

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGEM

ADSORÇÃO EM FLOCOS DE MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS E
USO EM REATOR DE LEITO EXPANDIDO/FLUIDIZADO

Alexandre Hahn Englert

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –
PPGEM

ADSORÇÃO EM FLOCOS DE MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS E
USO EM REATOR DE LEITO EXPANDIDO/FLUIDIZADO

Alexandre Hahn Englert

Engenheiro Químico

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2004

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Rubio

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes – UFRGS - DEMAT

Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann - ULBRA

Profa. Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli - UFMG

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Aos meus pais,

Tomás Antônio Englert e Valderez Hahn Englert

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que colaboraram, de uma forma ou de outra, no estímulo, compreensão, auxílio e orientação para a realização deste trabalho.

- Ao Professor Jorge Rubio, pela orientação, dedicação, paciência e apoio técnico. Sou muito grato por ter sido seu mestrando, principalmente devido a todo o aprendizado, amadurecimento, crescimento pessoal e profissional que tem me proporcionado.
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela excelente “segunda casa” oferecida e sua singular qualidade de recursos humanos e técnicos, ao PPGEM e ao DEMIN.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.
- À Professora Gelsa E. Englert, pelo auxílio na obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra de zeólita natural.
- À Eng. Solange G. Amaral, pelas análises de área superficial e porosidade (adsorção com nitrogênio) das amostras dos materiais adsorventes.
- Aos colegas, professores e pesquisadores do Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM-UFRGS), pelas sugestões, contribuições técnicas e excelente ambiente de trabalho.
- A todos os bolsistas técnicos e de iniciação científica do LTM, em especial a Carlos E. Costa e Sidinei A. Gobbi pela extrema dedicação, auxílio na parte experimental e valiosas críticas e sugestões.
- A meus familiares e amigos, por todo o apoio e companhia nesta etapa importante da minha vida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Adsorção/troca iônica: fundamentos	3
2.2 Materiais adsorventes	7
2.2.1 Carvão ativado	7
2.2.2 Zeólita natural.....	9
2.2.3 Preparo e caracterização de materiais adsorventes	10
2.2.3.1 Distribuição granulométrica	11
2.2.3.2 Área superficial.....	12
2.2.3.3 Potencial zeta	12
2.2.3.4 Capacidade de troca catiônica	13
2.2.3.5 Umidade.....	14
2.2.3.6 Análise Microscópica	15
2.2.3.7 Massa específica