na remoção de íons metálicos em águas residuárias tem se mostrado muito promissora. Observa-se, nos últimos anos, que a busca pelo desenvolvimento de carvões ativados de baixo custo tem sido a meta de diversos pesquisadores (BANSODE *et al.*, 2003; BRUM *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2002; KADIRVELU *et al.*, 2003; LIMA; MARSHALL, 2005; MARTINS *et al.*, 2008; MOHANTY *et al.*, 2005b; PEREIRA *et al.*, 2008; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2003; TOLES *et al.*, 2000).

Algumas pesquisas têm demonstrado a eficiência de carvões ativados na remoção de metais pesados em fases líquidas. O trabalho de Bansode *et al.* (2003) apresenta o desempenho satisfatório de carvões ativados, oriundos de cascas de nozes e submetidos à ativação com ácido fosfórico, na adsorção de íons metálicos, tais como Cu(II), Pb(II) e Zn(II), metais comumente encontrados em efluentes municipais e industriais.

Toles *et al.* (2000) produziram vários carvões ativados de casca de amêndoa, usando diferentes métodos de ativação. Os carvões foram comparados entre si e com carvões comerciais quanto a algumas características: área superficial, grupos funcionais na superfície, remoção de matéria orgânica e íons metálicos, além de custo de produção. Os autores

observaram o melhor desempenho e custo de produção com o carvão ativado resultante de casca de amêndoa por ativação a ar.

Rivera-Utrilla *et al.* (2003) estudaram a bioadsorção de Pb(II), Cd(II) e Cr(VI) utilizando *Escherichia coli* e carvão ativado. O sistema bactéria-substrato (carvão) apresentou um aumento na adsorção das espécies Pb(II) e Cd(II) e uma redução na adsorção de Cr(VI). Segundo os autores, este resultado é decorrente da alteração da densidade de carga superficial quando a bactéria é adsorvida pelo carvão. O aumento na densidade de carga negativa na superfície do sistema favorece a adsorção de cátions. O mesmo não foi observado com o cromo, por se apresentar na forma de íons negativos em soluções aquosas.

Vários resíduos agrícolas foram utilizados na preparação de carvões ativados com ácido sulfúrico e aplicados na remoção de íons metálicos por Kadirvelu *et al.* (2003) e por Kadirvelu e Namasivayam (2003). Eficientes remoções de Hg(II), Ni(II), Cd(II) foram observadas em baixos tempos de residência (tempo de contato adsorvente/adsorbato). Destaca-se neste resultado o tempo de equilíbrio como importante parâmetro em aplicações específicas.

Pereira *et al.* (2008) prepararam carvões ativados utilizando, como material precursor, a casca proveniente da despolpa de café, rejeito agrícola muito abundante no Brasil. Os pesquisadores sugerem o cloreto férrico como agente ativante. Os testes de caracterização mostraram a obtenção de um carvão ativado com elevada área superficial.

Os trabalhos de Lima e Marshall (2005) demonstraram o desempenho do carvão ativado resultante da pirólise de cama de aviário na remoção de Cu(II) em soluções aquosas, comparativamente a carvões comerciais. As propriedades físicas e químicas do carvão produzido por ativação em corrente de vapor d'água são discutidas, tais como: densidade, área superficial e carga elétrica na superfície do carvão. A presença de grupos funcionais na superfície do carvão potencializa a adsorção dos íons cobre. O aumento na adsorção de cátion cobre é explicado pela maior carga superficial negativa no carvão.

Uma série de carvões oriundos de resíduos da produção de milho foram preparados por ativação química (KOH, HNO<sub>3</sub>) e física (corrente de ar aquecido) por El-Hendawy (2005). Seus estudos relacionaram a área superficial e a porosidade dos carvões obtidos na remoção de Pb(II) e compostos orgânicos (compostos fenólicos) em soluções aquosas.

Alguns pesquisadores têm despendido especial atenção à remoção de cromo em soluções aquosas através da adsorção em carvão ativado. A espécie química apresenta-se basicamente em dois estados de valência: o cromo hexavalente de natureza tóxica e carcinogênica e o estado trivalente de menor toxicidade e, portanto, relativamente benigno (GUO *et al.*, 2002). Atualmente, os métodos utilizados para a remoção de cromo hexavalente de efluentes industriais e águas residuárias consistem em métodos caros, dependentes de insumos químicos e instalações de grande porte. Neste caso, a aplicação de carvão ativado oriundo de resíduos agrícolas apresenta-se também como uma tecnologia altamente promissora.

Guo *et al.* (2002) investigaram o desempenho de carvões ativados resultantes de casca de arroz na remoção de cromo hexavalente. Os carvões foram preparados a partir de ativação química com KOH e NaOH. Os resultados satisfatórios indicaram a dependência da adsorção com a carga superficial, porosidade e grupos funcionais na superfície do carvão.

Outros trabalhos, visando a remoção de Cr(VI) em soluções aquosas, realizados por Mohanty *et al.* (2005b), apresentaram o carvão ativado produzido a partir de noz (*Terminalia arjuna*) e ativado com cloreto de zinco. Os resultados demonstraram que a porosidade do carvão aumenta com a temperatura do processo pirolítico e que a adsorção do íon metálico é maior em pHs ácidos (abaixo de 3).

Paralelamente destaca-se que a adsorção com carvão ativado é um dos mais eficientes métodos de remoção de cor e odor de efluentes. Mesmo em baixas concentrações, diversos corantes orgânicos representam riscos para a vida e a cadeia alimentar. Alguns pesquisadores estudaram a influência das características químicas e físicas de carvões de resíduos agrícolas na remoção de corantes, como azul de metileno, vermelho congo, rodamina-B, etc. Essas espécies são compostos orgânicos corados e os estudos realizados forneceram indicativos da capacidade de adsorção do carvão ativado (GARG *et al.*, 2003; KADIRVELU *et al.*, 2003; MALIK, 2003; WANG *et al.*, 2005).

## 2.7 EXPERIÊNCIA ANTERIOR DA AUTORA

Os trabalhos de pesquisa referentes à área de pirólise de resíduos sólidos vêm sendo desenvolvidos pela autora desde agosto de 1995, ocasião em que se iniciaram as atividades de instalação de uma unidade pirolítica laboratorial – consistindo de um sistema de pirólise

convencional acoplado a uma linha de pressão reduzida. Diversas formas de biomassa foram estudadas com essa unidade até o presente momento, frente ao processo pirolítico, como: materiais lignocelulósicos; raspas de couro, resíduos plásticos, etc. (SILVA, 1995; SILVA; VASILICH, 1998).

Estudos mais recentes (SILVA, 2003) resultaram no desenvolvimento da primeira versão do equipamento de pirólise rápida, instalado no mesmo laboratório de pesquisa e caracterizado por um reator contínuo de fluxo descendente, onde a biomassa é submetida a altas taxas de aquecimento, com transferência de calor preponderante por radiação e à pressão reduzida. Esse equipamento consiste num tubo de aço inox 310 de 22mm de diâmetro interno e 2,1m de comprimento, cujo aquecimento é executado por elementos resistivos montados externamente, convenientemente isolados por calhas de silicato. O material (biomassa) é manualmente introduzido pela parte superior do reator sendo seu tempo de residência da ordem de 2 segundos na zona de reação. Na extremidade inferior do sistema, foi posicionado um dispositivo de separação inercial, visando separar a fração gasosa da fração sólida gerada no processo. Um sistema de condensação acoplado à unidade possibilita o recolhimento do produto líquido (bio-óleo). O reator é munido de um sistema de aquisição automática de dados. A Figura 2.22 apresenta um esquema da unidade pirolítica laboratorial. A Figura 2.23 apresenta uma vista parcial do reator instalado no laboratório de pesquisa, onde se pode observar um trecho do isolamento com a calha de silicato, o balão de obtenção da fração sólida (carvão) resultante da pirólise, o início da condensação de fração líquida e a passagem dos gases não condensáveis. Os ensaios realizados com esse equipamento possibilitaram confirmar a dispensa do gás de arraste, recurso normalmente adotado em outros sistemas pirolíticos, assim como a eficácia da transferência de calor preponderantemente por radiação.

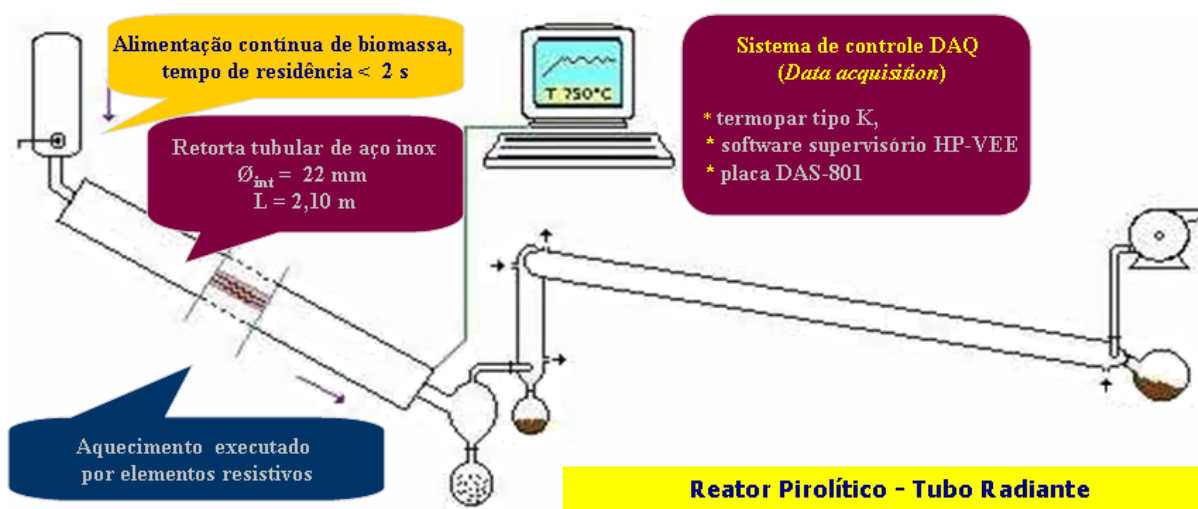


Figura 2.22: Desenho esquemático da unidade pirolítica laboratorial.



Figura 2.23: Vista parcial do reator laboratorial.

A consolidação das condições operacionais desse primeiro reator de pirólise rápida desenvolvido pela autora, aliada às potencialidades de desenvolvimento da nova tecnologia, tornaram a proteção intelectual deste trabalho imperativa, com o que foi procedida a solicitação de concessão de propriedade intelectual junto ao INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial - sob o título "Reator Contínuo para Pirólise Ultra-rápida de Biomassa", BR n. PI 0204067-0 (UNISINOS, 2002).

Em estudos realizados por Silva e Vasilich (2004), utilizando o equipamento de pirólise rápida, os autores apresentaram o desenvolvimento de carvão ativado empregando o resíduo sólido da pirólise de casca de arroz na remoção de coloração em soluções aquosas. A metodologia utilizada nesses experimentos anteriores é resumida a seguir.

Nesses estudos, as amostras foram submetidas ao processo de ativação química com solução de hidróxido de sódio (NaOH), a 1,5% na proporção de 1:2, na temperatura ambiente e 30 minutos de tempo de impregnação. A ativação química com NaOH foi adotada em função de pesquisas anteriores destacarem o potencial do emprego de bases fortes, tais como, hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) na preparação de carvões ativados com elevada área superficial. A proporção 1:2 de amostra e solução alcalina a 1,5%, foi escolhida para resultar numa taxa de impregnação de aproximadamente 2% de acordo com diversos autores (HAYASHI, 2002a; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995; PARK; JUNG, 2002). Após, as amostras foram submetidas ao processo pirolítico rápido a 700°C.

O carvão (adsorvente) gerado por ativação química, bem como um carvão ativado comercial, foram utilizados em ensaios de adsorção em batelada, com soluções de corantes/adsorbato (vermelho congo e azul de metileno) na concentração de 25mg/L. Os ensaios foram realizados nas condições estática e com agitação (150 rpm). A dosagem adsorvente/adsorbato adotada foi de 1g/L, com tempo de contato de 2 horas. A remoção de coloração foi determinada espectrofotometricamente na região do visível, utilizando-se o comprimento de onda de 500nm para a solução de vermelho congo e 660nm para a solução de azul de metileno, de acordo com Kadirvelu *et al.* (2003).

Adicionalmente foram determinadas algumas propriedades físico-químicas no carvão experimental: teor de umidade, segundo o método ASTM D 2867-99; teor de cinzas, segundo o método ASTM D 2866-94 (99); pH, segundo o método ASTM D 3838-80 (99) e condutividade elétrica, segundo Ahmedna (1998) *apud* Ng *et al.* (2002).

A Tabela 2.18 apresenta os resultados obtidos na caracterização físico-química realizada com o carvão ativado experimental.

Tabela 2.18: Características físico-químicas do carvão experimental

Carvão Ativo Experimental	
Umidade (%)	2,38
Cinzas (%)	55,44
pH	9,75
Condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	365

O teor de umidade (2,38%) apresentou-se similar à maioria dos carvões ativados comercializados, determinados de 2 a 4%. A presença de umidade afeta a eficiência dos carvões na adsorção, já que uma parcela dos poros que estariam disponíveis para o fenômeno de adsorção está preenchida com moléculas de água.

O teor de cinzas (55,4%) apresentou-se elevado, quando comparado aos diversos carvões descritos na literatura (NG *et al.*, 2002). Esta propriedade está relacionada à natureza da matéria-prima empregada. Este valor é concordante com a característica do material precursor, considerando que a casca de arroz apresenta, em média, 17% de sílica na sua constituição. A presença destes metais não é desejada, considerando algumas aplicações específicas, uma vez que os metais presentes no carvão podem catalisar reações adversas no meio de aplicação, assim como atuar como interferentes, competindo na adsorção.

O pH alcalino resultante deve-se, diretamente, ao método adotado na ativação, isto é, ao uso de hidróxido de sódio, uma base forte, como agente ativante. Diversos autores confirmam tal constatação, ressaltando que tanto a matéria-prima quanto o método adotado no processo de ativação influenciam o pH do carvão ativado (GUO *et al.*, 2002; NG *et al.*, 2002).

A condutividade elétrica é uma medida que está diretamente relacionada à presença de minerais solúveis (íons) presentes, sendo uma função direta do quão extensamente o carvão foi lavado antes de seu emprego. O valor médio obtido, de  $365\mu\text{S}/\text{cm}$ , apresenta-se elevado quando comparado a alguns carvões comerciais. Por outro lado, este valor é similar aos obtidos para carvões ativados oriundos de outras biomassas tais como de noz pecan ( $347\mu\text{S}/\text{cm}$ ), entre outras (NG *et al.*, 2002).

A Tabela 2.19 apresenta os resultados de remoção de coloração nos ensaios sob agitação e o pH inicial da solução de adsorbato/corante.

Tabela 2.19: Carvão experimental, remoção de coloração.

Medidas	Solução	
	Vermelho Congo	Azul Metileno
pH inicial	9,05	6,81
% Remoção média	91,83	98,08

É perceptível o melhor desempenho do carvão para a solução de azul de metileno, comparativamente ao vermelho congo. Considera-se que a natureza da solução de vermelho congo (alcalina) como justificativa da menor capacidade de adsorção observada. É importante ressaltar que tanto a matéria-prima quanto o método de ativação contribuem para as propriedades do carvão ativado obtido; neste particular, a ativação química adotada com hidróxido de sódio resultou num adsorvente com características alcalinas.

As Figuras 2.24 e 2.25 apresentam os resultados de remoção de coloração nos ensaios com e sem agitação para os carvões avaliados.



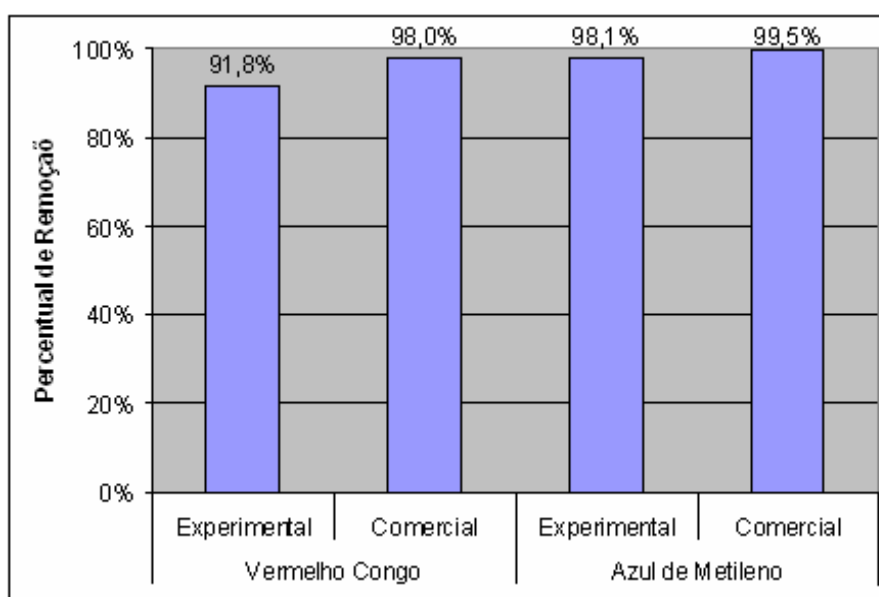


Figura 2.24: Remoção de coloração em soluções aquosas – carvão ativado experimental e carvão ativado comercial. Condição experimental: com agitação (150 rpm).

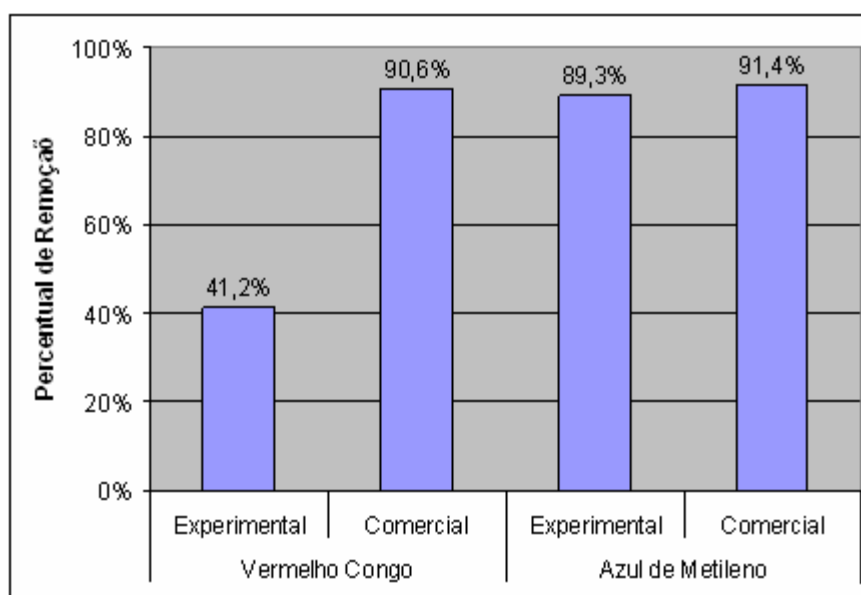


Figura 2.25: Remoção de coloração em soluções aquosas – carvão ativado experimental e carvão ativado comercial. Condição experimental: sem agitação.

Quanto à variável adotada, de agitação, foi possível perceber, considerando os ensaios realizados, que a agitação aumenta o contato entre adsorvente/adsorbato e, portanto, apresenta resultados superiores em relação aos ensaios estáticos.

A análise conjunta dos resultados obtidos - caracterização físico-química e aplicação específica - indica as potencialidades do carvão ativado produzido com a metodologia adotada. O baixo teor de umidade, as características alcalinas, bem como os resultados obtidos nos ensaios de aplicação sem agitação, sugerem o uso deste carvão na remoção de coloração e conseqüentemente de matéria orgânica com características ácidas.

A experiência anterior com o processo pirolítico apresenta, portanto, uma indicação preliminar do potencial de aplicação de carvões ativados específicos na remoção de contaminantes em solos e águas subterrâneas, através de barreiras reativas permeáveis, tema de investigação que foi adotado nesta tese de doutorado.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 INTRODUÇÃO

As atividades experimentais da presente tese de doutorado foram realizadas no Laboratório de Resíduos Sólidos da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – Unisinos, onde se encontra instalada a unidade pirolítica utilizada no trabalho experimental. Completando a infraestrutura de apoio, outros laboratórios de análises físico-químicas e instrumentação analítica da Unisinos foram disponibilizados para a caracterização química de amostras. Estes laboratórios contam com espectrofotômetros, possibilitando assim a quantificação de elementos inorgânicos.

O processo tecnológico de obtenção de carvões ativados, utilizado nesta tese de doutorado, baseia-se nos princípios da pirólise rápida. Neste particular, estudos anteriores demonstram a experiência da autora neste tema, considerando o desenvolvimento de reatores convencionais e rápidos, resultantes de projetos de pesquisa concluídos (SILVA, 1993, 1995, 2000; UNISINOS, 2002). Como parte integrante deste trabalho de tese, foi realizado o aperfeiçoamento do reator pirolítico rápido, incluindo a construção de nova unidade, de maior capacidade (10 a 15kg/h), monitorada e controlada através de um sistema de aquisição automática de dados e controle de processos em ambiente de microcomputador, e com características construtivas escaláveis.

As seções seguintes deste capítulo apresentam (i) o detalhamento do desenvolvimento do reator pirolítico rápido utilizado na presente tese; (ii) o processo tecnológico de obtenção dos carvões ativados utilizado especificamente nos experimentos previstos nesta tese; (iii) os procedimentos para a caracterização físico-química, textural e para a análise morfológica dos carvões ativados preparados; (iv) as técnicas experimentais aplicadas para a avaliação da capacidade de atenuação do meio reativo, com vistas às aplicações em barreiras reativas permeáveis, considerando os ensaios de equilíbrio em lote e (v) o ensaio em coluna realizado com um carvão ativado.

## 3.2 DESENVOLVIMENTO DE EQUIPAMENTO - REATOR PIROLÍTICO RÁPIDO

Como parte do trabalho experimental desta tese de doutorado foi desenvolvida uma segunda versão da unidade pirolítica rápida, situada no mesmo laboratório, de capacidade superior àquela até então disponível, de maior confiabilidade, com características escaláveis e com ênfase no controle e registro das variáveis do processo. A concepção adotada para a construção do novo reator pirolítico baseou-se nas seguintes premissas:

- i) a biomassa a ser empregada no processo de conversão é a casca de arroz, caracterizando-se como um insumo de reduzida granulometria, grande área superficial, geometria cilíndrica, baixa densidade aparente (120 a 150 kg/m<sup>3</sup>), com reduzido teor de umidade (6 a 8%) e grande disponibilidade (> 1.000.000 t/ano) (IBGE, 2009);
- ii) o sistema de aquecimento deverá atender aos requisitos de um processo rápido ou ultra-rápido e com um preciso controle da temperatura, visando obtenção de maiores rendimentos de produtos com significativo valor agregado;
- iii) a conversão deverá ocorrer em pressão reduzida (vácuo industrial), de modo a potencializar a imediata remoção dos voláteis, reduzindo a ocorrência de reações secundárias e;
- iv) escalabilidade, permitindo que o resultado deste desenvolvimento forneça base segura para a construção de unidade em escala piloto ou pré-industrial, por exemplo, para viabilizar a produção de carvões ativados específicos em quantidade suficiente para possibilitar a remediação de áreas contaminadas com metais pesados *in situ*, através da utilização de barreiras reativas permeáveis.

### 3.2.1 Princípios operacionais e construtivos

Decorrentes destas já mencionadas premissas, foram definidos os princípios operacionais e construtivos que orientaram o projeto do novo reator. Estes princípios são relatados a seguir.

(i) aquecimento por radiação

Tratando-se de um sistema a vácuo (ou pressão reduzida), inexistente um meio fluido para a promoção da troca térmica efetiva (convecção). De modo similar, a troca por contato (condução) é bastante problemática em materiais lignocelulósicos, de baixa condutividade térmica, conforme apresentado na Seção 2.5.4.

Considerando que a biomassa escolhida para esta pesquisa, a casca de arroz, apresenta-se efetivamente como uma casca, ou seja, uma estrutura onde duas dimensões (largura e comprimento) superam em muito a ordem de grandeza de sua terceira dimensão (espessura), verifica-se uma tendência quase natural ao emprego de fenômenos de superfície. De fato, considerando a elevada absorvidade dos materiais lignocelulósicos ( $\alpha = 0,90$  a  $0,95$ , para comprimentos de onda entre  $2,5$  e  $14 \mu\text{m}$ ), conclui-se ser a opção pelo aquecimento através de radiação uma alternativa eficiente (INCROPERA; DE WITT, 1992).

(ii) fluxo vertical descendente

O emprego da gravidade para promover a passagem da biomassa através da zona de reação possibilita a construção de um equipamento sem partes móveis na zona de aquecimento, assegurando uma maior simplicidade construtiva e potencializando sua escalabilidade. Em contrapartida a decorrência desta opção é a necessidade de alocar espaço físico com maior altura (pé-direito) para sua instalação no laboratório.

(iii) elementos resistivos para o aquecimento

O emprego de elementos resistivos (fio Kanthal), montados externamente ao reator, torna possível o preciso controle da potência lançada ao sistema. Adicionalmente, o material empregado permite a obtenção de elevadas temperaturas de parede, com grande uniformidade.

(iv) Construção em aço inoxidável

A opção pelo emprego de uma liga metálica com elevada estabilidade mecânica em altas temperaturas é inerente à opção pelo aquecimento por radiação, já que a transmissão de energia por este fenômeno é fortemente dependente da temperatura, conforme a relação deduzida por J. Stefan e Boltzmann, representada pela Equação 3.1:

$$\text{Energia total} = \sigma T^4 \qquad \text{Equação 3.1}$$

onde a energia total emitida pelo corpo negro é dada por unidade de área e por segundo,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\sigma$  é uma constante de proporcionalidade, conhecida como constante de Stefan-Boltzmann. Ou seja, considerando-se  $\sigma$  constante, tem-se que a emissão de energia é proporcional à temperatura elevada à quarta potência. Deste modo, uma elevação da temperatura da parede do reator de 873 para 973K (600 para 700°C) corresponde a um incremento na potência irradiada de 54%.

A opção pelo emprego de materiais adequados a níveis elevados de temperatura (aproximadamente 930°C) e mecanicamente robustos, como o aço inoxidável AISI 310, assegura a confiabilidade operacional do equipamento.

(v) múltiplas saídas de voláteis

Os elevados rendimentos característicos de processos pirolíticos rápidos ou ultra-rápidos demandam, para sua efetivação, de uma igualmente rápida remoção dos produtos da zona de reação, evitando a ocorrência de reações secundárias. A montagem de saídas de voláteis múltiplas apresenta-se como uma solução eficiente nesta remoção colaborando, inclusive, no estabelecimento de um perfil de velocidades mais homogêneo no interior do reator.

O desenho esquemático do equipamento projetado é apresentado na Figura 3.1.

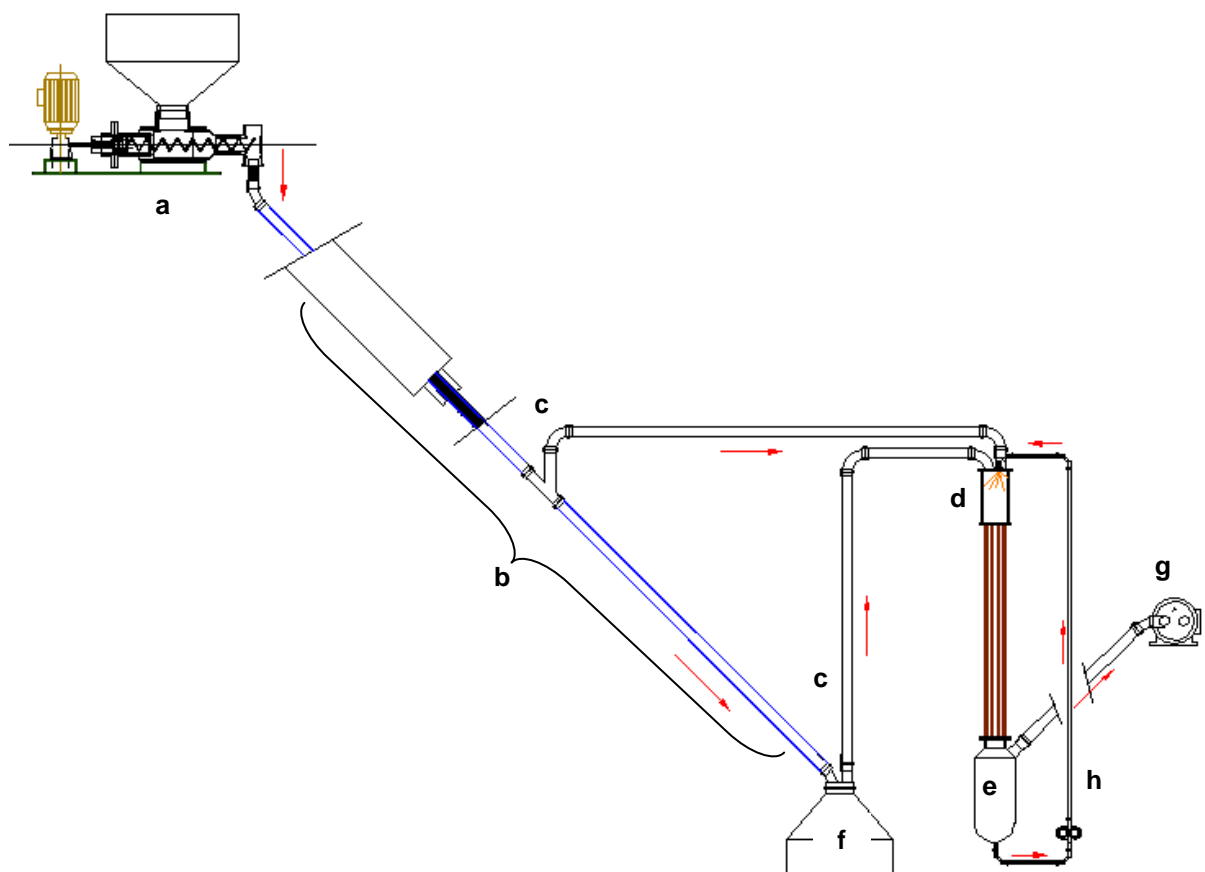


Figura 3.1: Sistema pirolítico rápido desenvolvido para esta tese.

Neste desenho, observam-se os diversos componentes do sistema: (a) alimentador, (b) corpo do reator, (c) saídas dos voláteis (sucção), (d) condensador, (e) reservatório para recolhimento da fração condensável, (f) reservatório para recolhimento da fração sólida, (g) bomba de vácuo e (h) reciclo de bio-óleo.

### 3.2.2 Unidade Pirolítica Rápida

O equipamento construído para realizar a pirólise rápida de casca de arroz, utilizado na produção dos carvões ativados específicos e aplicados na parte experimental desta tese, pode ser visualizado na Figura 3.2. Seus principais sistemas são detalhados a seguir.



Figura 3.2: Unidade pirolítica rápida montada no Laboratório de Resíduos Sólidos da Unisinos, utilizada na parte experimental desta tese.

(i) alimentador

O alimentador (Figura 3.1, parte a) foi montado na parte superior do reator, de modo a permitir o estabelecimento do fluxo descendente de material, dispensando o emprego de gases



para o arraste de biomassa. A casca de arroz é continuamente conduzida até o corpo do reator (Figura 3.1, parte b) com o auxílio de uma rosca sem fim, acionada por um motorreductor.

O acionamento deste motorreductor através de um variador de frequência possibilitou a determinação da relação “frequência de acionamento x vazão mássica”, ilustrada na Figura 3.3.

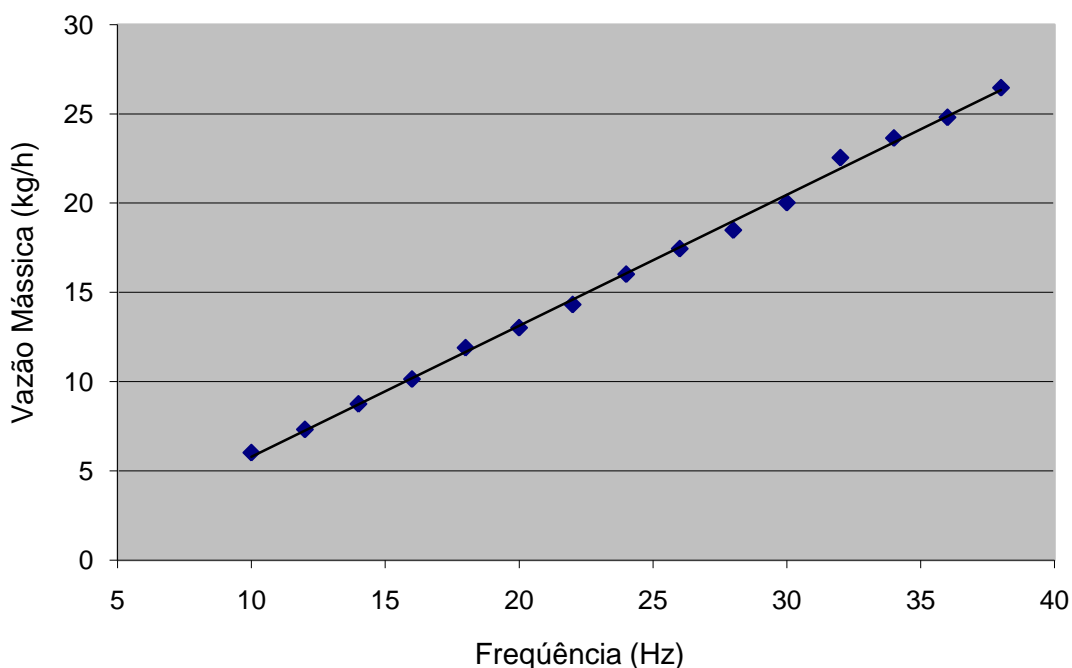


Figura 3.3: Determinação da relação “frequência x vazão mássica”.

Aplicando a regressão linear sobre os pontos obtidos, estabeleceu-se a Equação 3.2, a qual caracteriza o comportamento do alimentador utilizado no processo pirolítico.

$$V_m = 0,73 \cdot f + 1,54 \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

$V_m$  = vazão mássica, kg/h

$f$  = frequência, Hz

(ii) sistema de aquecimento

Para maior precisão no controle da temperatura, o aquecimento foi dividido em dois módulos ao longo do corpo do reator (Figura 3.1, parte b). Cada módulo é composto por um agrupamento de resistências, montadas em feixes longitudinais de tubos cerâmicos, em ligação tipo “estrela”. A potência total é de 7 kW, sendo a alimentação executada em tensão comercial, 220V, trifásica. A Figura 3.4 apresenta o diagrama desta ligação e sua distribuição no perímetro do reator.

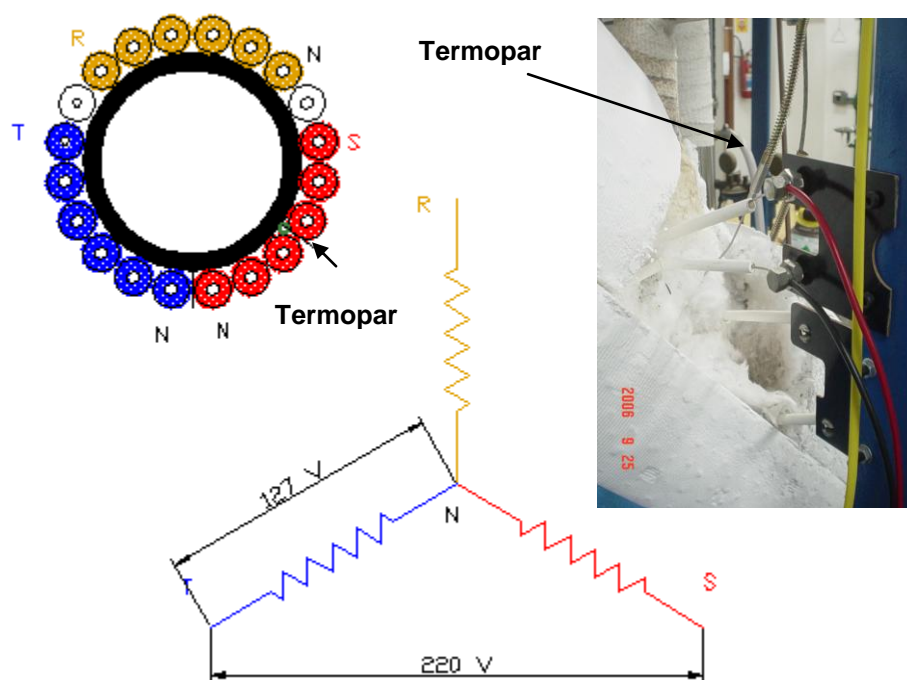


Figura 3.4: Diagrama de ligação e distribuição dos elementos resistivos e detalhe da conexão elétrica.

O controle de temperatura é independente para cada módulo, sendo realizado a partir da indicação de termopares do tipo K (Figura 3.4), inseridos entre os tubos cerâmicos, num total de 4 sensores. A efetividade no controle da potência absorvida pelo equipamento é assegurada pela leitura da corrente (amperagem), através de seis transformadores de corrente (a), montados após os contatores (b), conforme mostra a Figura 3.5. Devido à importância desta

grandeza e sua mensuração, foi destinada uma placa de aquisição de dados (*Computerboards PCI-DAS 1001*), controlada por microcomputador, exclusivamente para este registro e indicação. Como se trata de instrumento com grande capacidade de processamento, foi possível realizar o registro da grandeza “corrente” através do cálculo *rms* (root-mean-square). O emprego do programa de aquisição de dados e controle de processos *Hewlett Packard HP-VEE 5.0* permitiu a elaboração destas rotinas e a apresentação dos resultados na tela do microcomputador durante a execução do processo de pirólise.

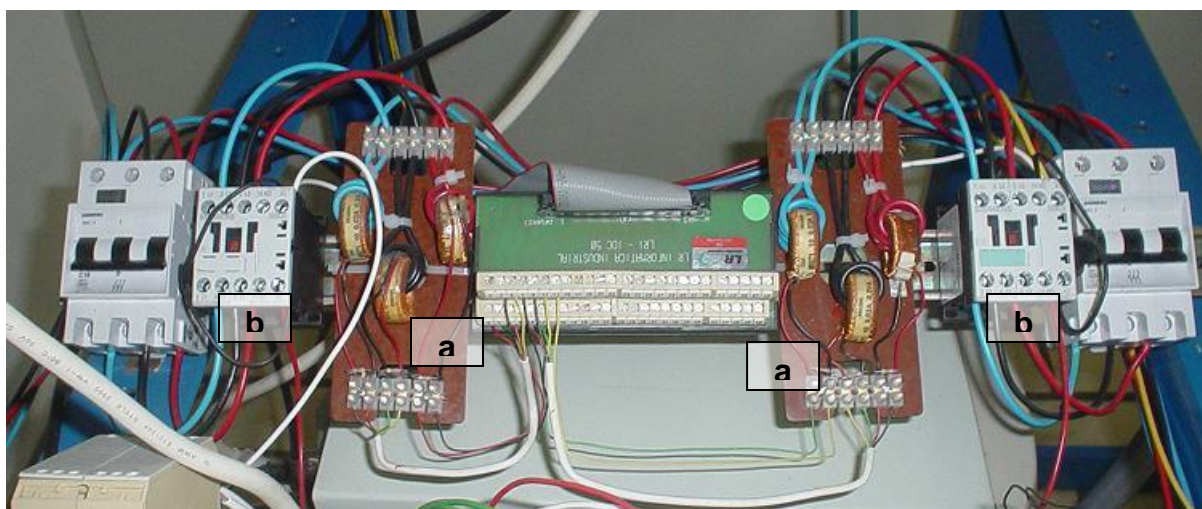


Figura 3.5: Montagem dos blocos de acionamento e transdutores de corrente independentes para cada módulo de aquecimento.

(iii) sistema de baixa pressão (vácuo)

Para a obtenção de vácuo, na vazão e características requeridas, foi montada uma linha de vácuo, empregando uma bomba do tipo “anel líquido”, modelo BVNII-120/20, do fabricante OMEL. Esse equipamento, típico de aplicações industriais, apresenta grande robustez, sendo capaz de absorver eventuais frações já condensadas sem apresentar qualquer dano ou queda no seu desempenho.

A monitoração de pressão é executada em dois pontos: na entrada do reator (Figura 3.1, parte b) e no acumulador de condensado (Figura 3.1, parte e), de modo que algum eventual bloqueio ou operação irregular na região de conversão do reator seja prontamente identificado através da comparação diferencial entre as leituras de pressão. Foram empregados dois

transmissores de pressão modelo TP-691, fornecidos pela empresa NOVUS Ltda, com faixa de leitura de -1 a +1 bar.

A Figura 3.6 apresenta os componentes integrantes do sistema de baixa pressão.

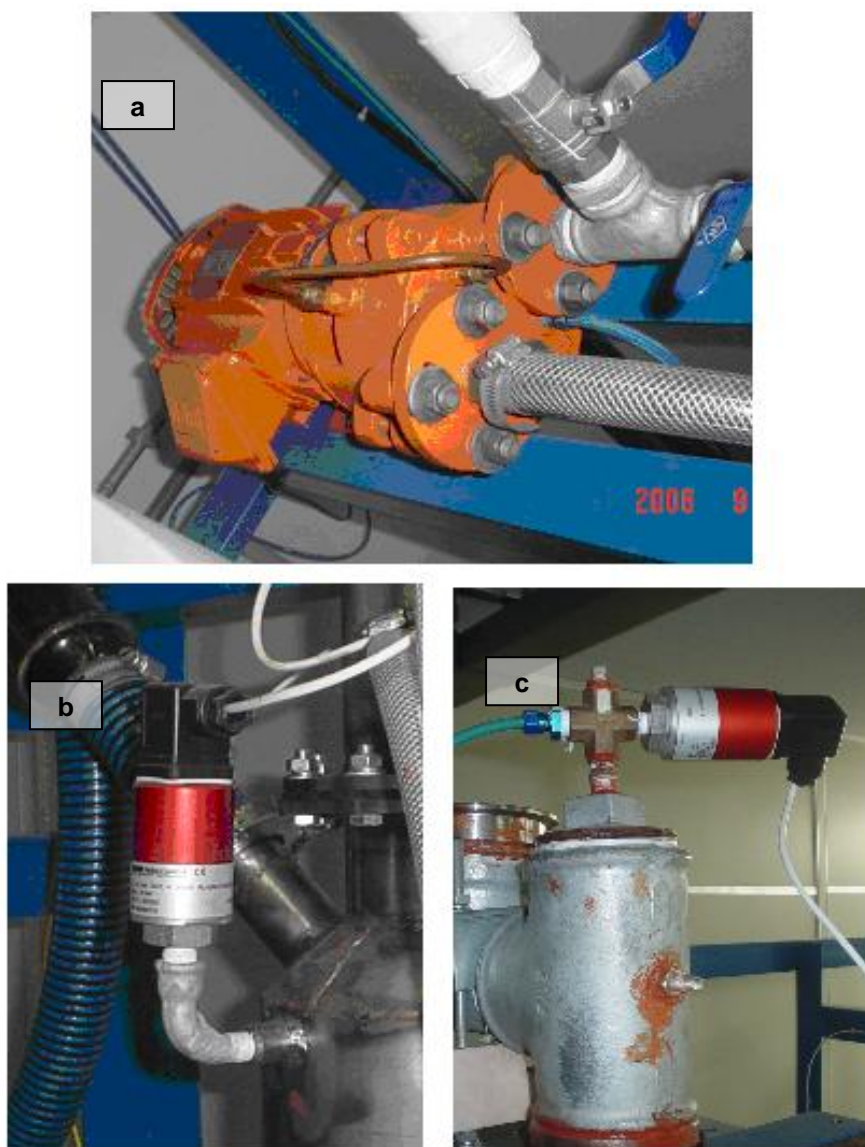


Figura 3.6: (a) Bomba de anel líquido OMEL, modelo BVNII-120/20 e registros de manobra, (b) transmissor de pressão montado no reservatório de condensado e (c) transmissor de pressão montado na entrada do reator.

(iv) sistema de condensação

O processo pirolítico rápido ou ultra-rápido é caracterizado pela geração de voláteis e sua condensação em breve espaço de tempo, da ordem de poucos segundos (BRIDGWATER, 1999b). Para atender a estas características, foi montado um sistema de condensação por contato com recirculação de líquido (Figura 3.1, partes (d), (e) e (h)).

Esse sistema é composto por um condensador de duas seções, sendo a primeira uma zona de contato, onde os produtos líquidos já resfriados são recirculados e aspergidos sobre os vapores quentes, seguindo para a segunda seção, onde uma configuração do tipo “casco e tubo”, resfriado à água, completa a troca térmica. A recirculação de líquidos é promovida por uma bomba de engrenagens, posicionada na saída inferior do reservatório de condensados. Esse componente é acionado através de um variador de frequência, o que possibilita o ajuste da vazão de recirculação. Um termopar instalado na linha de recirculação permite a leitura e registro da temperatura de condensação.

Os vários componentes deste sistema são apresentados na Figura 3.7: (a) bomba de recirculação de condensado, (b) acumulador de condensado, (c) linha de recirculação, (d) bico de injeção do recirculado, (e) condensador de contato líquido-vapor, (f) trocador de calor do tipo “casco e tubo” e (g) termopar na linha de recirculação.



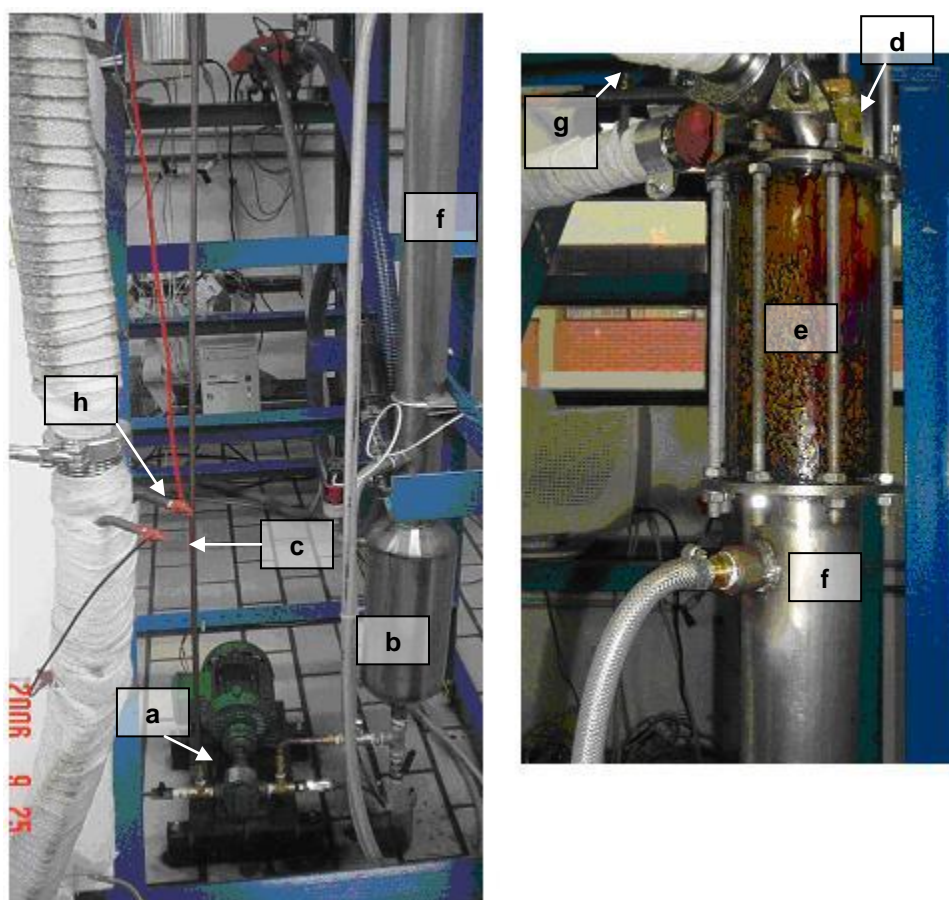


Figura 3.7: Vista geral e detalhe do condensador de contato.

Nos ensaios iniciais, foi verificada a ocorrência de condensação de algumas frações nas saídas de voláteis, demandando a montagem de um sistema de aquecimento auxiliar naquelas tubulações (Figura 3.7, parte h).

(v) sistema de controle e registro

O controle e operação do reator são executados através de um equipamento PC-compatível, de perfil industrial. Adicionalmente, outro equipamento similar é responsável pelo registro da potência absorvida pelo sistema de aquecimento, conforme já comentado.

A Figura 3.8 apresenta um diagrama esquemático deste sistema.

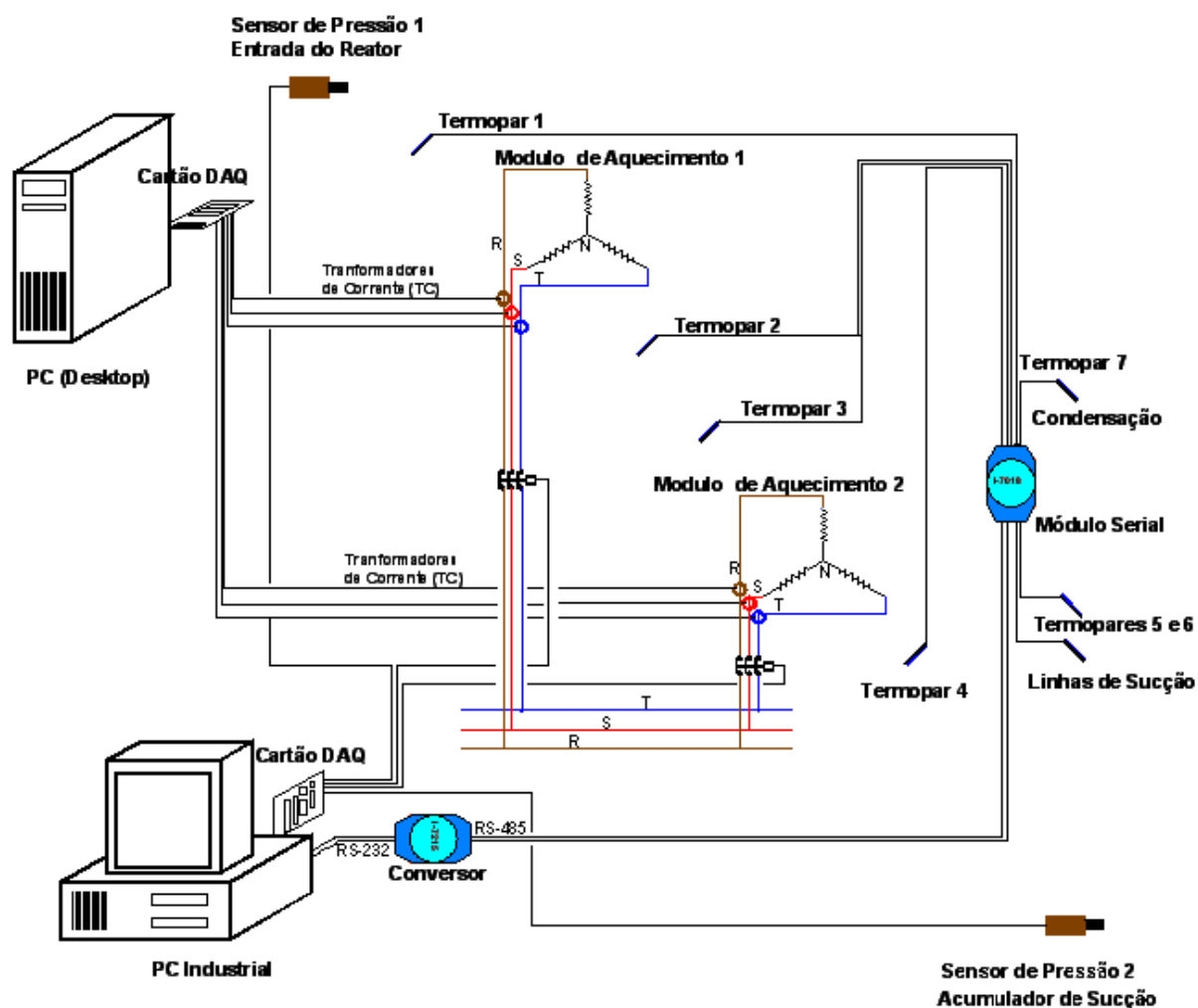


Figura 3.8: Diagrama esquemático do sistema de controle e registro.

Analisando a Figura 3.8, observam-se as várias soluções adotadas para a efetivação da monitoração, controle e acionamento do reator, descritas a seguir.

Para o monitoramento da temperatura, foi empregado um módulo serial de aquisição de dados, modelo I-7018R (marca ICP), com capacidade para a realização de 10 leituras por segundo, divididas em até 8 entradas. Este tipo de módulo apresenta-se eletricamente isolado, sendo dotado de processamento interno para a linearização dos sinais dos termopares. O resultado é o envio, ao equipamento de controle, dos valores de temperaturas prontos para avaliação e registro. Devido às suas características construtivas e ao padrão de comunicação empregado (RS-485), este tipo de módulo apresenta-se extremamente imune a ruídos e

interferências elétricas, problemas muito comuns em equipamentos de maior potência. São monitorados o total de 7 pontos, sendo 4 pontos divididos nos dois módulos de aquecimento, 2 pontos nas saídas dos voláteis (linhas de sucção) e 1 ponto na linha de recirculação do condensado.

A leitura dos valores de pressão é realizada através de uma placa de aquisição de dados (*Computerboards* PCI-DAS 1200), controlada por um microcomputador. O sinal gerado por cada transmissor de pressão, em corrente elétrica (miliampéres), deve ser convertido para potencial (voltagem), de modo a ser processado pela placa de aquisição de dados. Com este objetivo, um resistor de precisão de  $500\ \Omega$  (“shunt”) foi inserido no circuito do transmissor.

(vi) aplicativo de controle e registro

A Figura 3.9 apresenta a tela de controle e registro do aplicativo elaborado para este trabalho experimental empregando o programa *Hewlett Packard* HP-VEE 5.0 .

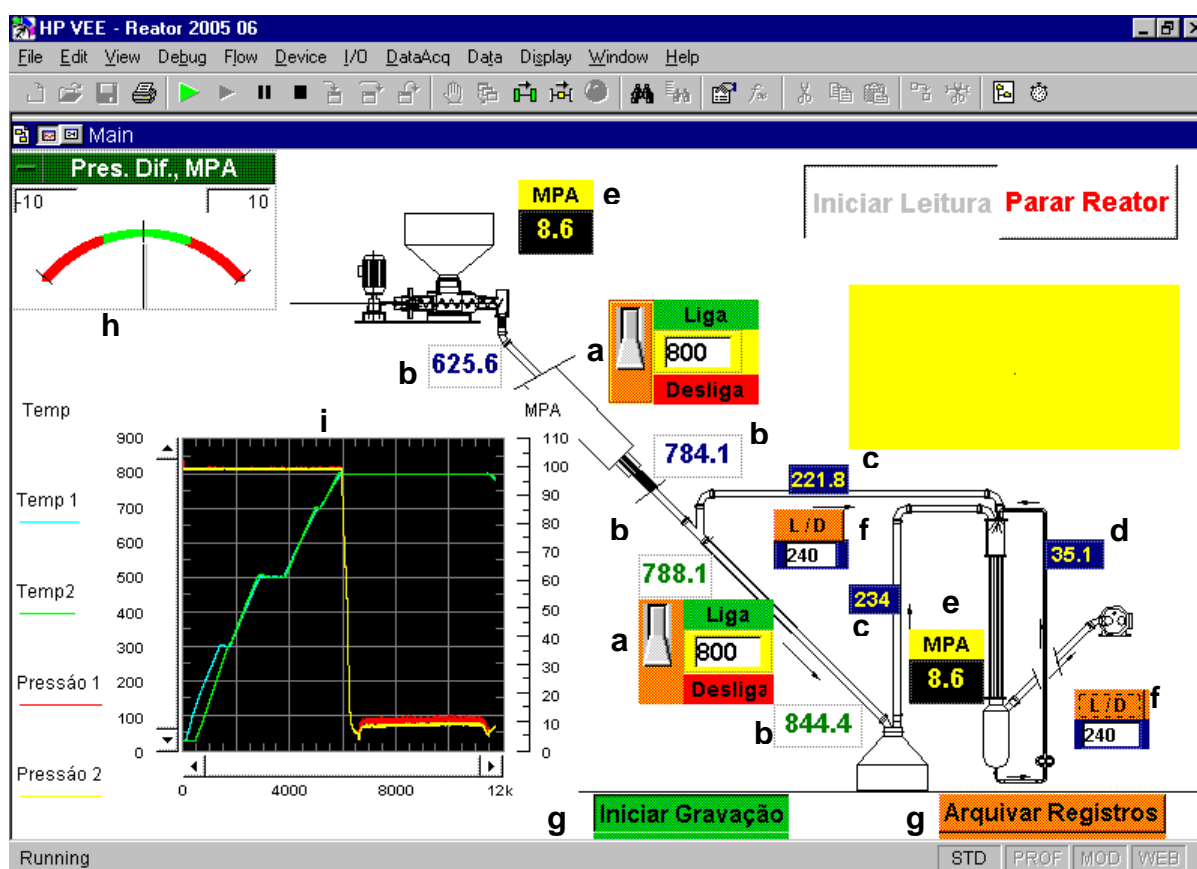


Figura 3.9: Tela de controle e registro da unidade pirolítica.



Na Figura 3.9, é possível observar os diversos elementos de indicação e comando: (a) programação de *set-point* e acionamento dos módulos de aquecimento, (b) leituras de temperatura do reator, (c) leituras de temperaturas das saídas de voláteis (sucção), (d) leitura da temperatura de condensação, (e) leituras de pressão, (f) programação de *set-point* e acionamento do aquecimento auxiliar (saída de voláteis), (g) comandos para início de gravação e registro das variáveis do processo, (h) indicação de pressão diferencial e (i) apresentação gráfica das grandezas P e T. Nota-se que a localização espacial das indicações, na tela, é concordante com a instalação física dos diversos sensores, no reator.

(vii) testes iniciais do reator

A apresentação gráfica das variáveis, conforme mostrado na Figura 3.9, ilustra o comportamento do reator desde o seu acionamento inicial até o final do processo pirolítico, quando o esgotamento da biomassa faz com que cesse a geração de voláteis, provocando uma queda imediata nas leituras de pressão. Observa-se que a escala à esquerda refere-se à temperatura, enquanto a escala à direita referencia a pressão absoluta.

A fração sólida (carvão) resultante deste processamento é ilustrada na Figura 3.10.



Figura 3.10: (A) casca de arroz antes da pirólise e (B) fração sólida resultante do processamento pirolítico a 700°C. Ampliada 5 vezes.

Os rendimentos obtidos, nas condições de teste do reator construído, são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Rendimentos dos produtos pirolíticos obtidos com o reator construído.

Parâmetros de Processo		Rendimento em massa %	
Temperatura de Parede, °C	Frequência do Alimentador,(Hz)	Carvão	Voláteis
850	6	43,0	57,0
850	9	48,3	51,7
800	6	55,9	44,1
800	9	57,5	42,5
750	6	56,4	43,6
750	9	58,7	41,3

### 3.3 PROCESSO TECNOLÓGICO DE OBTENÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS DE CASCA DE ARROZ

A biomassa empregada no estudo (casca de arroz) foi obtida através dos engenhos A.M. e Certaja, dos municípios de Eldorado do Sul e Nova Santa Rita, respectivamente, no estado do Rio Grande do Sul.

O processo de desenvolvimento dos carvões ativados realizado neste trabalho de tese consiste em submeter a amostra de casca de arroz ao processo de pirólise rápida utilizando o reator rápido a vácuo descrito na Seção 3.2. O resíduo sólido (carvão) resultante da pirólise é impregnado com uma solução contendo os agentes ativantes e após é levado à estufa para secagem a 105-110°C por 24 horas.

O material assim impregnado e seco é novamente pirolisado. De acordo com Marcilla *et al.* (2000) carvões ativados gerados por pirólise rápida com duas etapas térmicas resultam em produtos de maior reatividade. Sequencialmente, para a retirada do excesso de agente ativante, a fração sólida é lavada com água destilada até reação neutra. Após esta etapa, o carvão ativado úmido passa por uma nova etapa de secagem em estufa a 105-110°C por 24 horas, estando, após isto, pronto para as devidas aplicações e caracterizações, conforme previsto na metodologia desta tese.

A literatura apresenta que o grau de impregnação (influenciado pela solução impregnante, temperatura e tempo de impregnação) dos agentes químicos e as condições pirolíticas (temperatura e tempo de aquecimento) determinam a estrutura porosa do carvão ativado. Em geral, os trabalhos consultados sugerem o intervalo de 500-900°C para a pirólise, juntamente com agentes químicos com propriedades desidratantes, os quais exercem influências específicas na estrutura superficial do carvão ativado (HAYASHI *et al.*, 2002a; 2002b; LILLO-RÓDENAS *et al.*, 2003; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995).

Neste trabalho de tese foram desenvolvidos carvões ativados considerando a temperatura do reator de 700°C e estudadas as seguintes variáveis no processo de ativação química:

- i) reagentes ativantes:  $K_2CO_3$  e KOH;
- ii) variáveis: concentração das soluções dos reagentes ativantes de 1,5% e 3% e tempos de impregnação de 30 e 60 minutos.

A proporção 1:2 de amostra (carvão) e solução impregnante foi escolhida para resultar numa taxa de impregnação de aproximadamente 2% de acordo com estudos anteriores (HAYASHI, 2002a; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995; PARK, 2002 *apud* SILVA; VASILICH, 2004), sendo o processo de impregnação realizado à temperatura ambiente. Estudos têm sido realizados considerando as variáveis no processo de impregnação, desde processos a quente com duração de 0,5 horas até processos com duração de 24 horas (HAYASHI *et al.*, 2002a; MOLINA-SABIO *et al.*, 1995). Considerando os resultados de estudos anteriores, envolvendo casca de arroz (SILVA; VASILICH, 2004) e a característica de reduzida espessura do material a ser impregnado, optou-se por estabelecer um tempo menor de impregnação (30 e 60 minutos) e a temperatura ambiente, visando à otimização operacional.

Os reagentes ativantes definidos são  $K_2CO_3$  e KOH, ambos reagentes alcalinos, sendo o hidróxido de potássio (KOH) indicado para a preparação de carvões ativados com elevada área superficial. O carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) apresenta-se como uma alternativa aos hidróxidos, estes últimos de custos mais elevados, além de se tratarem de reagentes corrosivos (HAYASHI *et al.*, 2002a). Essa ativação gera a presença dos grupos funcionais (carbonilas, carboxilatos, quinonas, etc.) na superfície do carvão. Estes grupos, dentre outras

características, determinam os mecanismos responsáveis pela adsorção de metais pesados na estrutura destes materiais.

A Figura 3.11 apresenta o fluxograma geral da metodologia aplicada na produção de carvão ativado utilizado na parte experimental desta tese.

Adicionalmente amostras de casca de arroz foram submetidas ao processo pirolítico descrito, sem ativação química, visando à avaliação de suas características texturais em relação aos carvões preparados.

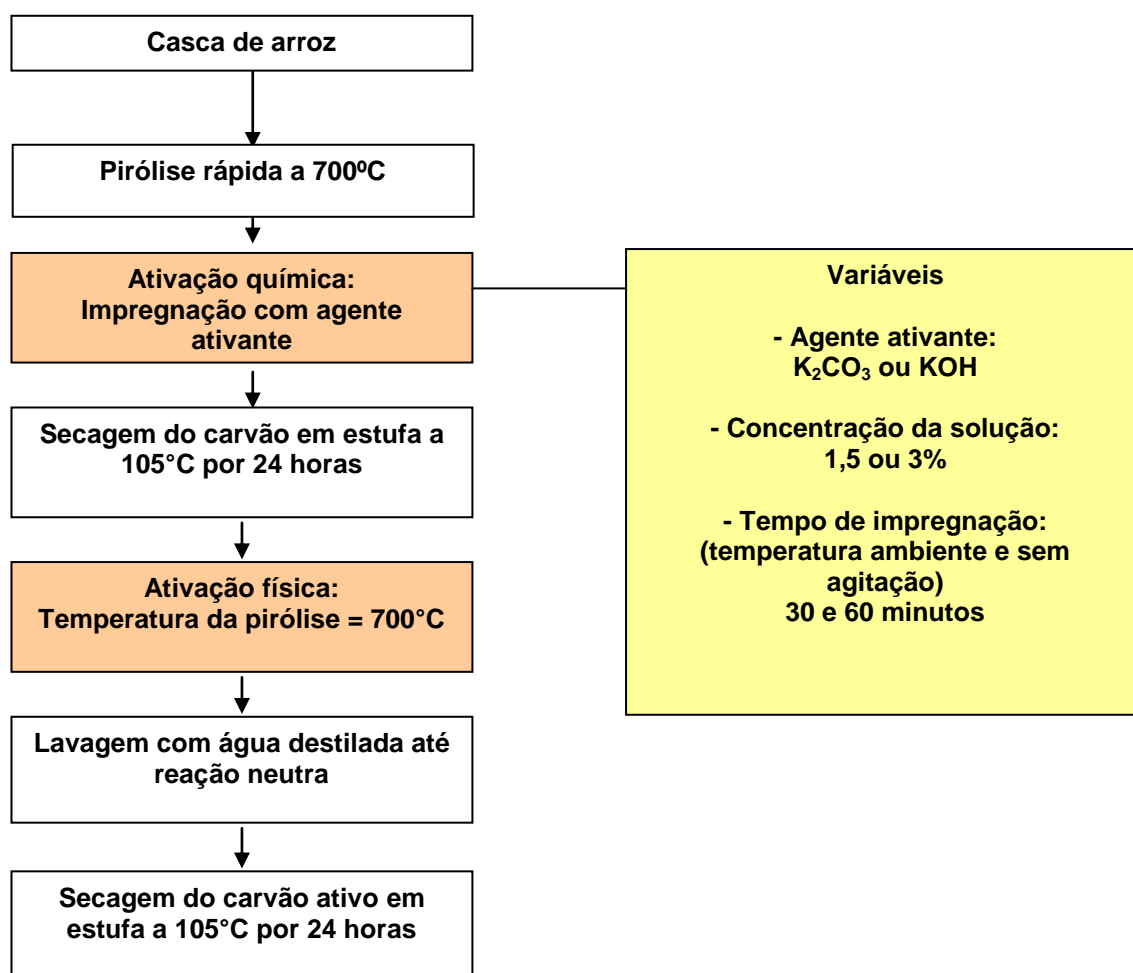


Figura 3.11: Fluxograma para a produção de carvão ativado

A tabela 3.2 apresenta a relação dos carvões ativados preparados e suas respectivas codificações.

Tabela 3.2: Carvões ativados em estudo

Agente ativante	Concentração do agente ativante	Tempo de impregnação	Código do carvão
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	3,0%	30 min	K2/3,0/30
		60 min	K2/3,0/60
	1,5%	30 min	K2/1,5/30
		60min	K2/1,5/60
KOH	1,5%	30min	KO/1,5/30
	3,0%	30 min	KO/3,0/30

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

A seguir são descritas as técnicas adotadas na caracterização dos carvões ativados, bem como a qualidade dos reagentes utilizados e procedimentos laboratoriais.

#### 3.4.1 Reagentes, soluções e limpeza do material

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram de grau analítico (p.a) e não foram submetidos a qualquer tratamento prévio. Todas as soluções foram estocadas em frascos previamente lavados e descontaminados. A descontaminação foi realizada deixando os frascos em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por 24 horas, enxaguados três vezes com água deionizada e em seguida secados à temperatura ambiente. Toda a vidraria utilizada no preparo das diluições foi descontaminada seguindo-se o mesmo procedimento.

#### 3.4.2 Caracterização físico-química dos carvões

A caracterização do carvão ativado é realizada através de algumas propriedades físicas e químicas, tais como: teor de umidade, teor de cinzas totais, pH, condutividade elétrica e densidade.

Para análise do teor de umidade e de cinzas totais, foram utilizados os métodos de teste padrões da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 2867-95 (99) e D 2866-94 (99), respectivamente. Nestes ensaios foi utilizada a estufa de aquecimento para a determinação do teor de umidade e o forno mufla para a determinação do teor de cinzas.

A determinação de pH foi realizada pelo método ASTM D3838-80 (99), que basicamente consiste em preparar uma suspensão do carvão ativado em água deionizada e submetê-la à leitura no aparelho medidor de pH. Fez-se uso do aparelho pHmetro DM 20 da marca Digimed.

A determinação de densidade aparente foi realizada através de método indireto. Inicialmente, pesa-se um recipiente cilíndrico de vidro, com capacidade volumétrica de 5cm<sup>3</sup>. Enche-se o receptáculo com carvão ativado, previamente seco em estufa, até sua borda, removendo-se o excesso de material. Posteriormente, pesa-se o conjunto e o valor da densidade é dada pela Equação 3.3.

$$D_{\text{Aparente}} = \frac{mca - mr}{V} \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde, *mca* = massa do recipiente com carvão ativado seco (g); *mr* = massa do recipiente (g); *V* = volume do recipiente = 5,00 cm<sup>3</sup>.

Para a análise de condutividade elétrica adotou-se o método descrito por Ahmedna (1998, *apud* NG *et al.*, 2002) que consiste inicialmente em preparar uma solução a 1% (p/p) do carvão em água sob agitação durante 20 minutos na temperatura ambiente. Para tais leituras, fez-se uso do aparelho condutivímetro DM 31 da marca Digimed.

A determinação da carga superficial negativa do carvão ativado, parâmetro importante para avaliação de adsorção de íons metálicos, foi realizada segundo o método titulométrico modificado recomendado por Boehm (1994, *apud* LIMA; MARSHALL, 2005; TOLES *et al.*, 2000). O método modificado visa quantificar o total de grupos oxigenados na superfície do carvão (especialmente grupos carboxílicos, mas também carbonilas, fenólicos e lactonas). O método envolve o preparo de uma suspensão de 0,25g do carvão e 25mL de solução de NaOH 0,1000 ± 0,0005N que é mantida durante 24 horas, sob agitação à temperatura ambiente. Após este tempo, o material é filtrado e a uma alíquota de 10mL do filtrado é adicionado 15mL de ácido clorídrico (HCl) 0,1000 ± 0,0005N. O HCl neutraliza o NaOH não reagido. A solução residual (HCl em excesso) é quantificada por titulometria com 0,1000 ± 0,0005N de NaOH, usando azul de bromotimol como indicador. O volume consumido de NaOH para neutralizar a

amostra é convertido em carga superficial negativa com resultados expressos em mmol H<sup>+</sup> equivalentes/g carvão, segundo a Equação 3.4.

$$C_s = U_b R_b N / M_c \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde,  $C_s$  = carga superficial por massa do adsorvente em mmol H<sup>+</sup> eq/g;  $U_b$  = diferença do NaOH titulado e o ensaio em branco;  $R_b$  = razão entre o volume da base na suspensão original e o volume usado na titulação do filtrado;  $N$  = normalidade do HCl e  $M_c$  = massa do carvão em gramas.

Quanto à avaliação estatística das análises físico-químicas realizadas, utilizou-se um delineamento inteiramente ao acaso com 3 réplicas. Os resultados foram avaliados mediante análise de variância e a comparação entre médias foi realizada através do teste de Tukey a nível de 5% de significância. Fez-se o uso do software SPSS 1.4 para Windows.

### 3.4.3 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio – Determinação da área superficial específica

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras (carvões ativados) foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) utilizando o equipamento (porosímetro da Micromeritics, modelo ASAP 2010) instalado no Laboratório de Carvão Ativado do Centro Tecnológico da Universidade Federal da Paraíba, UFPB (Figura 3.12).



Figura 3.12: Porosímetro Micromeritics modelo ASAP 2010.

A partir da curva de adsorção de nitrogênio obtém-se a área superficial específica (método BET), enquanto que, a partir da isoterma de dessorção, é obtida a distribuição de tamanho de poros (BJH) (BARRET *et al.*, 1951).

O método BET consiste em determinar o volume de gás adsorvido a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

A amostra é previamente degaseificada a 250°C a vácuo por aproximadamente 3 horas no porosímetro. Então é submetida à pressão progressiva de nitrogênio  $P/P_o$  de 0 até 1 onde  $P$  é a pressão de equilíbrio e  $P_o$ , a pressão atmosférica. A seguir, traça-se o gráfico  $P/V^a (P_o - P)$  em função de  $P/P_o$ , onde  $V^a$  é o volume de gás adsorvido, e obtém-se uma reta. Calcula-se então a área superficial da amostra, segundo a Equação 3.5.

$$S = [1/(\alpha + i)] \times N \times a_m \quad \text{Equação 3.5}$$



onde  $S$  é a área superficial,  $\alpha$  e  $i$  são os coeficientes da reta,  $N$  é o número de Avogadro e  $a_m$  equivale a  $0,162\text{nm}^2$  (área da superfície ocupada por uma molécula de  $\text{N}_2$ ).

Quando o valor de  $(P/P_o) = 1$  é atingido, procede-se à obtenção da isoterma de dessorção, que consiste em eliminar, através da aplicação de vácuo, uma certa quantidade do gás do sistema e aguardar que ocorra o novo equilíbrio. Isso é feito até o ponto de equilíbrio baixar cerca de  $0,3P_o$ .

O método  $t$ -plot foi empregado para calcular o volume e a área de microporos.

#### 3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos carvões ativados foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias geradas por contraste topográfico através de um microscópio eletrônico, LEO 1430, do Laboratório de Solidificação Rápida do Centro de Tecnologia da UFPB.

As amostras foram colocadas em um porta-amostra, e ali fixadas com verniz de prata. Para realização das análises foram utilizadas várias resoluções e voltagens de aceleração (em kV), anotadas nas margens das imagens resultantes.

### 3.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ATENUAÇÃO DO MEIO REATIVO (CARVÃO ATIVADO) COMO BARREIRA REATIVA

Após a preparação dos materiais reativos (carvões ativados), deve-se proceder à avaliação do seu comportamento frente à aplicação desejada. Essa avaliação é realizada em duas condições básicas: ensaios estáticos (ensaios de equilíbrio em lote ou batelada) e ensaios de coluna. No presente trabalho de tese, esses ensaios foram adotados para a avaliação da capacidade de atenuação de cromo hexavalente do meio reativo – carvão ativado - e sua aplicabilidade em barreiras reativas permeáveis.

Visando racionalizar os procedimentos, o ensaio de coluna foi executado com uma amostra (meio reativo) que se apresentou eficiente na remoção do cromo nos ensaios de batelada.

### 3.5.1 Estudo de adsorção – Ensaio de equilíbrio em lote

Os ensaios de batelada (equilíbrio em lote) são empregados na seleção preliminar dos possíveis meios reativos e na avaliação da atenuação de contaminantes. Esses ensaios consistem em colocar o carvão ativado e a solução do contaminante em frascos de vidro e monitorar, ao longo do tempo, a variação da concentração do contaminante.

O desempenho dos carvões ativados preparados para adsorção de Cr(VI) foi investigado utilizando-se soluções aquosas do metal. Uma solução padrão matriz de 100mg/L de cromo hexavalente foi preparada pela dissolução de uma quantidade adequada de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) em água deionizada. A partir da solução matriz, diversas diluições foram realizadas para a obtenção das soluções padrões, utilizadas nos diferentes ensaios. A quantificação do Cr(VI) foi procedida através do método espectrofotométrico da difenilcarbazida, segundo Viamajala *et al.* (2006), no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 542nm. O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro de marca Fento, modelo 482.

#### 3.5.1.1 Ensaio preliminares – Influência de alguns parâmetros na remoção de Cr(VI)

Foram preparadas soluções padrões de Cr(VI) e avaliadas as influências do tempo de contato adsorvente/adsorbato, pH e concentração do adsorbato na adsorção/remoção de Cr(VI). Para o estudo desses parâmetros adotou-se trabalhar apenas com os carvões ativados quimicamente com o reagente  $K_2CO_3$ .

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e em duas dosagens adsorvente/adsorbato (1g/L e 5g/L). O cromo residual foi quantificado por espectrofotometria, método da difenilcarbazida ( $\lambda=542nm$ ). Todos os ensaios realizados, considerando as diferentes condições de estudo adotadas, foram executados em triplicata.

Para o estudo da influência da concentração de cromo hexavalente, foram preparadas cinco soluções padrões de Cr(VI): 0,20 – 0,40 – 0,60 – 0,80 – 1,00 mg/L, todas com pH = 1,25. Para o estudo da influência do pH da solução, foram preparadas cinco soluções padrões de Cr(VI) a 0,500 mg/L, porém, variando-se o pH de cada uma, no intervalo de 0,5 a 2,5. Para o estudo da influência do tempo de contato, foi utilizada uma solução padrão de Cr(VI) a 0,5 mg/L, com pH = 1,25 e avaliado o efeito do tempo de contato (0,5h; 1,0h; 1,5h; 2,0h; 2,5h; 3,0h; 3,5h; 4,0h e 4,5h).

### 3.5.1.2 Ensaios de equilíbrio em lote com Cr(VI)

Os carvões preparados foram submetidos aos ensaios nas dosagens de 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,5 e 4,0g por litro de solução do íon metálico, em pH = 6 (solução tamponada). O pH próximo à neutralidade foi adotado por ser característico de águas superficiais e subterrâneas (FLURY *et al.*, 2009; SASAKI *et al.*, 2008). Os ensaios de adsorção foram conduzidos à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) em agitador mecânico (150 rpm) pelo período de 24 horas. No final das 24 horas as amostras foram removidas do agitador e o pH da solução foi medido, verificando a sua manutenção em  $\text{pH} = 6 \pm 0,2$ . Sequencialmente o sistema foi filtrado e a solução encaminhada para a análise espectrofotométrica do Cr(VI) residual (método da difenilcarbazida;  $\lambda=542\text{nm}$ ). Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 3.13 ilustra o carvão ativado após pesagem e o sistema de agitação por 24 h a 150 rpm em agitador mecânico. A Figura 3.14 apresenta o sistema de filtração.



A



B

Figura 3.13: (A) Carvão ativo após pesagem e (B) ensaios de adsorção em agitador mecânico por 24h a 150 rpm.



Figura 3.14: Sistemas de filtração

Adicionalmente a estes ensaios, foi realizado outro experimento, submetendo o carvão ativado K2/3,0/30 ao mesmo procedimento anterior (ensaios nas dosagens de 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 4,0g por litro de solução do íon metálico) em  $\text{pH} = 2$  (solução tamponada). O  $\text{pH} 2$  foi adotado em função dos resultados favoráveis em  $\text{pH}$ s baixos obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote (Capítulo 4, da presente tese). Outros autores também apresentam resultados satisfatórios em  $\text{pH}$ s abaixo de 3, obtidos com diferentes carvões ativados (BABEL; KURNIAWAN, 2003; MOHANTY, *et al.*, 2005b; RANGANATHAN, 2000).

Todos os carvões foram analisados segundo o modelo de Freundlich de isotermas de adsorção.

### 3.5.2 Estudo de adsorção – Ensaio de coluna

Os ensaios de coluna complementam a avaliação do meio reativo feita através dos ensaios em batelada, já que simulam as condições de fluxo no meio poroso. O ensaio consiste em percolar a solução do contaminante através de uma coluna cilíndrica preenchida com o material reativo. É feito, então, o monitoramento da concentração do contaminante na saída da coluna.

O dispositivo montado para este ensaio foi uma coluna constituída de um cilindro de vidro, com diâmetro interno de 3,0 cm e 20,0 cm de comprimento útil. Em ambas as extremidades do cilindro, foram fixados discos de aço inoxidável nos quais foram rosqueadas as conexões de alimentação e descarga da solução contaminante. A rigidez do conjunto foi assegurada pelo emprego de 4 tirantes de aço. Em cada extremidade do cilindro de vidro, foi inserido um

disco de material cerâmico poroso, visando uma distribuição do fluxo do contaminante com maior homogeneidade.

As Figuras 3.15 e 3.16 apresentam o desenho esquemático do dispositivo e a imagem do ensaio de coluna no laboratório, respectivamente.

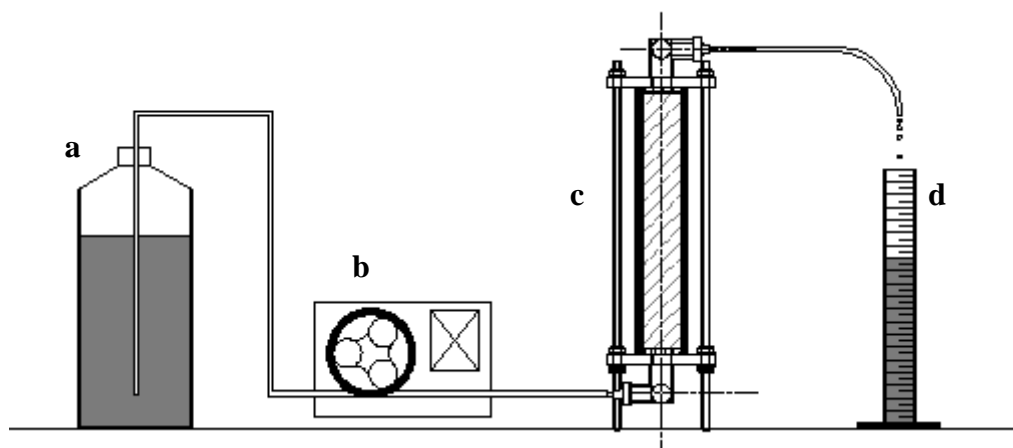


Figura 3.15: Desenho esquemático da montagem do ensaio de coluna.

A solução contaminante foi armazenada em um recipiente de polietileno (a), sendo o seu volume recomposto diariamente, na medida do consumo observado. Uma bomba peristáltica (b) Instrutherm, modelo BP1000, proporcionou a injeção do contaminante pela base da coluna (c), em vazão constante ao longo do ensaio. A solução percolada foi coletada em uma proveta (d) e seu volume registrado continuamente.



Figura 3.16: Ensaio de coluna realizado no laboratório

Os materiais empregados nesta montagem, como o aço inoxidável (discos), vidro (corpo da coluna, proveta), cerâmica porosa, latão (conexões) e polietileno (mangueiras, reservatório), foram selecionados por serem quimicamente adequados ao contato com a solução contaminante, sem riscos de degradação ou contaminação do experimento.

Uma vez concluída a moldagem da coluna, com o emprego de 31g do meio reativo (carvão ativado K2/3,0/30), foi percolada água deionizada até observar-se a sua saturação. Neste momento, o dispositivo foi pesado em uma balança eletrônica semi-analítica marca Marte,

modelo AS2000, com resolução de 0,1g. A diferença de massa verificada entre a coluna seca e a coluna saturada com água (método gravimétrico) foi adotada como sendo o volume de poros do dispositivo, resultando no valor de 119 cm<sup>3</sup>. A porosidade, determinada pela divisão do volume de poros pelo volume total da coluna, foi de 0,84. Procedimentos similares foram realizados por Komnitsas *et al.* (2004) e Sasaki *et al.* (2008) em ensaios de coluna visando à aplicação de meios reativos em BRPs na remoção de contaminantes em águas subterrâneas.

Após a percolação inicial com água deionizada (o equivalente a 40 volume de poros), foi iniciada a passagem com a solução contaminante de Cr(VI) a 10mg/L no pH 6. A vazão empregada foi definida visando reproduzir as reais condições de funcionamento de uma barreira reativa.

Segundo Gusmão (1999), a velocidade do contaminante em um sistema tipo *funnel-and-gate* pode variar de 2 a 8 vezes a velocidade do aquífero. Admitindo-se uma velocidade do aquífero da ordem de 30cm/dia (~1 ft/dia) (KOMNITSAS *et al.*, 2004), verifica-se que um reator, nesta configuração, pode apresentar velocidade de passagem de até 240 cm/dia. Considerando que, com a instalação de uma BRP utilizando a técnica de escavação revestida, obtém-se uma espessura do meio reativo de 60 cm (Day *et al.*, 1999), calcula-se o tempo de residência da pluma contaminante no meio reativo em 6 horas.

Deste modo, a vazão empregada neste ensaio de coluna foi equivalente ao volume de poros do dispositivo, de 119 cm<sup>3</sup>, dividido pelo tempo de residência (ou de contato) da solução contaminante, de 6 horas. A vazão assim definida foi de 0,33 cm<sup>3</sup>/min.

O ensaio com a percolação do contaminante teve a duração de cerca de 390 horas até a saturação do meio adsorvente. Durante este período foram coletadas amostras diárias do efluente, sendo verificada a manutenção do pH = 6 ± 0,2. Seqüencialmente as amostras foram submetidas à análise espectrofotométrica do Cr(VI) pelo método da difenilcarbazida ( $\lambda=542\text{nm}$ ). As Figuras 3.17 e 3.18 ilustram a atividade experimental de análise espectrofotométrica do Cr(VI) e o sistema de medição de pH, respectivamente.

Adicionalmente, foi determinado o coeficiente de condutividade hidráulica (*k*) do carvão ativado K2/3,0/30, de acordo com a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) NBR 13292:1995, em permeâmetro de carga constante, disponível na UFPB.





Figura 3.17: Análise espectrofotométrica do Cr(VI)



Figura 3.18: Sistema para medição de pH com pHmetro digital



## **4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

### **4.1 INTRODUÇÃO**

Neste Capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos métodos experimentais descritos no Capítulo 3. Referem-se à caracterização físico-química dos carvões, análise textural e morfológica, os resultados dos ensaios de equilíbrio em lote e do ensaio em coluna.

Nota-se que existem muitos estudos na literatura relativos ao preparo e caracterização de carvões ativados oriundos de resíduos lignocelulósicos, grande parte mencionados na revisão bibliográfica deste trabalho, mas não há informação sobre carvões ativados de casca de arroz resultantes de pirólise rápida à vácuo, sua caracterização e aplicação na remoção de cromo hexavalente.

Quanto ao processo térmico (pirólise) empregado nesta tese no preparo dos carvões ativados de diferentes biomassas, observa-se que a grande maioria dos trabalhos é resultante de reatores em escala de bancada/laboratorial. A Tabela 4.1 apresenta uma relação destes trabalhos, com foco no reator/sistema empregado e algumas características experimentais adotadas.

Tabela 4.1: Relação de trabalhos e equipamentos utilizados no desenvolvimento de carvões ativados

Fonte	Precursor	Aparato	Condições de processo
YALÇIN; SEVINÇ (2000)	Casca de arroz	Reator tubular inox, diâmetro 70mm, comprimento 160mm, inserido horizontalmente em forno mufla	Pirólise: 600 °C, durante 3h. Gás de arraste: argônio (3L/min.) Ativação: CO <sub>2</sub> , durante 1h
GUO <i>et al.</i> (2002)	Casca de arroz		Pirólise: 350 – 500°C. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: KOH / NaOH, 650 – 850°C, durante 1h
MOHANTY <i>et al.</i> (2005b)	Noz de <i>Terminalia arjuna</i>	Reator tubular de aço inox inserido em forno mufla, 10g de amostra	Pirólise: 300 – 600°C, 1 a 3h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: ZnCl <sub>2</sub>
RANGANATHAN (2000)	Folhas de <i>Casurina equisetifolia</i>	Recipientes cerâmicos e forno mufla, 25g de amostra	Pirólise: 425°C, 1h, ausência de ar Ativação: CO <sub>2</sub> , 850°C, durante 30min
ISMADJI <i>et al.</i> ( 2005)	Serragem de Teca	Reator tubular vertical, 150g de amostra	Pirólise: 600°C, 1h, Vácuo 20kPa Ativação: Vapor+ N <sub>2</sub> 750-900°C, durante 1h, 30g de amostra
HAYASHI <i>et al.</i> (2002a)	Casca de grão-de-bico	Recipiente cerâmico em reator tubular de diâmetro 38mm.	Pirólise: 500 – 900°C, durante 1h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 500 – 900°C, durante 1h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> , 500mL/min.
MARCILLA <i>et al.</i> (2000)	Casca de amêndoas	Reator tubular de aço inox, diâmetro 52mm, comprimento 700mm, inserido em forno elétrico vertical, 100g de amostra	Pirólise: 275 – 400°C, 1h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: CO <sub>2</sub> , 850°C, durante 1h

Fonte	Precursor	Aparato	Condições de processo
EL-HENDAWY (2005)	Espiga de milho		Pirólise: 550°C, durante 3h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: Vapor + N <sub>2</sub> , 900°C
LIMA; MARSHALL (2005)	Cama de aviário	Reator inserido em forno de lastro	Pirólise: 700°C, durante 1h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: Vapor, 800 °C, durante 15 – 75 min.
MALIK (2003)	Serragem de mogno e casca de arroz		Pirólise: 400 - 500°C, durante 1h. Ativação: Vapor, 600 – 800°C durante 1h
DEIANA <i>et al.</i> (2008)	Casca de arroz	Reator tubular de aço inox inserido em forno, 1.500g de amostra	Pirólise: 500°C, durante 1h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: Vapor + N <sub>2</sub> , 850°C, durante 105 min.
MOLINA-SABIO <i>et al.</i> (1995)	Caroço de pêssego	Reator cilíndrico horizontal, 50g de amostra	Pirólise: 450°C, 4h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 450°C, durante 4h
BAQUERO <i>et al.</i> (2003)	Casca de grãos de café	Reator vertical tubular de quartzo, inserido em forno elétrico, 10g de amostra	Pirólise: 450°C, durante 1h. Gás de arraste: Argônio Ativação: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 450°C, 1h. Gás de arraste: Argônio
HU <i>et al.</i> (2003)	Caroço de dendê e casca de côco	Reator tubular, 20 g de amostra	Pirólise: 800°C, durante 80 min. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: CO <sub>2</sub> , 800°C, durante 2- 5 h
RODRIGUEZ-REINOSO <i>et al.</i> (1994)	Caroço de azeitona	Reator horizontal	Pirólise: 850°C, durante 2h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação Vapor e CO <sub>2</sub> , 750 –850°C

Fonte	Precursor	Aparato	Condições de processo
SU <i>et al.</i> (2003)	Casca de côco	Reator tubular vertical inserido em forno elétrico, 30g de amostra	Pirólise 350°C 120min. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: N <sub>2</sub> , 850°C, durante 1h
AHMADPOUR; DO (1995)	Carvão comercial	Reator tubular de quartzo, diâmetro 25,4mm, 10g de amostra	Ativação: CO <sub>2</sub> , 800°C
KAILAPPAN <i>et al.</i> (2000)	Cavacos de <i>Prosopis juliflora</i>	Forno mufla, 10g de amostra	Pirólise: 100 – 700°C, durante 1h. Ativação: ZnCl <sub>2</sub> , 500 – 700°C, durante 15 - 75min
NAGANO <i>et al.</i> (2000)	Resíduo sólido urbano	Reator tubular de quartzo, inserido em forno, 1g de amostra	Pirólise: 450°C, combustão parcial Ativação: Vapor+N <sub>2</sub> , 850°C,
KADIRVELU <i>et al.</i> (2000)	Serragem de coqueiro	Cadinho inserido em forno mufla, 25g de amostra	Pirólise / Ativação: 700°C, durante 30min
FERRAZ; MONTEIRO (2000)	Casca de amêndoas	Reator de sílica inserido em forno tubular	Pirólise: 850°C, durante 1h Ativação: CO <sub>2</sub> , 825°C
WILLIAMS; REED (2006)	Fibra vegetal	Reator de leito fixo, diâmetro 65mm, comprimento 200mm, inserido em forno tubular elétrico. 50g de amostra	Pirólise: 800°C, durante 2h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação física: Vapor + N <sub>2</sub> , 800°C, Ativação química: ZnCl <sub>2</sub> , 450 – 650°C, Gás de arraste: N <sub>2</sub>
ROSAS <i>et al.</i> (2009)	Fibra de cânhamo	Reator tubular horizontal	Ativação: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 400 -550°C, durante 2h. Gás de arraste: N <sub>2</sub>
KUMAGAI <i>et al.</i> (2009)	Casca de arroz	Reator tubular de aço inox, diâmetro 44mm, 10g de amostra	Pirólise: 400°C, durante 1h. Gás de arraste: N <sub>2</sub> Ativação: CO <sub>2</sub> , 800 – 900°C, durante 1h

Observa-se que, na sua maioria, os trabalhos empregam processos em batelada, com quantidades diminutas de amostras em sistemas que adotam gás de arraste inerte (nitrogênio ou argônio) para assegurar as condições anaeróbias necessárias ao processo de pirólise.

No equipamento desenvolvido neste trabalho de tese, o processamento dá-se de forma contínua, empregando vácuo industrial que por sua vez assegura as condições anaeróbias necessárias, dispensando o emprego de gás de arraste.

Destaca-se ainda que os carvões ativados caracterizados e utilizados nos ensaios de aplicação na remoção de Cr(VI) são resultantes do emprego de uma unidade pirolítica de maior porte, permitindo que o resultado deste desenvolvimento forneça base segura para a construção de uma unidade piloto ou pré-industrial para a produção de carvões ativados específicos.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS CARVÕES ATIVADOS

Os carvões ativados resultantes da pirólise rápida de casca de arroz foram produzidos a partir da metodologia apresentada na Seção 3.3, do Capítulo 3. Foram produzidos nesta tese seis tipos de carvões ativados, considerando os reagentes ativantes ( $K_2CO_3$  e KOH) e suas respectivas condições de impregnação. As propriedades físicas e químicas dos carvões foram determinadas e são apresentadas na Tabela 4.2, em função do reagente ativante, da sua concentração e do tempo de impregnação.

Tabela 4.2: Caracterização físico-química dos carvões ativados.

Carvão	Umidade (%)	Cinzas (%)	pH	Densidade aparente ( $g/cm^3$ )	Condutividade elétrica ( $\mu S/cm$ 25°C)	Carga superficial negativa (mmol $H^+$ eg/g carvão)
K2/1,5/30	4,39 <sup>a</sup>	43,84 <sup>a</sup>	7,60 <sup>a</sup>	0,2291 <sup>a</sup>	84,06 <sup>a</sup>	1,02 <sup>a</sup>
K2/3,0/30	3,67 <sup>a</sup>	45,76 <sup>a</sup>	7,38 <sup>a</sup>	0,2332 <sup>a</sup>	62,37 <sup>a</sup>	0,52 <sup>b</sup>
K2/1,5/60	4,44 <sup>a</sup>	47,75 <sup>a</sup>	7,23 <sup>a</sup>	0,2289 <sup>a</sup>	89,50 <sup>a</sup>	0,77 <sup>a</sup>
K2/3,0/60	3,62 <sup>a</sup>	43,80 <sup>a</sup>	7,88 <sup>a</sup>	0,2306 <sup>a</sup>	74,17 <sup>a</sup>	0,53 <sup>b</sup>
KO/1,5/30	4,33 <sup>a</sup>	43,63 <sup>a</sup>	6,98 <sup>a</sup>	0,2290 <sup>a</sup>	69,70 <sup>a</sup>	0,86 <sup>a</sup>
KO/3,0/30	4,04 <sup>a</sup>	43,45 <sup>a</sup>	7,74 <sup>a</sup>	0,2279 <sup>a</sup>	64,70 <sup>a</sup>	0,53 <sup>b</sup>

(Valores com mesma letra, em coluna, não há diferença ao nível de 0,05 de significância. Valores com letras diferentes, em coluna, a diferença entre as médias é significativa ao nível de 0,05. Software SPSS 1.4 para Windows, trabalhando-se a ANOVA com teste de Tukey)

Observa-se que os valores obtidos para o teor de umidade (3,62 a 4,44%) foram satisfatórios e não apresentaram diferença ao nível de 0,05 de significância para os carvões preparados. Este parâmetro está relacionado ao processo de ativação que contempla na sua finalização a etapa de secagem em estufa a 105-110°C por 24 horas. Portanto, os resultados obtidos estão concordantes com o processo tecnológico adotado, não havendo diferença metodológica nos seis carvões preparados. Teores de umidade elevados não são desejáveis uma vez que apresentam o comprometimento dos poros com moléculas de água. Cabe salientar que carvões ativados comerciais apresentam na sua especificação técnica a indicação de um teor de umidade máximo de 10% (MARTON *et al.*, 2003). Valores inferiores a 10% de umidade também foram obtidos por outros pesquisadores em seus estudos, como Malik (2003) com o carvão ativado de casca de arroz por ativação física em corrente de vapor d'água (6,62% de umidade) e Garg *et al.* (2003) com carvões ativados de serragem (3,80%).

Os teores de cinzas (Tabela 4.2) apresentaram-se elevados, quando comparados aos diversos carvões comerciais, normalmente menores que 10% (MARTON *et al.*, 2003; NG *et al.*, 2002). A Tabela 2.17 apresentada no Capítulo 2 desta tese, ilustra valores obtidos para o teor de cinzas de carvões resultantes de resíduos agrícolas (bagaço de cana e casca de noz) e carvões comerciais; todos inferiores a 10%. Esta propriedade está fortemente vinculada à natureza da matéria-prima empregada, portanto já era esperado um valor desta magnitude (43 a 47%), visto que a casca de arroz (material precursor) apresenta, em média, 17% de cinzas na sua constituição básica.

Vários autores salientam as limitações de carvões ativados com elevados teores de cinzas. Segundo Ramos *et al.* (2009) a matéria mineral causa um efeito dielétrico sobre o processo de adsorção, adsorvendo, preferencialmente, água devido ao caráter hidrofílico. As cinzas, resíduo da incineração do material, consistem, principalmente, de sílica, alumínio, ferro, potássio, magnésio e cálcio. De acordo com NG *et al.* (2002), a presença de metais no carvão ativado não é desejada, pois estes metais podem catalisar reações indesejadas em aplicações específicas ou interferir competitivamente na adsorção.

Por outro lado, a sílica, principal constituinte das cinzas da casca do arroz, é um composto com características adsorventes. A Tabela 4.3 apresenta a análise elementar das cinzas de casca de arroz determinada por Skrifvars *et al.* (2005). Observa-se que o componente

majoritário nas cinzas é a sílica (>95%), seguida do potássio (1,9%) e cálcio (0,6%), todos expressos na forma de óxidos.

Tabela 4.3: Análise elementar das cinzas de casca de arroz.

Composição (% em massa)										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Σ
95,9	0,1	0,1	0,005	0,1	0,6	0,3	0,6	0,01	1,9	99,5

(fonte: SKRIFVARS *et al.*, 2005)

Adicionalmente, observa-se que as condições de ativação adotadas neste trabalho de tese (concentração de reagente ativante e tempo de impregnação) não interferiram no teor de cinzas dos carvões preparados, visto pelos resultados não apresentarem diferença ao nível de 0,05 de significância.

Malik (2003), na caracterização físico-química do carvão ativado fisicamente em corrente de vapor a partir da casca de arroz, obteve o valor de 45, 97% para o teor de cinzas, valor similar aos observados neste trabalho.

Os valores de pH dos carvões gerados apresentaram-se de neutros a levemente básicos. Este caráter é dependente das condições de manufatura do carvão e da temperatura na qual se processa a ativação (oxidação na superfície). Os valores apresentados na Tabela 4.2 estão concordantes com o processo realizado, visto que foram utilizados álcalis durante a ativação química. Contudo, cabe salientar que o processo de manufatura do carvão ativado realizado neste trabalho incluiu a etapa de lavagem do material até que a água de lavagem atingisse a neutralidade.

A densidade aparente dos carvões é uma propriedade que depende da natureza da matéria-prima (material precursor) e também do processo de manufatura do carvão ativado. Carvões ativados granulares comerciais apresentam em geral densidade aparente de 0,5g/cm<sup>3</sup> (TAVARES, 2007).

Os valores de densidade aparente observados na Tabela 4.2 para os carvões ativados preparados neste trabalho de tese se apresentaram em torno de 0,2g/cm<sup>3</sup> e não variaram significativamente (diferença ao nível de 0,05 de significância) com as condições de ativação.

Alguns autores abordam que a densidade aparente pode decrescer com a intensidade do processo de conversão térmica. Os resultados obtidos por Marcilla *et al.* (2000) demonstraram que a densidade de carvões de casca de amêndoa é influenciada pelo tratamento térmico adotado na carbonização (pirólise), associada às características da matéria-prima. Carvões oriundos de duas etapas de carbonização, 300 e 400°C seguidos de aquecimento a altas taxas até 850°C resultaram em produtos com densidades distintas. Segundo os autores, o carvão produzido com o primeiro estágio lento a 300°C apresentou a decomposição total da hemicelulose e apenas parcial decomposição da celulose. Com o aumento da temperatura a 850°C (segunda etapa) toda a celulose remanescente foi degradada rapidamente com uma intensa geração de voláteis que provocaram a expansão do carvão. Já no carvão submetido à primeira etapa lenta de 400°C, tanto a hemicelulose quanto a celulose foram integralmente degradadas já neste estágio inicial, restando pouco material a ser degradado no aquecimento final até 850°C. Estes resultados sustentam a hipótese que uma grande quantidade de voláteis, gerados a partir da degradação da celulose a 300°C, são liberados simultaneamente com o início da degradação da lignina, promovendo a expansão do material precursor e conduzindo a produtos de menor densidade.

O processamento térmico empregado neste trabalho de tese (2 etapas de pirólise rápida a 700°C) foi o mesmo para todos os carvões desenvolvidos. Neste particular o processo de pirólise rápida a vácuo adotado conduziu a uma intensa degradação da matéria-prima (casca de arroz) e conseqüente geração de voláteis, condições necessárias para a expansão do carvão. Pode-se supor que estas condições tenham influenciado na obtenção de carvões de baixa densidade aparente, comparativamente a outros carvões.

Comportamento similar ao observado nesta tese, quanto à densidade aparente, foram verificados por Lima e Marshall (2005), em carvões ativados preparados a partir de cama de aviário por ativação física (pirólise prévia a 700°C seguida de ativação a 800°C com corrente de vapor), que não variaram significativamente com as condições adotadas. Os tempos de ativação variaram de 15 a 75 minutos e estes não influenciaram as densidades determinadas. A Tabela 4.4 ilustra alguns destes valores.



Tabela 4.4: Densidade aparente de alguns carvões preparados a partir de resíduos de cama de aviário, por ativação física.

Tempo de ativação (min)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
30	0,52
45	0,50
60	0,54

(fonte: LIMA; MARSHALL, 2005)

Por outro lado, em estudos envolvendo processos de ativação química, concentrações elevadas de reagentes ativantes (5,0 - 30%) influenciaram diretamente os valores de densidade aparente. Os resultados obtidos por Yalçin e Sevinç (2000) em carvões de casca de arroz (Tabela 4.5) demonstraram que os valores de densidade aumentaram de forma significativa com o percentual de reagente ativante, o cloreto de zinco (ZnCl<sub>2</sub>).

Tabela 4.5: Densidade aparente de carvões de casca de arroz ativados com ZnCl<sub>2</sub>

Carvão	ZnCl <sub>2</sub> (% p/p)	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )
C1	0	1,205
C2	1	1,213
C3	5	1,220
C4	10	1,984
C5	20	2,178
C6	25	2,212
C7	30	2,246

(fonte: YALÇIN; SEVINÇ, 2000)

Nota-se que o valor da densidade do carvão C1, sem ativação química, já se apresenta elevado (1,205g/cm<sup>3</sup>) comparativamente aos carvões deste trabalho de tese. Neste aspecto, observa-se que os carvões produzidos por Yalçin e Sevinç (2000) foram resultantes de processos térmicos lentos, com duração de 3 horas à 600°C, conduzido em reator pirolítico laboratorial (160mm de comprimento e 70mm de diâmetro).

Percebe-se nos valores de densidade obtidos neste trabalho de tese que os percentuais de reagente ativante (1,5 e 3,0%) adotados não influenciaram a densidade aparente do produto final.

Com o intuito de incrementar a discussão, a Tabela 4.6 apresenta valores de teor de cinzas, pH e densidade aparente de carvões de outras referências, juntamente com os valores obtidos com os seis carvões de casca de arroz deste trabalho de tese.

Tabela 4.6: Propriedades físicas e químicas de carvões ativados

Carvão	Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Cinzas (%)
BC1	0,10	6,1	5,0
BC2	0,25	8,07	26,88
NP	0,34	7,66	3,30
CCAL	0,48	8,25	9,08
CPG-LF	0,54	7,38	4,70
K2/1,5/30	0,2291	7,60	43,84
K2/3,0/30	0,2332	7,38	45,76
K2/1,5/60	0,2289	7,23	47,75
K2/3,0/60	0,2306	7,88	43,80
KO/1,5/30	0,2290	6,98	43,63
KO/3,0/30	0,2279	7,74	43,45

BC1: Bagaço de cana, ativado fisicamente com corrente de vapor (fonte: NG *et al.*, 2002); BC2: Bagaço de cana, ativado fisicamente com corrente de CO<sub>2</sub> (fonte: AHMEDNA *et al.*, 2000); NP: Casca de noz pecan, ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (fonte: AHMEDNA *et al.*, 2000); CCAL, CPG-LF: Carvões comerciais produzidos pela Calgon (fonte: AHMEDNA *et al.*, 2000)

Carvões de casca de arroz quimicamente ativados (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; KOH) apresentaram, de modo geral, baixa densidade aparente, similares valores de pH e elevado conteúdo de cinzas quando comparados com carvões de outras referências (Tabela 4.6). Os valores de densidade aparente obtidos foram similares àqueles carvões oriundos de bagaço de cana, cujos valores foram de 0,1g/cm<sup>3</sup> (NG *et al.*, 2002) e 0,25g/cm<sup>3</sup> (AHMEDNA *et al.*, 2000). Os valores de teor de cinzas dos produtos apresentados na Tabela 4.6 reforçam a evidência que esta propriedade está fortemente vinculada à natureza da matéria-prima empregada.

A condutividade elétrica, outra propriedade determinada nesta tese, está relacionada com a quantidade de minerais presentes no carvão. Essa propriedade é medida através da água de lavagem do carvão ativado. Segundo NG *et al.* (2002) uma condutividade elétrica elevada pode restringir as aplicações do carvão, com a perda de eficiência de adsorção, uma vez que os minerais presentes podem competir com a substância a ser adsorvida. Os valores

experimentais obtidos (Tabela 4.2) apresentaram-se similares a alguns produtos comerciais apresentados na Tabela 2.17 do Capítulo 2 e inferiores aos valores obtidos por outros autores, também empregando resíduos agrícolas. Nos estudos realizados por NG *et al.* (2002) foram observados valores bastante elevados de condutividade elétrica (895  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para o carvão ativado de casca de noz Pecan resultante de método físico com vapor.

A determinação da carga superficial negativa tem sido apresentada como diretamente relacionada à habilidade do carvão ativado em adsorver metais (cátions) em solução. Segundo Toles *et al.* (2000), alguns carvões comerciais, embora apresentem áreas superficiais elevadas, apresentam baixa carga superficial negativa. Esse fato está relacionado ao processo de ativação e à presença ou não de grupos funcionais na superfície do material. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo e grupo peróxido (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

A Tabela 4.7 apresenta valores de carga superficial negativa de carvões comerciais e carvões produzidos por Toles *et al.* (2000) como referência, juntamente com os carvões experimentais deste trabalho. Os carvões experimentais produzidos neste trabalho de tese apresentaram valores superiores de carga superficial negativa, em relação aos carvões comerciais, e inferiores à maioria dos carvões preparados por Toles *et al.* (2000). Nota-se também que os valores de carga superficial foram similares, considerando os carvões impregnados com  $\text{K}_2\text{CO}_3$  e KOH e as concentrações do reagente ativante empregado.

Tabela 4.7: Carga superficial negativa dos carvões ativados.

Carvão ativado	Carga superficial negativa (mmol $\text{H}^+$ eg/g carvão)
K2/1,5/30	1,02
K2/3,0/30	0,52
KO/1,5/30	0,86
KO/3,0/30	0,53
K2/1,5/60	0,77
K2/3,0/60	0,53
RO 3515 (comercial)	0,00
Filtorasorb 400 (comercial)	0,18
CAG 1	0,52

Carvão ativado	Carga superficial negativa (mmol H <sup>+</sup> eg/g carvão)
CAG 2	1,46
CAG 3	2,56
CAG 4	1,63
CAG 5	1,83

(CAG 1: Carvão ativo granular de casca de noz, ativação química com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; CAG 2: idem CAG 1, com etapa de ativação física com ar, sem aquecimento inicial; CAG 3: idem CAG 1, com etapa de ativação física com N<sub>2</sub>; CAG 4: idem CAG 1, com etapa de ativação física com N<sub>2</sub> e oxidação simultânea; CAG 5: idem CAG 1, com etapa de ativação física com ar, com aquecimento inicial. (fonte: TOLES *et al.*, 2000))

De acordo com Helffrich (1962), o carvão ativado é considerado um trocador iônico natural, sendo esta propriedade enriquecida pela ativação química. A superfície de carvão tem tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair íons livres em solução ou suspensão.

Quando ocorre o tratamento do carvão com uma base, processo adotado neste trabalho de tese, espera-se um incremento na capacidade do carvão para a troca com ânions, neste caso Cr(VI). Em contrapartida, a acidificação das superfícies dá ao carvão um poder de trocador catiônico (JANKOWSKA, *et al.* 1991 apud VALÊNCIA, 2007).

Observa-se que os carvões preparados por Toles *et al.* (2000) foram submetidos a diferentes métodos de ativação incluindo o tratamento com ácido fosfórico, provocando um aumento de grupos ácidos na superfície dos carvões. Isso resultou em valores superiores de carga superficial negativa, oriunda da dissociação desses grupos ácidos. Já os carvões ativados preparados neste trabalho demonstraram valores inferiores de carga superficial negativa, indicando a formação de uma superfície menos ácida (menor presença de grupos carboxílicos, fenólicos, etc.) como seria o esperado em função da ação das bases empregadas (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KOH).

Outro aspecto interessante a ser discutido se refere às condições pirolíticas adotadas no preparo dos carvões, em especial a temperatura empregada. De acordo com Aggarwal *et al.* (1999), os grupos superficiais ácidos são parcialmente eliminados dependendo da temperatura do processo de ativação. Os autores observaram em seus estudos que em processos à 400°C apenas uma parte dos grupos superficiais ácidos foram eliminados dos carvões e praticamente mantidos os grupos não-ácidos. No entanto, a 650°C grande parte dos grupos ácidos foram

eliminados (80%) e somente uma pequena parte dos não-ácidos. Os autores observaram que em temperaturas mais elevadas os grupos não-ácidos, como as quinonas, foram dominantes na superfície dos carvões.

Certamente a remoção dos grupos ácidos tende a diminuir, conseqüentemente, o caráter negativo da superfície dos carvões, resultando em uma carga superficial negativa inferior. Pode-se supor que neste trabalho de tese as condições pirolíticas empregadas (700°C e vácuo) tenham contribuído também na obtenção de carvões com cargas superficiais negativas baixas, comparativamente aos carvões desenvolvidos por Toles *et al.* (2000).

Percebe-se também (Tabela 4.7) que os carvões ativados impregnados nesta tese com a solução de concentração 3,0% do reagente ativante apresentaram carga superficial negativa inferior àqueles impregnados com solução de concentração a 1,5%. O maior percentual (3%) de reagente ativante básico resultou na redução da acidez da superfície, comparativamente aos carvões preparados com o percentual menor (1,5%). Novamente os resultados indicam a maior presença de grupos básicos, ou seja, grupos superficiais não-ácidos como as quinonas, na superfície dos carvões ativados preparados em relação aos demais carvões referenciados.

#### 4.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO – ÁREA SUPERFICIAL (BET) DOS CARVÕES PREPARADOS

As características texturais dos carvões ativados foram determinadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.4.3 do Capítulo 3. A Tabela 4.8 apresenta as principais características texturais e a estrutura porosa dos carvões produzidos.

Tabela 4.8: Características texturais e estrutura porosa dos carvões produzidos

Parâmetro	K2/3,0/60	K2/3,0/30	K2/1,5/30	K2/1,5/60	KO/1,5/30	KO/3,0/30
Volume Poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,083453	0,094171	0,082913	0,060985	0,094480	0,117806
Vol. Microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0,031802	0,033655	0,020375	0,015108	0,037683	0,047788
Área BET (m <sup>2</sup> /g)	103,4±1,89	111,5±1,87	72,21±1,12	51,64±0,84	121,0±2,05	144,1±2,50
Área Microporos (m <sup>2</sup> /g)	70,44	73,62	44,69	33,11	82,04	104,2
Área Mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	32,96	37,92	27,52	18,53	38,94	39,90
Diâm. médio de poro BET (A)	44,80	42,60	33,09	46,99	30,95	33,70

As maiores áreas superficiais (BET) foram observadas com os carvões ativados com KOH (KO/1,5/30 e KO/3,0/30), seguidos dos carvões K2/3,0/30 e K2/3,0/60 ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. De fato, o hidróxido de potássio (KOH) é considerado um álcali forte, comparativamente ao carbonato (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), podendo ser esta a justificativa da superioridade da área (BET) resultante.

Percebe-se, como seria o esperado, que a área superficial aumentou com a concentração da solução do reagente de ativação, considerando tanto os carvões ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, como aqueles resultantes do tratamento com KOH. Por outro lado, os tempos de impregnação adotados neste trabalho não demonstraram a mesma lógica, observando-se no caso dos carvões ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, maior área (BET) nos carvões resultantes de 30 minutos de impregnação. Contudo, estas são consideradas áreas superficiais baixas quando comparadas com outros sólidos adsorventes (áreas BET superiores a 300 m<sup>2</sup>/g). Este fato é atribuído principalmente ao alto conteúdo de cinzas do material precursor (casca de arroz).

A Tabela 4.9 apresenta os resultados de áreas superficiais (BET) de carvões comerciais e de carvões desenvolvidos por outros autores a partir de resíduos lignocelulósicos.

Tabela 4.9: Valores de área superficial (BET) de carvões ativados com diferentes materiais precursores

	RO 3515 <sup>a</sup>	Filtrisorb 400 <sup>a</sup>	CAG 1 <sup>b</sup>	CAC <sup>c</sup>	CAT <sup>d</sup>	CTG <sup>e</sup>
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	796	952	1152	629	1322	583

(fonte: (a) carvão ativado comercial (fonte: TOLES *et al*, 2000); (b) carvão ativado granular de casca de noz (fonte: TOLES *et al*, 2000); (c) carvão ativado de folhas de *Casurina equisetifolia* (fonte: RANGANATHAN, 2000); (d) carvão ativado de Tamarindo (fonte: ACHARYA *et al*, 2009) e (e) carvão ativado de serragem de *Tectona grandis* (fonte: MOHANTY *et al*, 2005a))

Nota-se na Tabela 4.9 que as áreas superficiais dos carvões referenciados são todas superiores aquelas obtidas neste trabalho de tese. No entanto, os resultados obtidos neste trabalho estão concordantes, porém superiores em valores de área (BET), àqueles obtidos por Yalçin e Sevinç (2000) que obtiveram áreas superficiais variando de 13 a 168 m<sup>2</sup>/g para carvões de casca de arroz, utilizando diferentes soluções salinas de agentes ativantes a 30%. A Tabela 4.10 apresenta os valores obtidos pelos autores citados juntamente com os resultados deste trabalho.

Tabela 4.10: Áreas superficiais (BET) de carvões ativados de casca de arroz impregnados com diferentes reagentes de ativação

Reagente ativante	% (p/p)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	30	110±1
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	30	13±1
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	30	53±1
KCl <sup>a</sup>	30	64±1
ZnCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	30	168±1
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (K2/3,0/60) <sup>b</sup>	3,0	103,4±1,89
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (K2/3,0/30) <sup>b</sup>	3,0	111,5±1,87
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (K2/1,5/30) <sup>b</sup>	1,5	72,21±1,12
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (K2/1,5/60) <sup>b</sup>	1,5	51,64±0,84
KOH (KO/1,5/30) <sup>b</sup>	1,5	121,0±2,05
KOH (KO/3,0/30) <sup>b</sup>	3,0	144,1±2,50

(Condições de ativação: (a) 1:10 de casca de arroz e solução a 30% do reagente ativante (fonte: YALÇIN, SEVINÇ, 2000) e (b) 1:2 de carvão e solução do reagente ativante a 1,5 - 3,0%)

A exceção do carvão K2/1,5/60, as áreas superficiais (BET) dos carvões ativados com  $K_2CO_3$  e KOH apresentaram-se superiores aos carvões ativados com as soluções salinas de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  e KCl. Estas observações são interessantes uma vez que os carvões preparados neste trabalho de tese foram resultantes de soluções de reagentes ativantes com concentrações de 10 a 20 vezes inferiores (1,5 e 3,0%). Adicionalmente salienta-se que os autores referenciados utilizaram a proporção de 1:10 de amostra (casca de arroz) e solução de reagente ativante nas suas condições de impregnação. Neste trabalho, conforme descrito na Seção 3.3 do Capítulo 3, foi utilizada a proporção de 1:2 de amostra (carvão) e solução, condições consideradas mais brandas, contudo adotadas sobre o carvão e não no material precursor.

Com o objetivo de aprimorar as características texturais de carvões ativados de casca de arroz, Deiana *et al.* (2008) propuseram etapas adicionais no processo de desenvolvimento dos carvões, incluindo etapas de lavagem com ácido fluorídrico (HF) nas concentrações de 25 e 50% antes e depois do estágio de ativação. Os autores atingiram valores de área entre 700 e 1200  $m^2/g$ , uma vez que as etapas de lavagem dissolveram a sílica, isto é, o principal constituinte das cinzas da casca de arroz. Os mesmos autores obtiveram o resultado de 16  $m^2/g$  de área superficial (BET) para carvões que não foram submetidos às etapas de lavagem com HF.

É notório que carvões ativados resultantes de casca de arroz exibem baixas áreas superficiais, característica atribuída ao elevado conteúdo de cinzas da matéria-prima. Contudo, a análise conjunta dos resultados obtidos neste trabalho sugere que as condições do processo pirolítico a vácuo adotado, juntamente com a ativação química com baixas concentrações de reagente ativantes, configuram uma rota atrativa para a elaboração de material poroso a partir de casca de arroz.

Adicionalmente foi possível observar a influência do processo pirolítico adotado - pirólise rápida a vácuo – no produto final. As características texturais do produto resultante do processo pirolítico da casca de arroz sem ativação química são apresentados na Tabela 4.11. Destaca-se o valor de 36,11  $m^2/g$  determinado para a área superficial (BET). Este resultado foi superior ao obtido por Yalçın e Sevinç (2000) no carvão ativado com solução de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  a 30%. Da mesma forma, mostrou-se superior, em área superficial, ao carvão desenvolvido por Deiana *et al.* (2008) no carvão não submetido às lavagens com HF. Essas



observações reforçam a constatação anteriormente apresentada no que se refere à adequação do processo de pirólise rápida a vácuo no desenvolvimento de estrutura porosa a partir da casca de arroz.

Tabela 4.11: Características texturais da casca de arroz pirolisada

Volume Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Vol. Microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Microporos (m <sup>2</sup> /g)	Área Mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Diâm. médio de poro BET (Å)
0,036571	0,011902	36,11	26,48	9,63	40,22

Para melhor visualização a Figura 4.1 apresenta um comparativo das áreas (BET) dos carvões ativados preparados nesta tese incluindo o produto resultante da casca pirolisada.

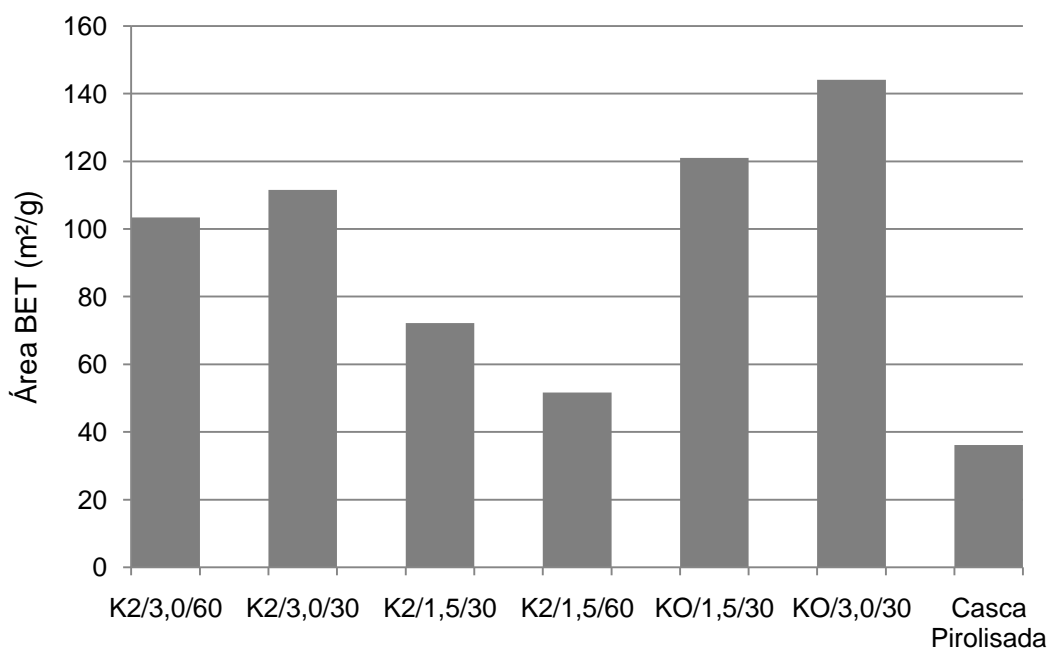


Figura 4.1: Áreas superficiais BET dos carvões preparados e casca pirolisada

A Figura 4.2 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos carvões ativados.

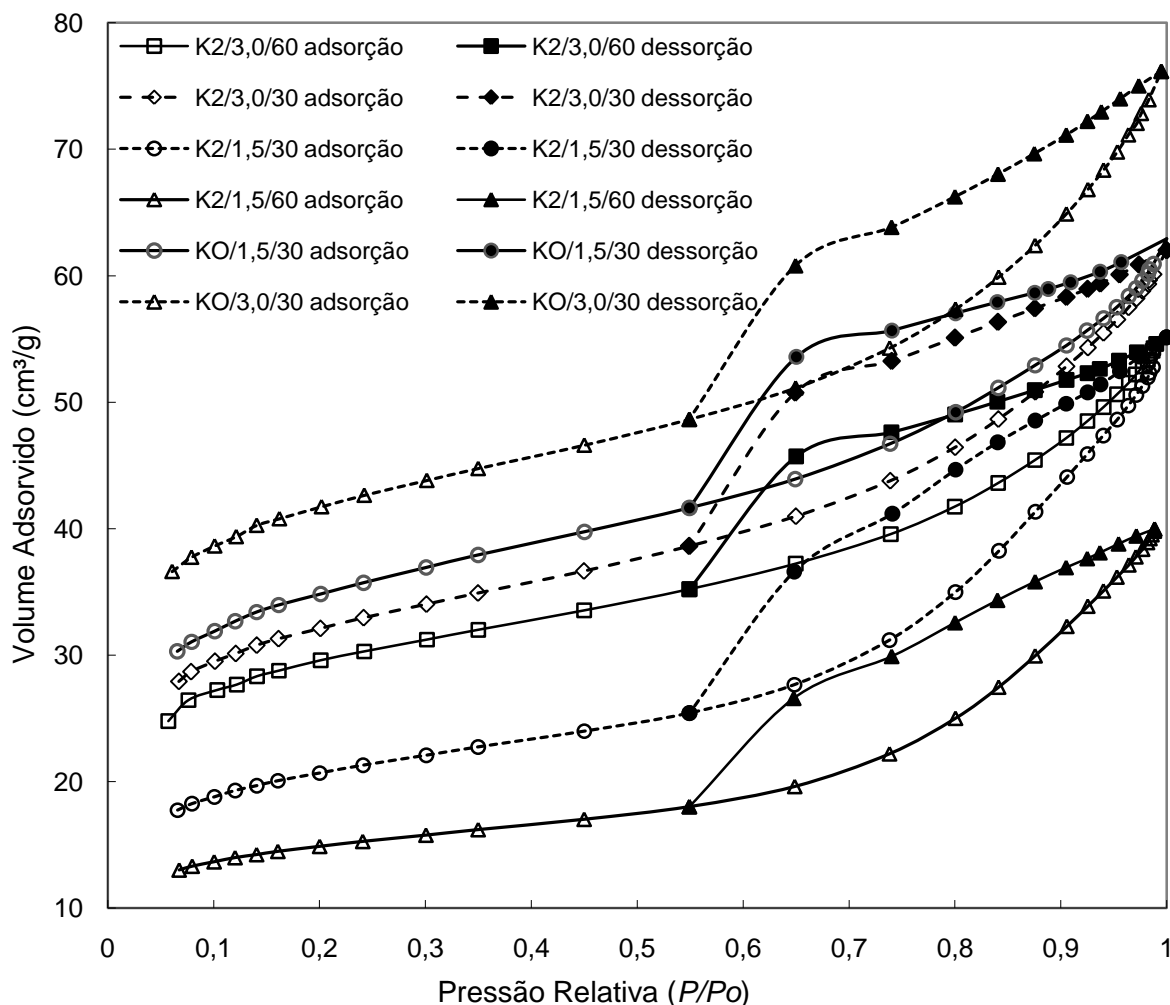


Figura 4.2: Isothermas de adsorção e dessorção do  $N_2/77K$ , para os carvões ativados preparados nesta tese

A forma da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K fornece informações qualitativas preliminares sobre o mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão. De acordo com a classificação BET, observa-se que todas as isothermas são do tipo IV (Seção 2.6.4 do Capítulo 2), onde a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. São isothermas características de sólidos mesoporosos (poros com diâmetros entre 2 e 50nm). As isothermas de adsorção para sólidos mesoporosos freqüentemente mostram o fechamento da histerese na faixa de 0,4 a 1,0 ( $P/P_0$ ), o que é observado para todos os carvões ativados preparados nesta tese.

A confirmação de que a estrutura dos carvões é constituída, predominantemente, por mesoporos é mostrada na Figura 4.3, onde é possível observar que a distribuição de poros se apresenta no intervalo de 2 a 50nm.

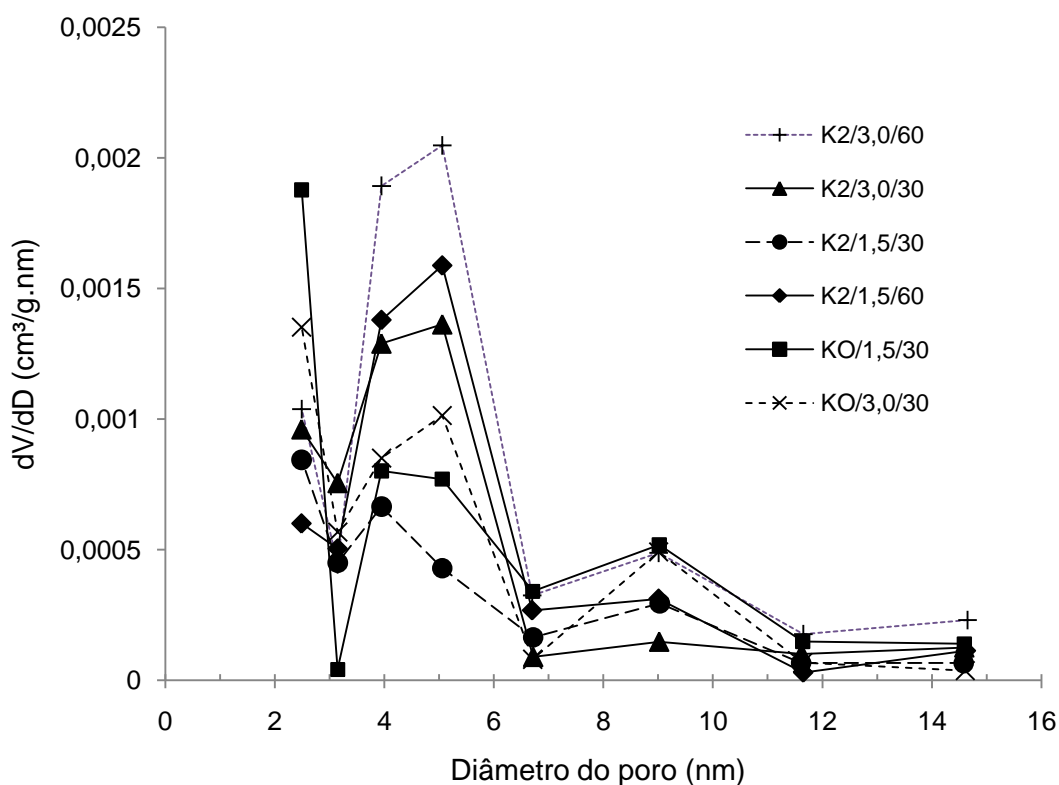


Figura 4.3: Curvas de distribuição de tamanho de poros dos carvões ativados

A característica de mesoporosidade observada nos carvões preparados neste trabalho é interessante quando se considera o tamanho do adsorbato envolvido no processo de adsorção. Segundo Kadirvelu e Faur-Brasquet (2000 apud Guo *et al.*, 2002) íons de peso molecular elevados são melhor removidos por carvões ativados mesoporosos.

Outros autores como Hu *et al.* (2003), Lorenc-Grabowska e Gryglewicz (2005) também destacam a importância de sólidos mesoporosos e sua significativa contribuição na adsorção considerando o tamanho da espécie alvo.

Lorenc-Grabowska e Gryglewicz (2005) demonstraram a maior habilidade de carvões mesoporosos na adsorção de ácidos húmicos. Os autores destacam a importância de uma

estrutura mesoporosa perfeitamente desenvolvida devido ao elevado tamanho das moléculas alvo.

#### 4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS CARVÕES ATIVADOS

A morfologia dos carvões ativados foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 4.4 e 4.5 ilustram as micrografias geradas para os carvões K2/3,0/60 e K2/3,0/30, respectivamente.

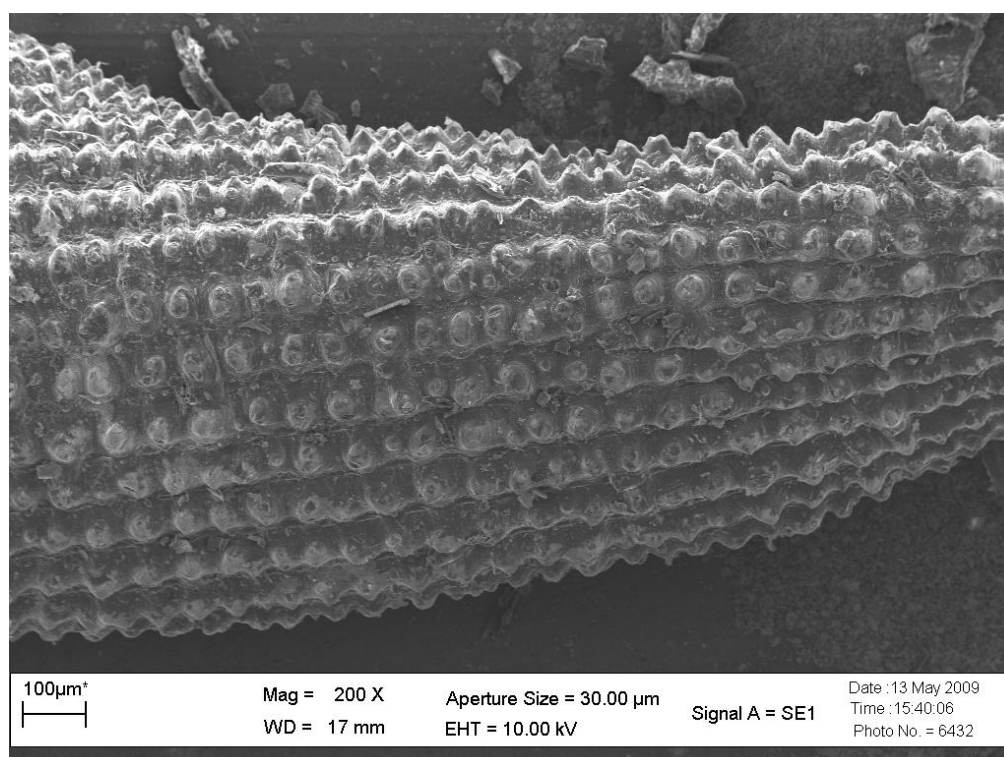


Figura 4.4: Imagem MEV da superfície do carvão K2/3,0/60, ampliada 200x

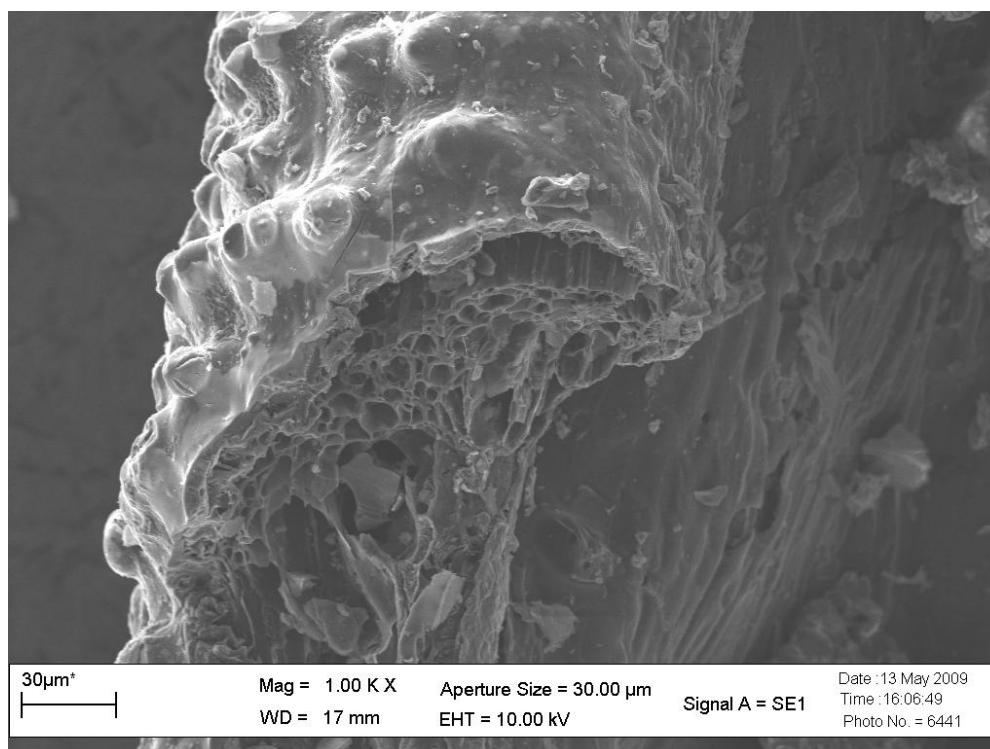


Figura 4.5: Imagem MEV da seção transversal do carvão K2/3,0/30, ampliada 1.000x

A imagem (Figura 4.4) mostra a presença de um grande número de estruturas que lembram botões ou saliências intercaladas com pequenos poros. A presença destas saliências e poros pode ser explicada pela fuga de voláteis da superfície do material como resultado de uma rápida degradação térmica nas condições pirolíticas a vácuo. As saliências podem ter sido resultantes da obstrução da fibra de sílica ao fenômeno de volatilização. As crateras e poros são regiões onde os voláteis conseguiram escapar da partícula.

A seção transversal (Figura 4.5) mostra claramente a presença de poros, os quais apresentam-se como canais, onde o material celulósico foi preferencialmente removido durante o processo de pirólise rápida a vácuo, remanescendo uma rígida estrutura tubular de sílica. A manutenção da geometria longitudinal característica do material precursor (casca de arroz), mesmo após um intenso processamento térmico em duas etapas, pode ser atribuída à presença desta estrutura rígida. As Figuras 4.6 e a 3.10, apresentada no Capítulo 3, complementam estas observações.

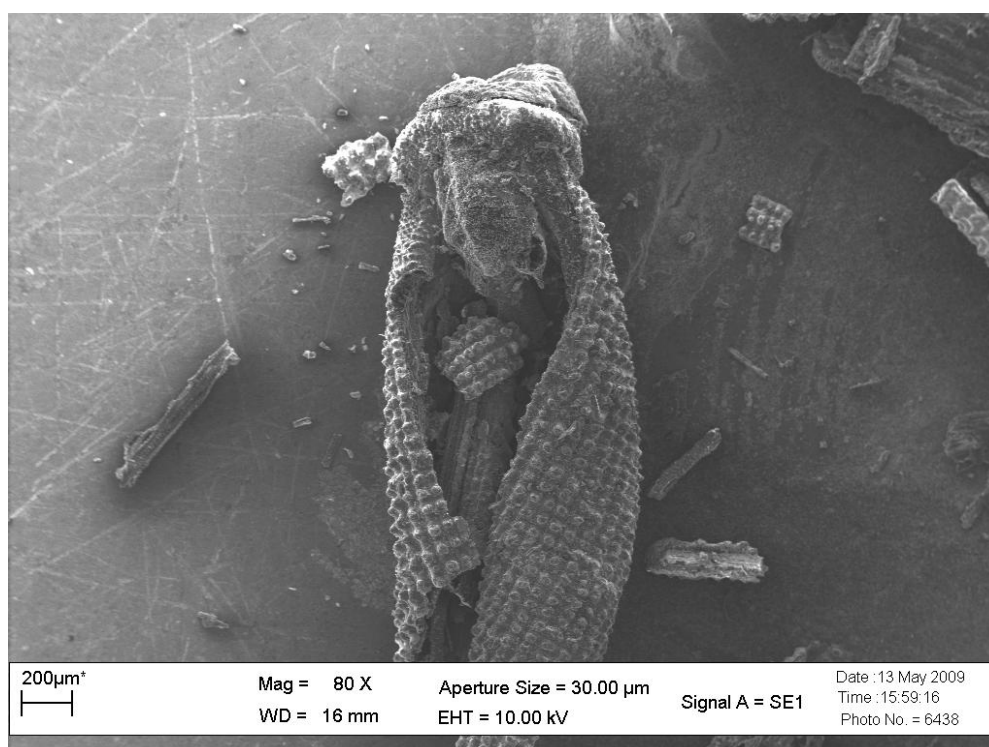


Figura 4.6: Imagem MEV do carvão K2/3,0/30, ampliada 80x

Estas observações são confirmadas por outros autores quanto à natureza inerte da sílica (BHARADWAJ *et al.*, 2004; SKRIFVARS *et al.*, 2005).

Segundo SKRIFVARS *et al.* (2005) existe uma particularidade no produto resultante da casca do arroz em relação às demais biomassas quando carbonizadas: trata-se da existência de uma camada externa rugosa e com elevada concentração de sílica, a qual os autores denominam de *skeleton*, sendo que a camada interna da casca apresenta-se fibrosa, com algumas inclusões ricas em potássio. De fato, na composição mineral das cinzas de casca de arroz, o componente majoritário, na seqüência da sílica, é o potássio. Após a carbonização entre 500 e 900°C os autores observaram a completa remoção das inclusões internas de potássio, remanescendo intacta a estrutura de sílica (*skeleton*). Essa estrutura também foi observada nos resultados deste trabalho de tese (Figura 4.6).

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam imagens adicionais dos carvões ativados preparados nesta tese. Percebe-se a similaridade morfológica dos carvões e a predominância da estrutura de sílica, de acordo com o discutido anteriormente.

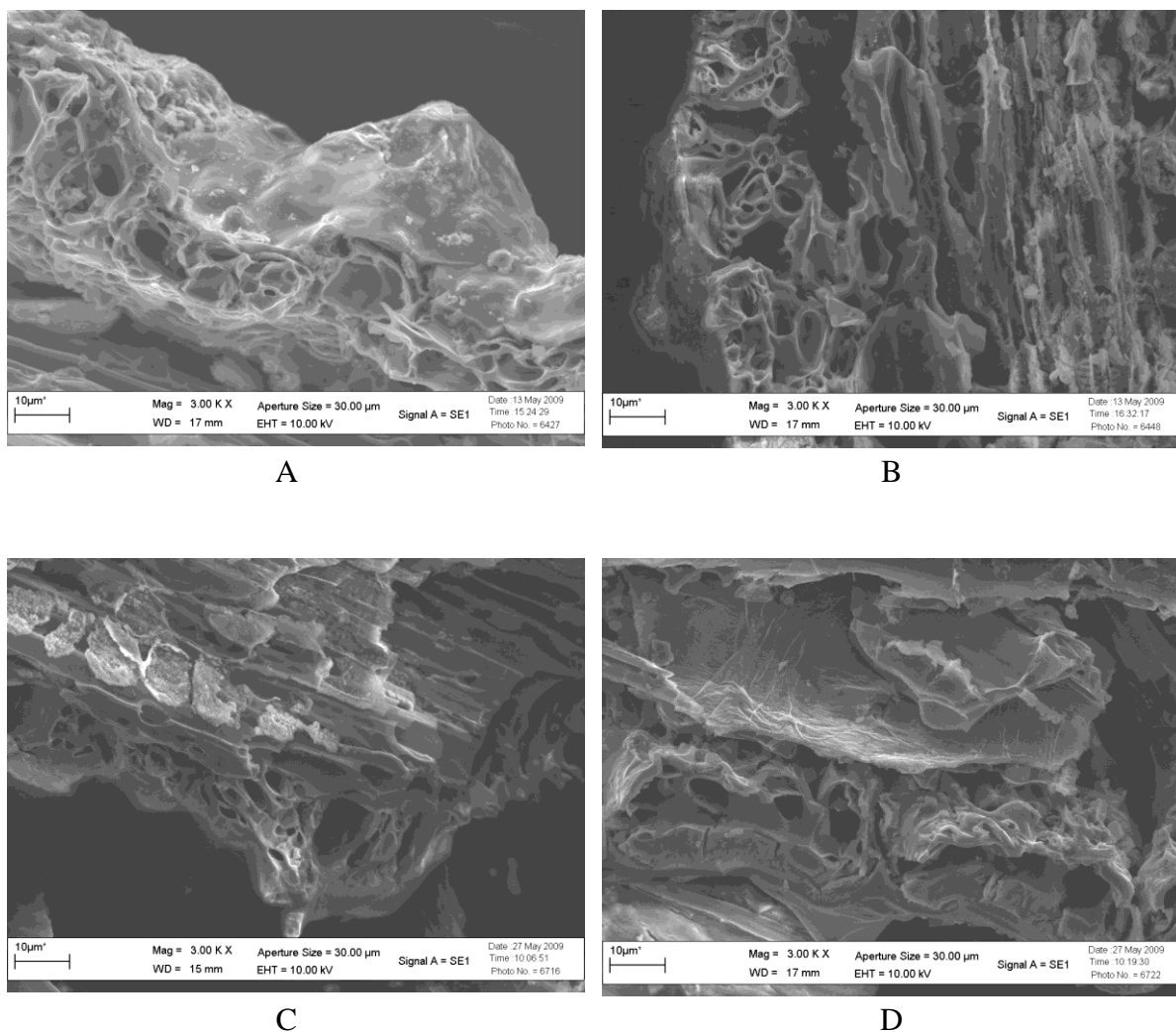


Figura 4.7: Imagens MEV de seções transversais dos carvões (A) K2/3,0/60, (B) K2/1,5/30, (C) K2/1,5/60 e (D) KO/1,5/30. Ampliação 3.000x.

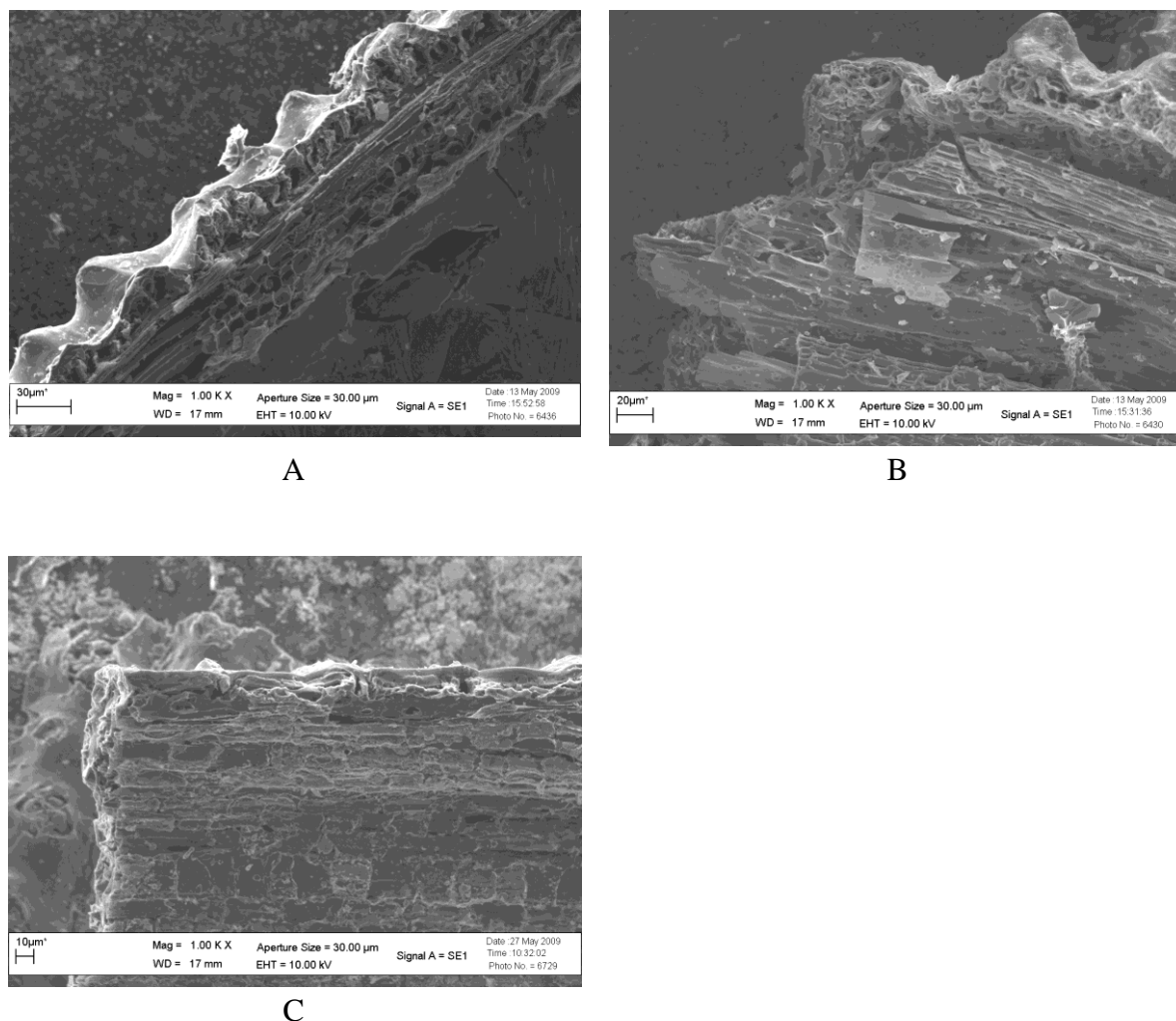


Figura 4.8: Imagens MEV dos carvões (A) K2/3,0/30, (B) K2/3,0/60 e (C) KO/3,0/30. Ampliação 1.000x.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ATENUAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS COMO BARREIRA REATIVA

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios empregados para a avaliação da capacidade de atenuação de cromo hexavalente com o meio reativo – carvões ativados preparados - e sua aplicabilidade em barreiras reativas permeáveis.



#### 4.5.1 Ensaios de equilíbrio em lote preliminares realizados na remoção de Cr(VI) – influência de alguns parâmetros

A Figura 4.9 apresenta os resultados dos ensaios de equilíbrio realizados para avaliar o desempenho dos carvões ativados com o reagente ativante  $K_2CO_3$  na adsorção de cromo hexavalente em função do tempo de contato (adsorvente/adsorbato).

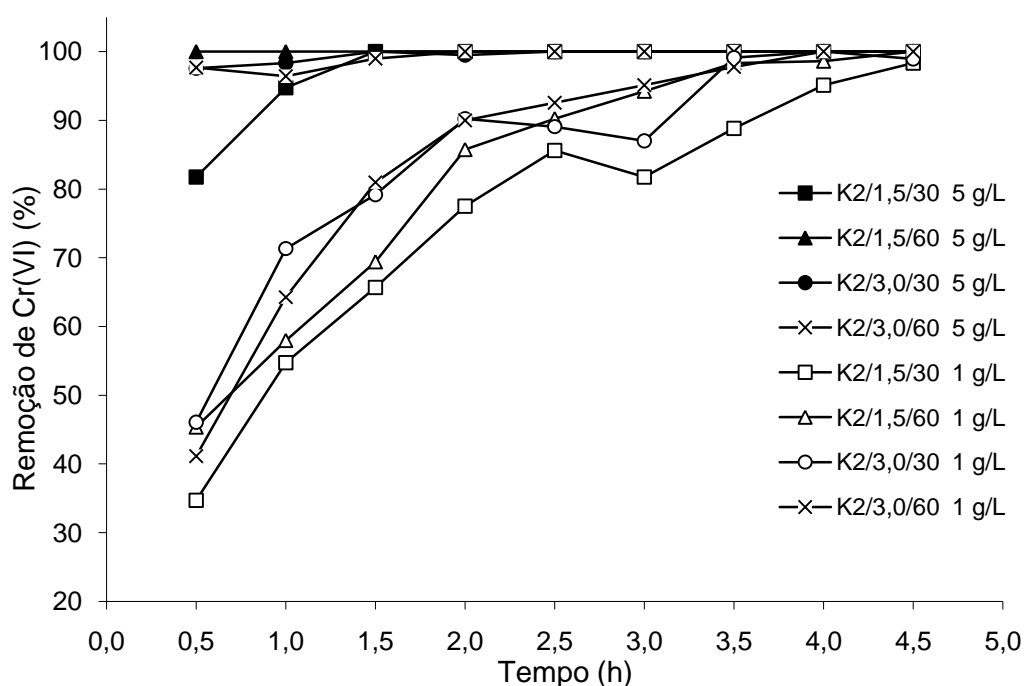


Figura 4.9: Adsorção de Cr (VI) para carvões ativados com  $K_2CO_3$  em função do tempo de contato. Condições: concentração Cr(VI) = 0,5 mg/L; pH = 1,25; sem agitação.

Na Figura 4.9 é possível evidenciar o efeito da dosagem adsorvente/adsorbato. Para a dosagem de 1g/L observou-se remoção de 75 a 90% de Cr(VI) em 2 horas e remoção total após 4,5 horas de tempo de contato para todos os carvões ativados preparados nesta tese. Para a dosagem de 5g/L observou-se remoção de Cr(VI) superior a 90% após 1 hora e total remoção após 1,5 horas.

Observa-se o desempenho superior na remoção de cromo hexavalente obtido com os carvões ativados preparados com solução a 3% de  $K_2CO_3$ . Esse comportamento apresenta-se concordante com as características físico-químicas determinadas de área superficial (BET) e carga superficial negativa dos carvões.

Os carvões K2/3,0/30 e K2/3,0/60 apresentaram áreas (BET) de 111,5 e 103,4 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, isto é, superiores às áreas dos carvões K2/1,5/30 e K2/1,5/60 (Tabela 4.8). Soma-se a este aspecto a característica de carga superficial negativa, onde foram obtidos valores inferiores (0,52-0,53 mmol H<sup>+</sup> eg/g carvão) para os carvões ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 3%. Neste particular, cabe destacar que a espécie Cr(VI) encontra-se na forma de oxi-ânion em solução, íon carregado negativamente, portanto, sendo mais adsorvido no carvão ativado de menor carga superficial negativa (Tabela 4.2).

Adicionalmente observa-se que o desempenho do carvão ativado K2/1,5/30 foi inferior aos demais carvões nas condições de ensaio empregadas (Figura 4.9). Esse comportamento pode ser justificado pela carga superficial negativa deste carvão (1,02 mmol H<sup>+</sup> eg/g carvão) e diâmetro de poro inferior, ainda que tenha apresentado área superficial superior ao carvão K2/1,5/60. Acredita-se que a associação destas características: fator eletrostático (maior presença de grupos ácidos dissociados na superfície do carvão) e tamanho de poro não próprio para o adsorbato tenha sido preponderante em relação à área superficial para a adsorção/remoção do cromo hexavalente.

A Figura 4.10 apresenta os resultados dos ensaios com a finalidade de avaliar a influência do pH da solução na remoção de Cr(VI). Nestes ensaios, o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato foi fixado em 2 horas.

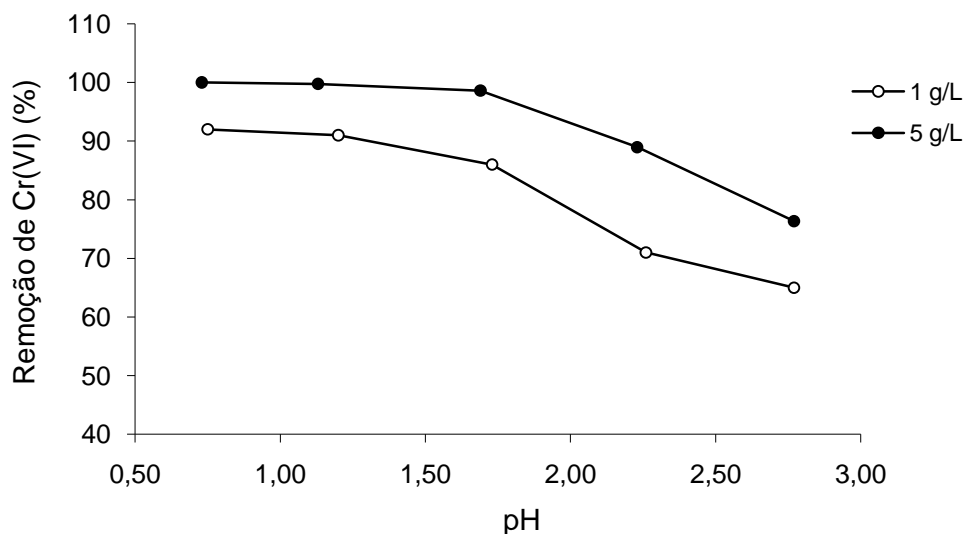


Figura 4.10: Adsorção de Cr (VI) no carvão ativado K2/3,0/30 em função do pH. Dosagens: 1 e 5 g/L. Condições: concentração Cr(VI) = 0,5 mg/L; sem agitação.

Estudos demonstram que o pH da solução é um importante parâmetro que afeta a adsorção de metais pesados (AHMAD *et al.*, 2005; GUO *et al.*, 2002; LIMA; MARSHALL, 2005; MALIK, 2003; MOHANTY *et al.*, 2005b). Analisando a Figura 4.10, verifica-se que o máximo de adsorção de Cr(VI) foi encontrado nas soluções com pH inferior a 2. Resultados concordantes foram obtidos em vários trabalhos (GUO *et al.*, 2002; MOHANTY *et al.*, 2005b; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2003). Observa-se que, com a redução do pH, a densidade de carga positiva sobre a superfície do adsorvente aumenta e, conseqüentemente, a força eletrostática de atração entre os oxi-ânions ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) do cromo hexavalente e a superfície do adsorvente também aumenta, resultando em melhores percentuais de remoção do Cr(VI).

Alguns estudos justificam a maior remoção de Cr(VI) por carvões ativados em pHs baixos considerando dois mecanismos que ocorrem simultaneamente: a atração eletrostática da superfície altamente protonada do carvão ativado e a parcial redução do Cr(VI) a Cr(III), causada pelos grupos não-ácidos (quinonas). Segundo Guo *et al.* (2002) e Ranganathan (2000) estas reações redox são favorecidas em meios ácidos. Contudo, de acordo com Aggarwal *et al.* (1999) o pH ótimo para ocorrer a redução dos íons Cr(VI) para Cr(III) é aproximadamente 5. Segundo os autores, em pHs inferiores a 5 pouca ou nenhuma redução ocorre. Pode-se supor com os resultados obtidos neste trabalho (Figura 4.10) que a

justificativa preponderante para a maior remoção de Cr(VI) observada em pH abaixo de 2 foi a alta densidade de carga positiva na superfície do carvão.

A Figura 4.11 apresenta o efeito da concentração do adsorbato na remoção de Cr(VI). A remoção de Cr(VI) diminui com o aumento da concentração inicial do adsorbato. Com o aumento da concentração, observa-se uma parcial ocupação dos sítios ativos, que associada à condição de não agitação do ensaio, pode potencializar a repulsão entre os íons de carga negativa do adsorbato, resultando na diminuição da percentagem de adsorção.

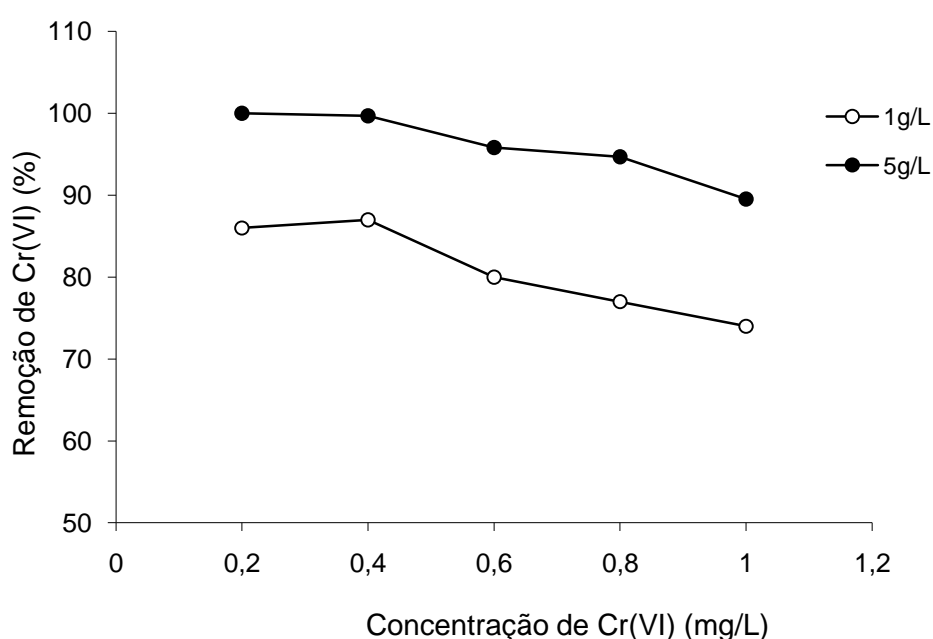


Figura 4.11: Adsorção de Cr (VI) no carvão ativado em função da concentração inicial de Cr (VI). Carvão ativado: K2/3,0/30. Dosagens: 1 e 5 g/L. Condições: pH = 1,25; tempo de contato = 2 h; sem agitação.

#### 4.5.2 Ensaio de equilíbrio em lote realizados com Cr(VI)

A Figura 4.12 apresenta o efeito da dosagem adsorvente/adsorbato com os diferentes carvões ativados nos ensaios realizados em pH 6,0.

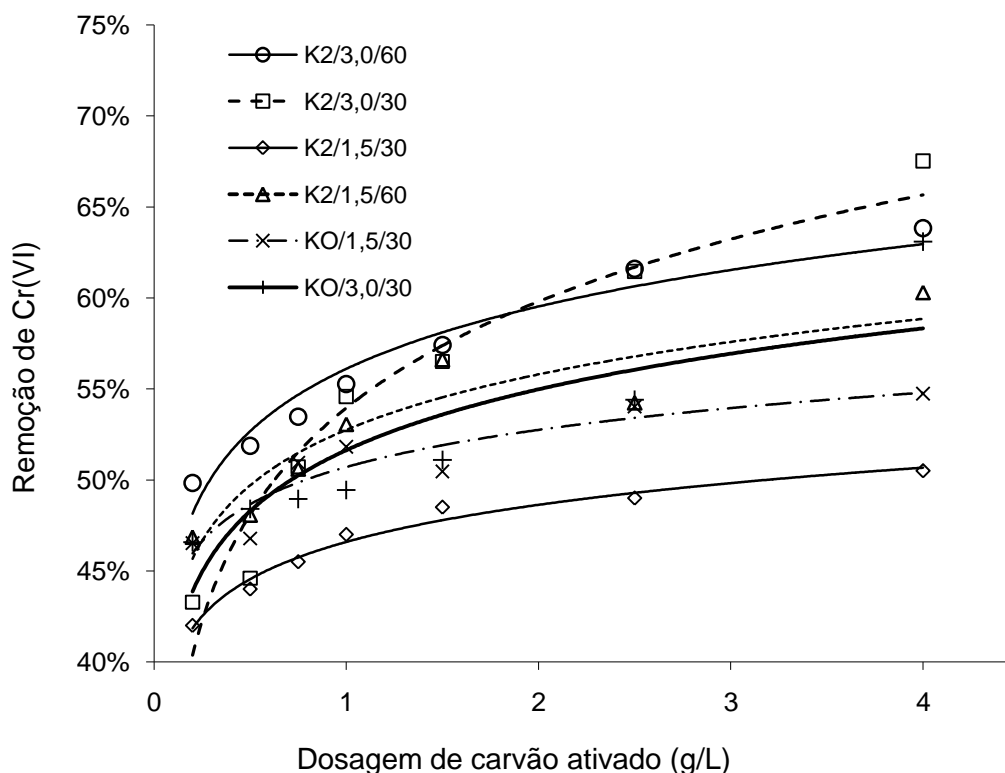


Figura 4.12: Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de Cr(VI) em solução. Condições: pH=6,0; Cr(VI)=10mg/L; tempo de contato: 24h.

Observa-se (Figura 4.12) que as remoções de Cr(VI) foram de 42 a 67% nas condições empregadas, pH 6,0 e concentração inicial de adsorbato de 10mg/L, considerando todos os carvões ativados.

Nota-se que a remoção tende a um valor constante, mesmo considerando o aumento na dosagem do adsorvente. A influência do pH da solução apresenta-se como sendo o aspecto fundamental na discussão desses resultados. No pH 6,0 a densidade de carga positiva sobre a superfície do adsorvente é menor, diminuindo, conseqüentemente, a força eletrostática de atração entre os oxi-ânions ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e a superfície do adsorvente, resultando em menores percentuais de remoção do Cr(VI). Adicionalmente, segundo Guo *et al.* (2002) o decréscimo

da adsorção em pHs superiores a 5,0 pode também ser devido à ocupação parcial dos sítios de adsorção pela espécie aniônica a qual, por sua vez, causa a repulsão dos íons que se aproximam da superfície do adsorvente.

Resultados concordantes com os obtidos neste trabalho foram apresentados por Mohanty *et al.* (2005b) com carvões a partir de noz de *Terminalia arjuna* na remoção de Cr(VI). Os autores obtiveram um máximo de remoção de 30% de Cr(VI) no pH igual a 5, com carvões ativados quimicamente com  $ZnCl_2$ .

A Figura 4.13 apresenta o efeito da dosagem adsorvente/adsorbato na remoção de Cr(VI) resultante dos ensaios realizados com o carvão K2/3,0/30 no pH 2,0.

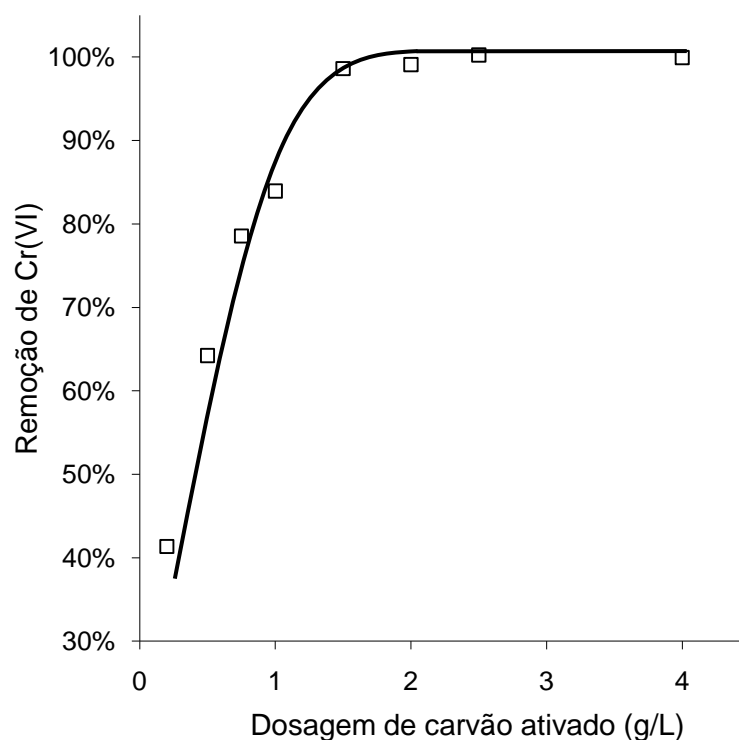


Figura 4.13: Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de Cr(VI) em solução. Condições: pH = 2,0, Cr(VI)=10mg/L; tempo de contato: 24h; adsorvente: K2/3,0/30

Observa-se na Figura 4.13 que inicialmente a percentagem de remoção aumenta de forma linear, diretamente proporcional à dosagem de carvão ativado, mas a partir de 2,0-2,5g/L a remoção atinge o patamar do 100%. De fato, 98,6% de remoção de Cr(VI) foi observada na

dosagem de 1,5g/L e um máximo de remoção (100%) na dosagem de 2,5g/L, o que representa nesta última condição a adsorção de Cr(VI) na ordem de 4mg/g.

Resultados similares com solução de Cr(VI) a 10mg/L foram obtidos por Mohanty *et al.* (2005b) com carvões a partir de noz de *Terminalia arjuna*. Em seus estudos, os pesquisadores atingiram o máximo de 99,5% de remoção na dosagem de 2g/L, atuando num pH inferior (pH= 1,0) ao adotado neste trabalho de tese.

Conforme apresentado na Seção 2.4.3 do Capítulo 2 desta tese de doutorado, a isoterma de Freundlich (Equação 2.14) é uma das equações propostas para estabelecer a relação entre a quantidade de material (contaminante) adsorvido e a concentração do contaminante na solução, sobretudo em adsorventes heterogêneos (CASTELLAN, 1983; VALÊNCIA, 2007).

Para a interpretação e discussão dos resultados, os dados obtidos foram analisados segundo o modelo de Freundlich.

A forma linearizada da equação de Freundlich (Equação 2.15) permite determinar os valores de  $k_f$  e  $n$ , como sendo os coeficientes linear e angular, respectivamente. Essas constantes incorporam todos os fatores que afetam o processo de adsorção. O principal parâmetro corresponde a  $n$  que é a intensidade de adsorção dos oxi-ânions ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) pelo material adsorvente (carvões ativados). Por outro lado, o parâmetro  $k_f$  indica a capacidade de adsorção, e seu incremento significa um aumento na afinidade do carvão pelos oxi-ânions.

A Tabela 4.12 apresenta os valores das constantes de Freundlich para os ensaios conduzidos no pH 6,0 e 2,0.

Tabela 4.12: Valores das constantes de Freundlich para os carvões ativados

Carvão	$n$	$k_f$	$r$
K2/3,0/60 <sup>a</sup>	0,136	0,086	0,961
K2/3,0/30 <sup>a</sup>	0,246	0,287	0,949
K2/3,0/30 <sup>b</sup>	4,03	4,20	0,967
K2/1,5/30 <sup>a</sup>	0,095	0,007	0,970
K2/1,5/60 <sup>a</sup>	0,122	0,031	0,910
KO/1,5/30 <sup>a</sup>	0,074	0,001	0,918
KO/3,0/30 <sup>a</sup>	0,168	0,081	0,818

<sup>a</sup> Solução pH = 6,0; <sup>b</sup> Solução pH = 2,0

Os valores dos coeficientes de correlação ( $r$ ) são utilizados para determinar o quão bem o modelo adotado representa os dados. Observa-se que os carvões ativados preparados nesta tese de uma maneira geral se ajustaram ao modelo de Freundlich, com menor aderência observada nos carvões KO/1,5/30; K2/1,5/60 e KO/3,0/30, este último com o valor mais baixo de  $r$ . Estes coeficientes são todos similares e superiores em aderência ao modelo que aqueles obtidos por BANSODE *et al.* (2003), conforme ilustrado na Tabela 2.11 do Capítulo 2.

Segundo Kadirvelu e Namasivayam (2003), Mohanty *et al.* (2005b), Malik (2003), entre outros pesquisadores, valores de  $n$  entre 1 e 10 representam adsorção satisfatória. Para o carvão ativado K2/3,0/30 foi obtido o valor de  $n = 4,03$  e  $k_f = 4,20$  indicando a intensidade de adsorção e afinidade do carvão pelo Cr(VI), respectivamente. Esta condição favorável foi observada no pH = 2,0. Este resultado demonstra a superioridade do carvão ativado desenvolvido neste trabalho de tese a partir de casca de arroz em relação a outras biomassas. Mohanty *et al.* (2005b) utilizando carvões ativados preparados a partir de noz de *Terminalia arjuna* na remoção de Cr(VI) determinaram valores de  $n = 1,81$  e  $k_f = 3,915$ , resultados considerados também favoráveis, contudo realizados em pH = 1,0.

Por outro lado, para os ensaios desenvolvidos em pH 6,0, os valores de  $n$  foram baixos para todos os carvões investigados, com uma leve superioridade do carvão ativado K2/3,0/30 ( $n = 0,246$ ). Segundo o modelo de Freundlich esta não é uma condição favorável para a adsorção de Cr(VI). Estes resultados enfatizam que a adsorção do íons Cr(VI) é predominantemente dependente das propriedades superficiais do carvão. Conforme já discutido, em pHs baixos a



força eletrostática de atração entre a superfície do carvão ativado e os íons aumenta, em concordância com as características aniônicas do Cr(VI).

Numa análise conjunta dos resultados, observa-se considerando a Figura 4.12 e as características texturais dos carvões ativados produzidos nesta tese (Tabela 4.8) que os carvões ativados com KOH (KO/1,5/30 e KO/3,0/30) apresentaram áreas superficiais (BET) superiores, no entanto não demonstraram superior desempenho na remoção de Cr(VI) quando comparados aos carvões ativados com  $K_2CO_3$ . Os valores das constantes de Freundlich demonstraram maior afinidade ( $k_f$ ) dos carvões ativados K2/3,0/60 e K2/3,0/30 pelo Cr(VI) do que os carvões ativados com KOH. Desconsidera-se desta análise o carvão KO/3,0/30, cuja aderência ao modelo foi inferior, dificultando uma análise mais precisa.

Certamente a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da área superficial e do volume do poro. No entanto, não são os únicos fatores que influenciam a adsorção.

Os ensaios de adsorção realizados neste trabalho de tese, tanto com o emprego do gás nitrogênio ( $N_2$ ) quanto com o íon-alvo Cr(VI) em meio aquoso, possibilitam a análise dos resultados de modo integrado. Esta análise conjunta, por sua vez, permite a construção de um melhor entendimento sobre o comportamento do material adsorvente produzido.

Inicialmente, é possível estabelecer uma relação entre os resultados do ensaio de adsorção/dessorção com  $N_2$  e a estrutura microporosa do material analisado. Devido primordialmente ao pequeno tamanho da molécula ( $0,162nm^2$ ) e seu baixo peso molecular (28), a adsorção de  $N_2$  sobre sólidos dá-se predominantemente em microporos. A Tabela 4.13 apresenta a relação do volume adsorvido de  $N_2$  no método BET quando o valor de  $(P/P_0) = 1$  é atingido e a área de microporos determinada.

Tabela 4.13: Valores de adsorção de  $N_2$  e área de microporos para os carvões ativados produzidos nesta tese.

Carvão	Volume de $N_2$ adsorvido ( $cm^3/g$ ) ( $P/P_0 = 1$ )	Área de microporos ( $m^2/g$ )
KO/3,0/30	76,16	104,2
KO/1,5/30	62,92	82,04
K2/3,0/30	62,01	73,62

Carvão	Volume de N <sub>2</sub> adsorvido (cm <sup>3</sup> /g) ( $P/P_0 = 1$ )	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)
K2/3,0/60	55,14	70,44
K2/1,5/30	54,61	44,69
K2/1,5/60	39,97	33,11

Como a determinação das propriedades texturais baseia-se, exatamente, na adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, é efetivamente esperado que os desempenhos superiores neste ensaio estejam associados a maiores áreas de microporos.

Adicionalmente, o método BET fornece outras informações, como a área de mesoporos, nos quais a adsorção de N<sub>2</sub> é pouco expressiva, e o diâmetro médio do poro.

Nos ensaios de equilíbrio em lote, considerando a remoção do íon alvo Cr(VI), observa-se uma relação similar, porém vinculada com a estrutura mesoporosa e o diâmetro médio do poro dos carvões ativados. Esta relação, estabelecida através dos resultados dos ensaios em lote apresentados na Figura 4.12, pode ser observada analisando os dados constantes na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Remoção de Cr(VI), área de mesoporos e diâmetro médio do poro para os carvões produzidos.

Carvão ativado, em ordem decrescente de remoção de Cr(VI)	Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio do poro (A)
K2/3,0/30	37,92	42,60
K2/3,0/60	32,96	44,80
K2/1,5/60	18,53	46,99
KO/3,0/30	39,90	33,70
KO/1,5/30	38,94	30,95
K2/1,5/30	27,52	33,09

Os resultados deste ensaio reforçam a constatação de que as propriedades que são correntemente utilizadas para caracterizar carvões ativados fornecem uma indicação do desempenho experimental destes carvões, mas não caracterizam a habilidade de um carvão ativado em adsorver um determinado contaminante.

De fato, o desempenho dos carvões ativados frente a uma aplicação específica, a remoção do íon Cr(VI) em solução aquosa, mostrou uma inversão na ordem, considerando os valores de área BET apresentados. Os carvões ativados com KOH, que apresentaram os maiores valores de área (Tabela 4.8), acabaram por ocupar a penúltima e antepenúltima posição na remoção deste contaminante. Já os carvões ativados com  $K_2CO_3$  apresentaram os melhores resultados de remoção, à exceção do K2/1,5/30.

Analisando as informações conforme apresentadas na Tabela 4.14, juntamente com a Figura 4.12, percebe-se a importância do parâmetro de diâmetro médio do poro, sobretudo quando se observa o desempenho próximo, porém superior, do carvão ativado K2/1,5/60 (área de mesoporos de 18,53 m<sup>2</sup>/g e diam. médio de poro de 46,99A) frente ao carvão ativado KO/3,0/30 (área de mesoporos de 39,90m<sup>2</sup>/g e diam. médio do poro de 33,70A). Nesta comparação, verifica-se que um diâmetro médio de poro superior em cerca de 40% foi mais determinante no desempenho do carvão que uma área superficial inferior em 54%. Neste particular, cabe salientar o elevado peso molecular do íon contaminante ( $Cr_2O_7^{-2}$ ), de 216. Estas observações são concordantes com os resultados obtidos por Guo *et al.* (2002) que concluem que íons de peso molecular elevados são melhor removidos pelos mesoporos do carvão.

Os valores das constantes resultantes da aplicação do modelo de Freundlich deveriam corroborar estas constatações, porém a menor aderência ao modelo, apresentada pelos carvões ativados K2/1,5/60, KO/3,0/30 e KO/1,5/30, compromete esta verificação. Contudo para os demais carvões ativados (K2/3,0/30, K2/3,0/60 e K2/1,5/30), os resultados obtidos refletiram a ordenação das constantes de Freundlich.

Prosseguindo a análise dos dados apresentados na Tabela 4.14, verifica-se ainda a predominância dos carvões ativados com 3,0% de concentração do reagente ativante sobre os carvões ativados com concentração de 1,5%. Nota-se, com o auxílio da Tabela 4.7, que há uma clara distinção no valor da carga superficial negativa entre estes dois grupos, conforme discutido anteriormente. Os materiais que foram submetidos às maiores concentrações do reagente ativante, tanto para o KOH quanto para o  $K_2CO_3$ , apresentaram valores de carga superficial negativa da ordem de 0,53mmol H<sup>+</sup> eg/g, enquanto aqueles submetidos às menores concentrações apresentaram valores entre 0,77 e 1,02mmol H<sup>+</sup> eg/g. Embora não havendo

diferença ao nível de 0,05 de significância entre estes últimos valores, o carvão ativado de desempenho inferior (K2/1,5/30) registrou o valor máximo para esta grandeza.

Considerando os parâmetros abordados: área de mesoporos, diâmetro médio do poro e carga superficial negativa, é possível estabelecer a seguinte ordem de influência destes parâmetros na adsorção de Cr(VI), para as condições empregadas nos ensaios:

diâmetro médio de poro >> área de mesoporos > carga superficial negativa

Os ensaios de batelada foram úteis para a avaliação geral do desempenho dos carvões ativados preparados nesta tese, possibilitando a seleção preliminar do material reativo e prevendo sua aplicabilidade em barreiras reativas permeáveis. O desempenho dos carvões ativados em pH 6,0 foi similar, condição desfavorável indicada pelo modelo de Freundlich, observando-se a leve superioridade do carvão ativado K2/3,0/30. Neste contexto, adotou-se este carvão ativado para o ensaio de coluna, somando-se ao fato de tratar-se de um carvão oriundo do tratamento com  $K_2CO_3$ , um álcali mais brando e menos corrosivo que o KOH.

#### 4.5.2 Ensaio de coluna

O ensaio de coluna foi realizado com o carvão ativado K2/3,0/30 conforme descrito na Seção 3.5.2 do Capítulo 3.

A Figura 4.14 apresenta a curva característica de transporte expressa através da concentração de Cr(VI) normalizada, isto é, a relação da concentração do Cr(VI) no efluente pela concentração inicial ( $C/C_0$ ) como uma função do volume de poros (PV). A Figura 4.15 ilustra o comportamento da curva considerando o percentual de remoção do Cr(VI) como uma função do tempo.

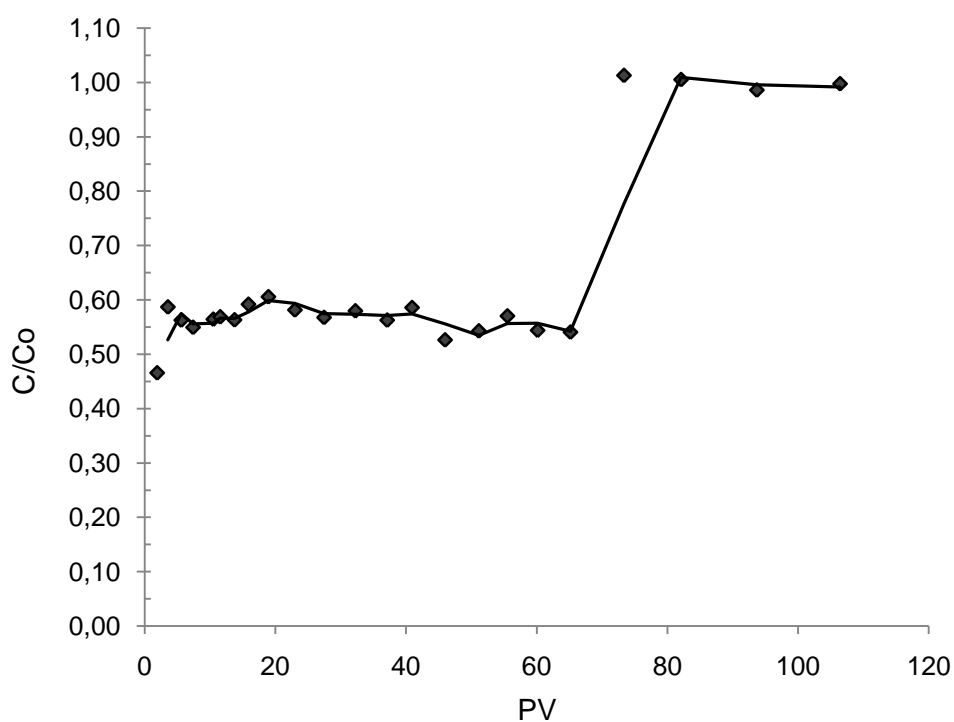


Figura 4.14: Curva característica de transporte do carvão ativado K2/3,0/30, expressa pela relação:  $C/Co$  x volume de poros. Condições de ensaio:  $Co=10\text{mg/L}$ ; pH 6,0; temperatura ambiente; tempo de residência: 6h.

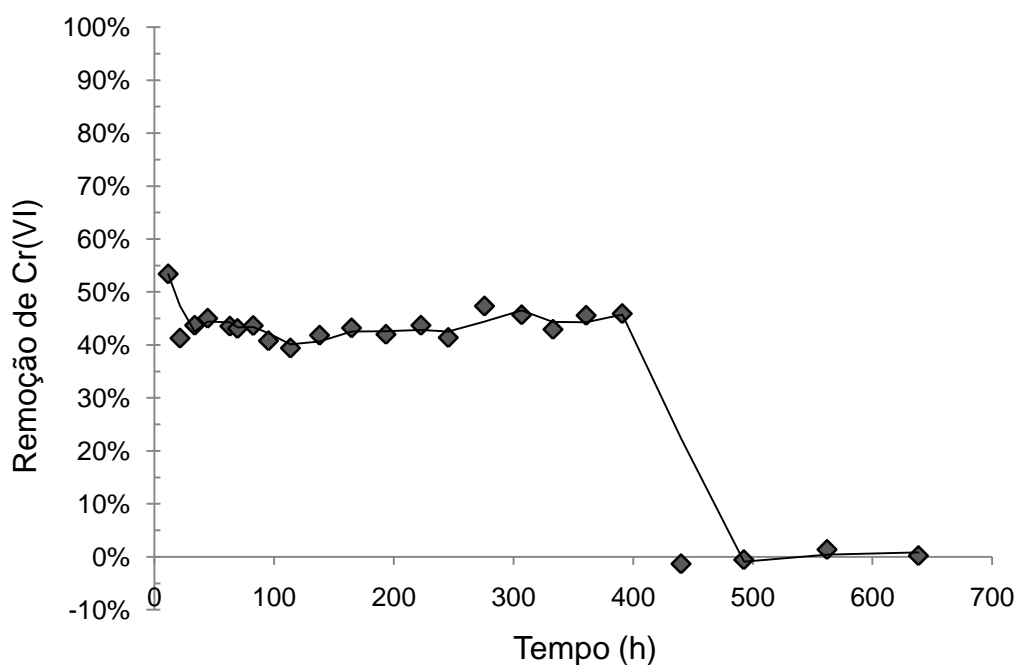


Figura 4.15: Curva característica de transporte do carvão ativado K2/3,0/30, expressa pela relação: percentual de remoção x tempo. Condições de ensaio:  $Co= 10\text{mg/L}$ ; pH 6,0; temperatura ambiente; tempo de residência: 6h.

Quanto ao percentual de remoção do contaminante, observa-se na Figura 4.15 o estabelecimento de um perfil praticamente constante, de 44% de remoção de Cr(VI) até a saturação do adsorvente, quando a concentração de Cr(VI) no efluente igualou-se à concentração inicial de 10mg/L. Este fato, ocorrido após cerca de 65 volume de poros, correspondeu a aproximadamente 390 horas de andamento do ensaio.

Durante o período do ensaio de coluna, até a sua saturação, foram percolados pelo dispositivo 7,735 litros de solução contaminante no pH= 6,0. Este volume de contaminante, equivalente a 65 volume de poros (1PV = 119 cm<sup>3</sup>), correspondeu à introdução de 77,35mg de Cr(VI) na coluna, dos quais 34,07mg foram adsorvidos pelo carvão ativado, conforme registros de acompanhamento.

Supondo que todo o Cr(VI) foi adsorvido uniformemente pelo carvão ativado, determina-se a capacidade de adsorção, definida pela quantidade de Cr(VI) adsorvido por unidade de massa do material adsorvente, resultando em 1,1mg de Cr(VI) por grama de carvão ativado.

Em estudos de adsorção usando colunas com carvão ativado em presença de bactérias – ensaios de bioadsorção – Rivera-Utrilla *et al.* (2003) obtiveram resultados na remoção de Cr(VI) de 0,43 e 0,62mg/g nas condições de ausência e presença de bactéria no carvão ativado, respectivamente. Os autores utilizaram uma solução inicial de cromo hexavalente na ordem de 75mg/L e pH igual a 6,5, numa coluna de dimensões reduzidas (9mm de diâmetro e 8,5 cm de comprimento).

Outros autores como Ouzi e Kavanagh (1997 apud BABEL e KURNIAWAN, 2003) atingiram valores de 2,40 e 3,60 mg/g em seus ensaios de coluna utilizando zeólitas como material adsorvente.

Nota-se que nos ensaios de equilíbrio em lote para o carvão K2/3,0/30, a forma linearizada da isoterma de Freundlich indica uma capacidade de adsorção de 0,287mg/g, supondo a extrapolação para uma concentração de equilíbrio de zero mg/L de Cr(VI). O resultado obtido no ensaio de coluna (1,1mg/g) foi da ordem de 4 vezes superior ao previsto nos resultados do ensaio em lote.

Comportamento similar também foi observado por outros autores, como o reportado por Guo *et al.* (2009), onde a capacidade de adsorção de arsênio, nos ensaios de coluna, mostrou-se de 3 a 4 vezes superior ao previsto nos ensaios de batelada. O mesmo foi observado por Gusmão

(1999), nos ensaios realizados utilizando  $\text{Fe}^0$  na remoção de contaminantes organoclorados. O autor constatou que os tempos de meia-vida dos contaminantes obtidos nos ensaios de batelada foram superiores aos obtidos no ensaio de coluna. Segundo o autor, a hipótese mais aceita para esta diferença é que nos ensaios de batelada os subprodutos da reação se acumulam no recipiente, incluindo substâncias inorgânicas que precipitam sobre a superfície do ferro, diminuindo a sua reatividade.

Pode-se supor, neste trabalho de tese, que a propriedade físico-química de condutividade elétrica do carvão ativado empregado ( $62,37 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), tenha sido a responsável pela diferença de resultado entre os ensaios em lote e de coluna constatada neste trabalho (Tabela 4.2). Cabe destacar que a condutividade elétrica do carvão ativado está relacionada com a quantidade de minerais presentes no carvão. Portanto, é possível que a perda de eficiência de adsorção nos ensaios em lote tenha ocorrido em função da presença desses minerais no recipiente utilizado e estes, por sua vez, acabam por competir com o  $\text{Cr}(\text{VI})$  na disputa pelos sítios de adsorção.

O valor obtido para o coeficiente de condutividade hidráulica do carvão ativado K2/3,0/30 foi de  $6,7 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{s}$ , similar à ordem de grandeza de areias finas, segundo PINTO (2002). Isso garante a aplicação do carvão ativado preparado nesta tese em considerável parte dos solos regionais. Resultado similar ( $k = 2 \times 10^{-3} \text{cm}/\text{s}$ ) foi obtido por Park *et al.* (2002) na mistura de zeólitas (20%) e areia (80%), visando adequar o coeficiente de condutividade hidráulica para o emprego em barreiras reativas permeáveis.

Os resultados obtidos no ensaio de coluna possibilitam demonstrar o emprego do carvão ativado de casca de arroz em barreiras reativas, através de um exemplo de aplicação considerando a configuração de um sistema de *funnel-and-gate*. A Tabela 4.15 apresenta as características de uma pluma hipotética, contaminada com cromo hexavalente.

Tabela 4.15: Características da pluma hipotética contaminada

Velocidade média	20 metros por ano
Porosidade do aquífero	0,25
pH	6,0 ou próximo à neutralidade
Contaminação	10mg/L de $\text{Cr}(\text{VI})$

A velocidade da pluma, ao ser confinada em uma estrutura tipo *funnel-and-gate*, pode ser ampliada em até 8 vezes, atingindo 160 metros ao ano ou 0,44 metros por dia. A Figura 4.16 ilustra a situação proposta.

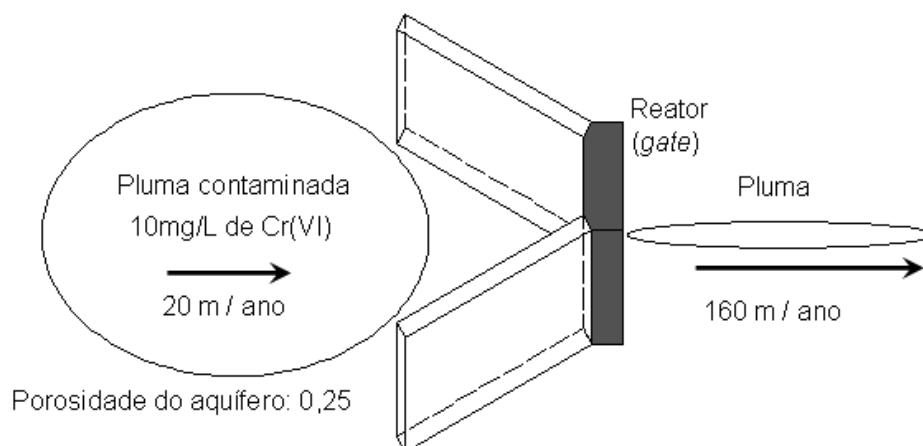


Figura 4.16: Situação hipotética proposta na configuração *funnel-and-gate*.

A vazão desta pluma, por área unitária (Figura 4.17) na entrada do reator, é dada por:

Vazão da pluma, por  $m^2$  = velocidade da pluma x área x porosidade do meio

Vazão da pluma, por  $m^2$  =  $0,44 \text{ m/dia} \times 1,0 \text{ m}^2 \times 0,25 = 0,11 \text{ m}^3/\text{dia}$

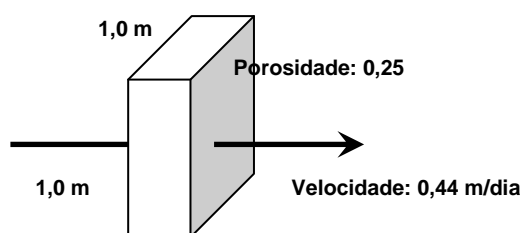


Figura 4.17: Elemento de área unitária do aquífero.

Com esta vazão afluyente e considerando a porosidade do carvão K2/3,0/30 (0,84), pode-se determinar a espessura mínima do meio reativo ( $E_{mr}$ ) para assegurar o tempo de residência de 6 horas (0,25 dias) da pluma contaminada no material adsorvente:



$Emr = \text{vazão diária (m}^3/\text{dia)} \times \text{tempo de residência (dias)} / \text{área (m}^2) \times \text{porosidade do carvão}$

$$Emr = 0,11 \text{ m}^3/\text{dia} \times 0,25 \text{ dia} / 1 \text{ m}^2 \times 0,84$$

$$Emr = 0,032738 \text{ m ou aproximadamente } 3,3 \text{ cm}$$

A vida útil de uma barreira assim estabelecida pode ser estimada considerando a sua capacidade de remoção até a saturação, de 65 volume de poros:

Vida útil, em dias = número de volume de poros x volume da barreira (m<sup>3</sup>) x porosidade do carvão / vazão diária (m<sup>3</sup>/dia)

$$\text{Vida útil} = 65 \times (1 \text{ m}^2 \times 0,032738 \text{ m}) \times 0,84 / 0,11 \text{ m}^3/\text{dia} = 16,24 \text{ dias}$$

Ou seja, a cada 3,3 cm de espessura do meio reativo posicionado na passagem (*gate*), têm-se 16 dias de operação, com remoção de 44% da carga contaminante. Supondo uma barreira instalada utilizando a técnica de escavação revestida (Seção 2.4.4, Capítulo 2), com 1,20m de espessura, tem-se um período de funcionamento de aproximadamente 20 meses.

Os resultados do ensaio de coluna demonstram que não foi obtida a completa adsorção nas condições adotadas, o que mostra a necessidade de outro tipo de tratamento seqüencial complementar.

Contudo, as características apresentadas pelo carvão ativado K2/3,0/30, como o baixo tempo de residência para remoção do contaminante, sua adequada permeabilidade ( $k = 6,7 \times 10^{-3}$  cm/s) e a característica inerte da sílica, o candidatam a aplicações em situações nas quais uma única forma ou processo de tratamento não apresenta resultado satisfatório. Neste particular, cabe lembrar que o emprego de Fe<sup>0</sup> como meio reativo em BRP's, na remediação de contaminantes, é uma alternativa consolidada. No entanto, BRP's com Fe<sup>0</sup> podem apresentar problemas relativos à redução da porosidade, reatividade química e condutividade hidráulica, em função de precipitações que diminuem a longevidade do sistema. Muitos estudos recomendam, nestes casos, a adoção de técnicas mistas de remediação. Neste contexto, configurações como reatores em série e montagens tipo "cassete" mostram-se como aplicações adequadas para o carvão ativado desenvolvido.

Por outro lado, dada a elevada disponibilidade do material precursor (casca de arroz), torna-se possível a aplicação do carvão ativado em barreiras permeáveis do tipo parede contínua, sem direcionamento do fluxo da pluma. Para estas aplicações, a limitação existente é a remoção parcial do contaminante, em pHs próximos à neutralidade.

Outro aspecto interessante a ressaltar refere-se à condição mais favorável de aplicação do carvão ativado em condições de baixa concentração de contaminante, conforme avaliado na Figura 4.11. Neste particular cabe lembrar que a Resolução 396/08 CONAMA apresenta o valor de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  como o máximo permitido de cromo para águas subterrâneas, considerando o consumo humano.

Quanto à destinação final do carvão ativado saturado com cromo hexavalente, a inertização do cromo adsorvido através do processo de incineração do material adsorvente apresenta-se como um processo adequado. As cinzas resultantes poderão ser incorporadas em materiais cerâmicos.

O resultado do ensaio de coluna realizado mostrou, ainda, que o dispositivo desenvolvido (coluna) nesta tese teve um desempenho plenamente satisfatório, o que o credencia para uso em futuras pesquisas.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados das atividades experimentais desenvolvidas neste trabalho de tese - visando avaliar a aplicação de carvões ativados oriundos da pirólise rápida a vácuo de casca de arroz em barreiras reativas permeáveis, na remoção de cromo hexavalente - revelaram as seguintes conclusões:

- i) a unidade pirolítica rápida à vácuo, desenvolvida como parte do trabalho experimental desta tese, apresentou-se adequada para a manufatura dos diversos carvões ativados de casca de arroz. Os sistemas de controle e registro do reator mostraram-se estáveis, gerando dados confiáveis e com adequada repetibilidade;
- ii) os carvões de casca de arroz quimicamente ativados ( $K_2CO_3$ , KOH) apresentaram, de modo geral, baixa densidade aparente, similares valores de pH e de condutividade elétrica e elevado conteúdo de cinzas quando comparados com carvões de outras biomassas. O elevado teor de cinzas está vinculado à natureza do material precursor empregado;
- iii) o processo de pirólise rápida a vácuo adotado propiciou uma rápida degradação da matéria-prima (casca de arroz) associada a uma intensa geração de voláteis, condições que conduziram à expansão do carvão, com conseqüente redução da densidade e estabelecimento de estrutura porosa;
- iv) a ativação química com reagentes alcalinos, associada às condições pirolíticas, resultou em superfícies menos ácidas nos carvões ativados, indicadas pelos baixos valores de cargas superficiais negativas. O maior percentual de reagente ativante básico resultou na redução da acidez da superfície, comparativamente aos carvões preparados com o percentual menor;

- v) os carvões ativados preparados nesta tese resultaram em adsorventes mesoporosos, característica necessária para a adsorção de íons de elevado peso molecular; exibiram baixas áreas superficiais, característica atribuída ao elevado conteúdo de cinzas do material precursor e apresentaram similaridade morfológica entre si com a predominância da estrutura de sílica;
- vi) a análise conjunta dos resultados obtidos nesta tese sugere que as condições do processo pirolítico rápido a vácuo adotado, juntamente com a ativação química com baixas concentrações de reagente ativantes, configuram uma rota atrativa para a elaboração de material poroso a partir de casca de arroz;
- vii) a aderência das características texturais e morfológicas dos carvões às diferentes condições de processamento reflete a adequada condução da metodologia empregada no desenvolvimento dos materiais adsorventes;
- viii) os ensaios de equilíbrio em lote demonstraram a importância do pH da solução na adsorção de cromo hexavalente, verificando-se um máximo de adsorção em pH inferior a 2. Nos ensaios com o carvão K2/3,0/30, remoção de 100% do contaminante foi obtida na dosagem de 2,5g/L, o que representa uma capacidade de adsorção de 4mg de Cr(VI) por grama de carvão ativado;
- ix) os carvões ativados preparados nesta tese ajustaram-se, de modo geral, ao modelo de Freundlich, indicando que a adsorção no carvão ativado acontece em superfície heterogênea. Segundo o modelo, a remoção do contaminante é desfavorecida em pH 6,0;
- x) os carvões ativados com KOH apresentaram áreas superficiais (BET) superiores. No entanto, não demonstraram superior desempenho na remoção de Cr(VI) quando comparados aos carvões ativados com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nos ensaios em pH 6,0. Esta observação reforça a constatação de que as propriedades que são correntemente utilizadas para caracterizar carvões ativados fornecem uma indicação do desempenho experimental destes carvões, mas não caracterizam a habilidade de um carvão ativado em adsorver um determinado contaminante. Nas condições empregadas nos

ensaios, pode-se inferir que a adsorção de Cr(VI) teve a predominância da influência do diâmetro médio dos poros, seguido da área de mesoporos e da carga superficial negativa dos carvões;

- xi) os ensaios de batelada permitiram a avaliação geral do desempenho dos carvões ativados produzidos nesta tese, conduzindo a seleção preliminar do material reativo e sua aplicabilidade em barreiras reativas permeáveis. O desempenho dos carvões ativados em pH 6,0 foi similar, observando-se a leve superioridade do carvão K2/3,0/30;
- xii) o ensaio de coluna apresentou a remoção de 44% de Cr(VI) na condição de pH próximo à neutralidade, condição esta desfavorável para adsorção de cromo hexavalente, no entanto típica de águas subterrâneas. O resultado de 1,1mg de Cr(VI) por grama de carvão ativado foi superior ao previsto nos ensaios em lote;
- xiii) o resultado do ensaio de coluna demonstrou que não foi obtida a completa adsorção do Cr(VI) nas condições adotadas, o que mostra a necessidade de outro tipo de tratamento seqüencial complementar. Contudo, as características apresentadas pelo carvão ativado K2/3,0/30, como o baixo tempo de residência para remoção do contaminante, sua adequada permeabilidade e a inercialidade da sílica, o candidatam a aplicações de geotecnia ambiental em situações nas quais uma única forma ou processo de tratamento não apresenta resultado satisfatório;
- xiv) o resultado obtido no ensaio de coluna possibilitou demonstrar o emprego do carvão ativado de casca de arroz em barreiras reativas permeáveis, através de um exemplo de aplicação considerando a configuração de *funnel-and-gate*, caracterizado por uma elevada velocidade de passagem da pluma contaminada através de um reator (*gate*);
- xv) a metodologia desenvolvida poderá ser aplicada em outros estudos, como a remediação de solos contaminados com compostos organoclorados (moléculas de peso molecular elevado), onde a adsorção em carvões ativados mesoporosos tende a ser promissora.

## 6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- i) Realização de ensaios de coluna em série utilizando carvão ativado de casca de arroz e outros materiais reativos (ferro zero, etc.);
- ii) Realização de ensaios de coluna com misturas de carvão ativado de casca de arroz e outros materiais reativos;
- iii) Aplicação da metodologia desenvolvida nesta tese na remoção de contaminantes organoclorados, como o pentaclorofenol;
- iv) Aplicação da metodologia desenvolvida nesta tese na remoção de contaminantes em meios aquosos complexos (por exemplo, envolvendo misturas de metais pesados);
- v) Realização de novos ensaios de batelada e de coluna com outros contaminantes de interesse para aplicações de geotecnia ambiental, na presença de carvão ativado de casca de arroz.

## REFERÊNCIAS

- ACHARYA, J.; SAHUB, J. N.; SAHOOB, B. K.; MOHANTY, C. R.; MEIKAP, B. C. Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with zinc chloride. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 25-39, 2009.
- AGGARWAL, D.; GOYAL, M.; BANSAL, R. C. Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. **Carbon**, v. 37, p. 1989-1997, 1999.
- AHMAD, A. H.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 108, p. 179-185, 2005.
- AHMEDNA, M., MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. Surface properties of granular activated carbons from agricultural by-products and their effects on raw sugar decolorization. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 103-112, jan. 2000a.
- AHMEDNA, M., MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 113-123, jan. 2000b.
- AHMADPOUR, A., DO, D. D. Characterization of modified activated carbons: equilibria and dynamics studies. **Carbon**, v. 33, p. 1393-1398, 1995.
- ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 36, p. 137-148, 1996.
- AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 277-299, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2866**: standard test method for total ash content of activated carbon. Philadelphia, 1999.
- \_\_\_\_\_. **D2867**: standard test method for moisture in activated carbon. Philadelphia, 1999.
- \_\_\_\_\_. **D3838**: standard test method for pH in activated carbon. Philadelphia, 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13292:1995**: determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante. Rio de Janeiro, 1995.
- ATKINS, P. W. **Físico-química**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. v. 3, p. 106-107.

ATSDR. AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. ToxFAQs for pentachlorophenol. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts51.html>> Acesso em: 25 ago. 2006.

AZEVEDO, D. C. S.; ARAUJO, J. C. S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; JAGUARIBE, E. F.; CALVANCANTE, C. L. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 100, n. 4. p. 361-364. 2007.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. B97, p. 219-243, feb. 2003.

BANSODE, R. R.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M.; PORTIER, R. J. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 115-119, 2003.

BAQUERO, M. C.; GIRALDO, L.; MORENO, J. C.; SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 1-6, 2003.

BARBEAU, C.; DESCHÊNES, L.; KARAMANEV, D.; COMEAU, Y.; SAMSON, R. Bioremediation of pentachlorophenol-contaminated soil by bioaugmentation using activated soil. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, v. 48, p. 745-752, 1997.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular. **American Chemical Society Journal**, v.73, p. 373, 1951.

BHARADWAJ, A.; WANG, Y.; SRIDHAR, S. ARUNACHALAM, V. S. Pyrolysis of rice husk. **Current Science**, v. 87, p. 981-986, 2004.

BISHOP, P. L. **Pollution Prevention: Fundamentals and Practice**. Boston: McGraw-Hill, 2000. p. 55-504.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; BENNER, S. G.; McRAE, C. W. T.; BENNETT, T. A.; PULS, R. W. Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 45, p. 123-137, 2000.

BONI, M. R.; SBAFFONI, S. The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from contaminated groundwater: column test. **Journal of Hazardous Materials**. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/jhazmat>>. Acesso em: 15 mai. 2009.

BRIDGWATER, A. V. **Pyne Guide 1**. A Guide to Fast Pyrolysis of Biomass for Fuels and Chemicals. United Kingdom: Aston University, 1999a.



\_\_\_\_\_. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquidis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, p. 3-22, 1999b.

\_\_\_\_\_. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, p. 87–102, 2003.

BRIDGWATER, A.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p.1-73, 2000.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5. p. 1048-1052. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 10 mar. 2009.

BTG – BIOMASS TECHNOLOGY GROUP b.v. Technologies, Pyrolysis. Disponível em <<http://www.btgworld.com/technologies/prolysis.html>>. Acesso em 18 ago 2003.

\_\_\_\_\_. Wagenaar, Michiel B.; Wolter, Prins; Janse Christiaa; Van Petrus. **Method and apparatus for thermal treatment of non-gaseous material**. US 6274095, 14 de agosto, 2001. WO 97/06886, 27 de fevereiro, 1997.

CAO, N.; DARMSTADT, H.; SOUTRIC, F.; ROY, C. Thermogravimetric study on the steam activation of charcoals obtained by vacuum and atmospheric pyrolysis of softwood bark residues. **Carbon**, v. 40, p. 471-479, 2002.

CASTELAN, G. W. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1983. v 1, 489p.

CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo - 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001 e dá outras providências. **Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental**, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 22 março. 2009.

CHEREMISINOFF, N. P.; ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook**. 1978, 1054 p.

CONAMA. 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**, Brasília, DF, 03 abr. 2008. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 27 ago. 2009.

COSTA, C. H. R. **Estudo de mistura solo-carvão ativado como barreira reativa no tratamento de lixiviados de resíduos sólidos urbanos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo.

DANIEL, D. **Geotechnical practice for waste disposal**. 1 ed. London: Chapman & Hall, 1993. 683p.

DARMSTADT, H.; GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; CAO, N.; ROY, C. The co-pyrolysis under vacuum of sugar cane bagasse and petroleum residue. Properties and potential uses of the char product. **Carbon**, v. 39, p. 815-825, 2001.

DAY, S. R.; O'HANNESIN, S. F.; MARSDEN, L. Geotechnical techniques for the construction of reactive barriers. **Journal of Hazardous Materials**, v. B67, p. 285-297, 1999.

DEIANA, C.; GRANADOS, D.; VENTUTINI, R.; AMAYA, A.; SERGIO, M.; TANCREDI, N. Activated carbons obtained from rice husk: influence of leaching on textural parameters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 4754-4757, 2008.

DERMIBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 243-248, 2004.

\_\_\_\_\_. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 73, p. 39-43, 2005.

EL-HENDAWY, A. A. Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 287-295, 2005.

ENSYN TECHNOLOGIES INC. Technical Info, RTP. Disponível em <<http://www.ensyn.com/what/rtp.htm>>. Acesso em 18 ago 2003.

\_\_\_\_\_. Freel, Barry A.; Graham, Robert G. **Apparatus for a circulating bed transport fast pyrolysis reactor system**. US 5961786, 5 de outubro, 1999.

EPA Environmental Protection Agency, 2002. Permeable Reactive Barriers. Interim **Summary Report**: Permeable Reactive Barriers Using Continuous Walls To Treat Metals. Disponível em: <<http://www.rtdf.org>>.

ETI – ENVIROMETAL TECHNOLOGIES INC., 2005. PRB Configurations. Disponível em <<http://www.eti.ca/PRBConfig.html>>. Acesso em 06 Jun. 2005.

FERRAZ, M. C. M. A.; MONTEIRO, J. L. C. Structure of impregnated active carbons produced with almond shells – influence of impregnation methodology. **Fuel**, v. 79, p. 645-650, 2000.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. New Jersey : Prentice Hall, 1993. 458 p.

FLURY, B.; EGGENBERGER, U.; MÄDER, U. First results of operating and monitoring an innovative design of a permeable reactive barrier for the remediation of chromate contaminated groundwater. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 687-696, 2009.

FURTADO, M. Remediação de solos. **Química e Derivados**, p. 27-45, mai. 2005.

GARG, V. K.; GUPTA, R.; YADAV, A. B.; KUMAR, R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 121-124, 2003.

GAVASKAR, A. R., Design and construction techniques for permeable reactive barriers. **Journal Hazardous Materials**, v. 68, p. 41-71, 1999.

GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION. Purdy, Kenneth R.; Gorton, Charles W.; Knight Jr, James A. **Thermochemical conversion of biomass to syngas via an entrained pyrolysis/gasification process**. US4497637, 5 de fevereiro, 1985.

\_\_\_\_\_. Knight Jr, James A.; Gorton, Charles W. **Oil production by entrained pyrolysis of biomass and processing of oil and char**. US 4891459, 2 de Janeiro, 1990.

GEOSIERRA: Permeable Reactive Barrier Design/Build Projects. 2005. Disponível em <<http://www.geosierra.co/projects.html#antonio04>>. Acesso em 17 mai. 2005.

GUÉHENNEUX, G.; BAUSSAND, P.; BROTHIER, M.; POLETIKO, C.; BOISSONNET, G. Energy production from biomass pyrolysis: a new coefficient of pyrolytic valorization. **Fuel**, v. 84, p. 733-739, 2005.

GUERIN, T. F.; HORNER, S.; McGOVERN, T.; DAVEY, B. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. **Water Research**, v. 36, p. 15-24, 2002.

GUI, L.; YANG, Y.; JEEN, S.; GILLHAM, R.; BLOWES, D. Reduction of chromate by granular iron in the presence of dissolved CaCO<sub>3</sub>. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 677-686, 2009.

GUO, H.; STÜBEN, D.; BERNER, Z.; YU, Q. Characteristics of arsenic adsorption from aqueous solution: effect of arsenic species and natural adsorbents. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 657-663, 2009.

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

GUSMÃO A. D. **Uso de barreiras reativas na remediação de aquíferos contaminados**. 1999. Dissertação (Doutorado em Engenharia) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GUSMÃO, A. D.; CAMPOS, T. M. P.; NOBRE, M. M. M.; VARGAS JR, E. A. Laboratory tests for reactive barrier design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 110, p. 105-112, 2004.

HAYASHI, J.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K.; GOMES, V. G. Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with  $K_2CO_3$ : preparation and characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 55, p. 63-68, 2002a.

\_\_\_\_\_. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Carbon**, v. 40, p. 2381-2386, 2002b.

HELDMAN, D. R.; HARTEL, R. **Principles of food processing**. New York: Chapman & Hall's, 1997. p. 245-248.

HELFFRICH, F. **Ion Exchange**, Mc Graw Hill Book co., New York, 1962.

HONG, J.; JO, H. Y.; YUN, S. Coal fly ash and synthetic coal fly ash aggregates as reactive media to remove zinc from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 235-246, 2009.

HU, Z.; GUO, H.; SRINIVASAN, M. P. YAMING, N. A simple method for developing mesoporosity in activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 47-52, 2003.

HUNTER, W. J. Injection of innocuous oils to create reactive barriers for bioremediation: Laboratory studies. **Journal Contaminant Hydrology**, v. 80, p. 31-48, 2005.

IBGE . INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola** – Março 2009. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa03200605.shtm>> . Acesso em: 24 abr. de 2009.

INCROPERA, F.P.; DE WITT, D.P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 455p.

IRGA. INSTITUTO RIOGRANDENSE DO ARROZ. **Dados de produção**. Disponível em: <<http://www.irga.rs.gov.br>>. Acesso em: mar. 2009.

ISMADJI, S.; SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S. B.; SETIAWAN, L. E. K.; AYUCITRA, A. Activated carbon from char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1364-1369, 2005.

ITRC. **Permeable reactive barriers: Lessons Learned/New Directions**, 2005. Washington. Disponível em: <<http://www.itrcweb.org>> . Acesso em: 02 jul. 2006.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting Physiosorption data for gás/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JUN, D.; YONGSHENG, Z.; WEIHONG, Z.; MEI, H. Laboratory study on sequenced permeable reactive barrier remediation for landfill leachate-contaminated groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 224-230, 2009.

KADIRVELU, K. KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMANI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 129-132, 2003.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 471-478, 2003.

KADIRVELU, K.; PALANIVAL, M.; KALPANA, R.; RAJESWARI, S. Activated carbon from an agricultural by-product, for the treatment of dyeing industry wastewater. **Bioresource Technology**, v. 74, p. 263-265, 2000.

KAILAPPAN, R.; GOTHANDAPANI, L.; VISWANATHAN, R. Production of activated carbon from prosopis (*Prosopis juliflora*). **Bioresource Technology**, v. 75, p. 241-243, 2000.

KANNAN, N.; RENGASAMY, G. Comparison of cadmium ion adsorption on various activated carbons. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 163, p. 185-201, 2005.

KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 471-476, 2005.

KIT, L.C. **Laboratory and full-scale studies of a permeable reactive barrier on the dechlorination of chlorinated aliphatic hydrocarbons**. 2004. Thesis (Degree of Doctor of Philosophy) – Civil Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong.

KOMNITSAS, K.; BARTZAS, G.; PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 183-194, 2004.

KUMAGAI, S.; SHIMIZU, Y.; TOIDA, Y.; ENDA, Y. Removal of dibenzothiophenes in kerosene by adsorption on rice husk activated carbon. **Fuel**, v. 88, p. 1975-1982, 2009.

LEE, T.; PARK, J.; LEE, J. Waste green sands as reactive media for groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE). **Journal of Hazardous Materials**, v. B109, p. 25-36, 2004.

LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American WaterWorks Association, 1999. 1 v.

- LI, L.; BENSON, C. H.; LAWSON, E. M. Modeling porosity reductions caused by mineral fouling in continuous-wall permeable reactive barriers. **Journal Contaminant Hydrology**, v. 83, p. 89-121, 2006.
- LIANG, L.; MOLINE, G. R.; KAMOLPORNWIJIT, W.; WEST, O. R. Influence of hydrogeochemical processes on zero-valent iron reactive barrier performance: A field investigation. **Journal Contaminant Hydrology**, v. 80, p. 71-91, 2005.
- LILLO-RÓDENAS, M.A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism. **Carbon**, v. 41, p. 267-275, 2003.
- LIMA, I. M.; MARSHALL, W. E. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. **Biosource Technology**, v. 96, p. 699-706, 2005.
- LIN, C. J.; LO, S. Effects of iron surface pretreatment on sorption and reduction kinetics of trichloroethylene in a closed batch system. **Water Research**, v. 39, p. 1037-1046, 2005.
- LORENC-GRABOWSKA, E.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p. 416-423, 2005.
- MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments**, v. 56, p. 239-249, 2003.
- MARCILLA, A.; GARCÍA-GARCÍA, S.; ASENSIO, M.; CONESA, J. A. Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells. **Carbon**, v. 38, p. 429-440, 2000.
- MARTINS, A. F. ; DINIZ, J. ; STAHL, J.A. ; CARDOSO A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4. p. 873-878. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 10 mar. 2009.
- MARTON, J. M.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, J. B. A.; JÚNIOR, A. P. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. **Revista Analytica**, n. 3, p. 45-53, 2003.
- MATTSON, J. S.; MARK, H. B. **Activated Carbon**. New York: Marcel Dekker, 1971. 237p.
- McLEAN J.; BLEDSOE B. E. **Behavior of metals in soils**. Ada: United States Environmental Protection Agency, 1992. 25p.
- MEIR; D.; FAIX; O. State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials – a review. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 71-77, 1999.

MIDWEST RESEARCH INSTITUTE. Diebold, James P.; Scahill, John W.; Chum, Helen L.; Evans, Robert J.; Rejai, Bahman; Bain, Richard L.; Overend, Ralph P. **Process to convert biomass and refuse derived fuels to ether and/or ethanol**. US 5504259, 2 de abril, 1996.

MOHANTY, K.; DASB, D., BISWAS, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 115, p. 121–131, 2005a.

MOHANTY, K.; JHA, M.; BISWAS, M. N.; MEIKAP, B. C. Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from *Terminalia arjuna* nuts activated with zinc chloride. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 3049-3059, 2005b.

MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; CATURLA, F.; SELLÉS, M. J. Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. **Carbon**, v. 33, p. 1105-1113, 1995.

MURWANASHYAKA, J. N.; PAKDEL, H.; ROY, C. Stepwise and one-step vacuum pyrolysis of biomass for the production of phenols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 60, p. 219-231. 2001.

NAGANO, S. TAMON, H.; ADZUMI, T.; NAKAGAWA, K.; SUZUKI, T. Activated carbon from municipal waste. **Carbon**, v. 38, p. 915-920, 2000.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, 2002. p. 262-264.

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.

NOBRE, M. M.M.; NOBRE, R. C. M.; GALVÃO, A. S. S.; PEREIRA, P. A. Estudos para execução de uma barreira reativa objetivando o controle da migração de uma pluma de mercúrio. In: V REGIO, 2003, Porto Alegre. **Anais...Porto Alegre**, 2003. p. 379-392.

OLIVEIRA, J. B. Carbonização da madeira. Modelo físico e influência das variáveis de processo. **Metalurgia – ABM**, v. 40, p. 315-319, 1984.

ONAY, O.; KOCKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, v. 28, p. 2417-2433, 2003.

PARK, J.; LEE, S.; LEE, J.; LEE, C. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). **Journal Hazardous Materials**, v. B95, p. 65-79, 2002.

PARK, S.; JUNG, W. Preparation of activated carbons derived from KOH-impregnated resin. **Carbon**, v. 40, p. 2021-2040, 2002.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6. p. 1296-1300. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br>. Acesso em: 10 mar. 2009.

PERNYESZI, T.; KASTEEL, R.; WITTHUHN, B.; KLAHRE, P.; VERECKEN, H.; KLUMPP, E. Organoclays for soil remediation: Adsorption of 2,4-dichlorophenol on organoclay/aquifer material mixtures studied under static and flow conditions. **Applied Clay Science**, v. 32, p. 179-189, 2006.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos**. São Paulo: Oficinas de Textos, 2002. p.4-105.

PONEC, V. **Adsorption on solids**. Cleveland: CRC, 1974. p. 566-580.

PYNE – THE BIOMASS PYROLYSIS NETWORK. Reactors. Disponível em: [http://www.pyne.co.uk/?\\_id=69](http://www.pyne.co.uk/?_id=69)>. Acesso em 25 mar. 2006.

PYROVAC TECHNOLOGIES INC. Roy, C.; Blanchette, D.; De Caumia, B. **Horizontal moving and stirred bed reactor**. US 6042696. 28 de março, 2000.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington: Organização dos Estados Americanos, 1979. p. 53-97.

RAJESHWARISIVARAJ; SIVAKUMAR, S.; SENTHILKUMAR, P.; SUBBURAM, V. Carbon from Cassava peel, an agricultural waste, as an adsorbent in the removal of dyes and metal ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 80, p. 233-235, 2001.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES, M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139-1143, 2009.

RANGANATHAN, K. Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves. **Bioresource Technology**, v. 73, p. 99-103, 2000.

RIVERA-UTRILLA, J.; BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; MORENO-CASTILLA, C. Bioadsorption of Pd(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. **Carbon**, v. 41, p. 323-330, 2003.

ROCHA W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mineral, Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais.



RODRIGUES, F. R.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLES, M.T. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n.1, p. 15-23, 1995.

ROSAS, J. M.; BEDIA, J.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid. **Fuel**, v. 88, p. 19-26, 2009.

ROY, C., Vacuum pyrolysis of automobile shredder residue. **Energy Biomass Wastes**, v. 16, p. 827-840, 1993.

ROY, C.; CHAALA, A.; DARMSTADT, H. The vacuum pyrolysis of used tyres. End-uses for the oil and carbon black products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.51, p. 201-221,1999.

RTI RESOURCE TRANSFORMS INTERNATIONAL Ltd. Piskorz, J.; Majerski, P.; Radlein, D. **Energy efficient liquefaction of biomaterials by thermolysis**. US 5853548. 29 de dezembro, 1998.

SALES, F. A. F.; DUARTE, U. Avaliação da eficiência de barreira reativa instalada em escala piloto para degradação abiótica de solventes organoclorados. **Águas Subterrâneas**, v. 19, n.1, p. 95-108, 2005.

SANTANA, C. M.; ASSUMPÇÃO, M. V. Pirólise de madeira: matérias-primas, produtos e aplicações. Porto Alegre,1980, 55p.

SASAKI, K.; BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; GOULD, W. D. Immobilization of Se (VI) in mine drainage by permeable reactive barriers: column performance. **Applied Geochemistry**, v. 23, p. 1012- 1022, 2008.

SCOTT, D. S.; MAJERSKI, P.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. A second look at fast pyrolysis of biomass-the RTI process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, p. 23-37, 1999.

SCOTT, D. Pyrolysis of biomass to produce maximum liquid yields. WO8800935, 2 de novembro, 1988.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. p. 75-101.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. **Indústrias de Processos Químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. p. 111-113.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. Ecotoxicologia do cromo e seus compostos. Salvador: CRA, 2001. 100 p. (Cadernos de Referência Ambiental, 5). ISBN 85-88595-03-6.

SILVA, J. ***Pinus elliottii*: Tecnologia de pirólise e resinagem – Algumas identificações no alcatrão vegetal**. 1993. Dissertação (Mestrado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

\_\_\_\_\_. *Pinus elliottii* – Tecnologia de pirólise. **Scientia**, v. 6, n.1, p. 31-54, jun. 1995.

\_\_\_\_\_. Desenvolvimento da tecnologia de pirólise ultra-rápida no aproveitamento de resíduos como fonte de insumos para a indústria química. **Projeto de pesquisa**. São Leopoldo: UNISINOS, 2000.

\_\_\_\_\_. Aproveitamento de resíduo agrícola na obtenção de carvão ativado por processo pirolítico – Avaliação do desempenho em aplicações ambientais. **Projeto de pesquisa**. São Leopoldo: UNISINOS, 2003.

SILVA, J; VASILICH, E. V.. Pirólise uma alternativa na conversão de resíduos sólidos. **Scientia**, v. 9, n.2, p. 53-67, 1998.

\_\_\_\_\_. Carvão ativo resultante de pirólise de casca de arroz: aplicação na remoção de coloração em soluções aquosas. In: IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, mai. 2004, Porto Alegre. **Anais...**Porto Alegre. 1CD-ROM.

SKRIFVARS, B.; YRJAS, P.; KINNI, J.; SIEFEN, P.; HUPA, M. The Fouling Behavior of Rice Husk Ash in Fluidized-Bed Combustion. 1. Fuel Characteristics. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 1503-1511, 2005.

SNAPE, I.; MORRIS, C. E.; COLE, C. M.. The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica. **Cold Regions Science and Technology**, v. 32, p. 157-174, 2001.

SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. 2001. Dissertação (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

SPINOSA, L.; VESILIND, P. A. **Sludge into biosolids: processing, disposal and utilization**. Cornwall, UK: IWA, 2001. p. 116.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

STOECKLI, F.; GUILLOT, A.; SLASLI, A. M.; HUGI-CLEARY, D. The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons. **Carbon**, v. 40, p. 383-388, 2002.

STEVEN, G. *et al.* **Process for pyrolysing carbonaceous feedstocks**. WO9943768, 9 de fevereiro, 1999.

SU, W.; ZHOU, L.; ZHOU, Y. Preparation of microporous activated carbon from coconut shells without activating agents. **Carbon**, v. 41, p. 861-863, 2003.

SUTHERSAN, S. **Remediation Engineering Design Concepts**. London: Lewis Publishers, 1997. 362p.

TAZIOLI, A.; FRATALOCCHI, E.; PASQUALINI, E. Reactive barriers for remediation of polluted soils: A case study. In: ENVIRONMENTAL GEOTECHNICS 4<sup>th</sup> ICEG, 2002, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Balkema Publishers, v.2, 2002. p. 673-678.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Metcalf & Eddy. **Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse**. 4. ed. Boston, McGraw-Hill, Inc. 2003. 1819 p.

TOLES, C. A.; MARSHALL, W. E.; JOHNS, M. M.; WARTELLE, L. H.; McALOON, A. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 87-92, 2000.

UNISINOS (São Leopoldo, RS). Janice da Silva. **Reator contínuo para pirólise ultrarrápida de biomassa**. BR n. PI 0204067-0, 04 out. 2002.

VALÊNCIA C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

VIAMAJALA, S.; SMITH, W. A.; SANI, R. K.; APEL, W. A.; PETERSEN, J. N.; NEAL, A. L.; ROBERTO, F. F.; NEWBY, D. T.; PEYTON, B. M. Isolation and characterization of Cr(VI) reducing *Cellulomonas* spp. From subsurface soils: Implications for long-term chromate reduction. **Bioresource Technology**. 2006. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/apsusc>. Acesso em: 09 set. 2006.

VILAR, R. B. C. **Desenvolvimento de sílicas organofuncionalizadas para pré-concentração de cátions metálicos em meio aquoso e etanólico**. 2007. Dissertação (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

VTT- FORTUM- VAPO OY. Energy production, pyrolysis. Disponível em <<http://www2.vtt.fi/pro/pro2/pyrolysis.htm>> . Acesso em 19 de agosto, 2003.

WANG, S.; ZHU, Z. H.; COOMES, A.; HAGHSERESHT, F.; LU, G. Q. The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and adsorption of methylene blue from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, p.440-446, 2005.

WANTANAPHONG, J. MOONEY, S. J.; BAILEY, E. H. Natural and waste materials as metal sorbents in permeable reactive barriers. **Environ. Chem. Lett.**, v. 3, p. 19-23, 2005.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. **Energy**, v. 25, p. 493-513, 2000.

WILLIAMS, P. T.; REED, A. R. Development of activated carbon pore structure via physical and chemical activation of biomass fibre waste. **Biomass & Bioenergy**, v. 30, p. 144-152, 2006.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. **Carbon**, v. 38, p. 1943-1945, 2000.

YOUSEFI A. A.; AIT-KADI, A.; ROY, C. Effect of used-tires-derived pyrolytic oil residue on the properties of polymer-modified asphalts. **Fuel**, v. 79, p. 975-986. 2000.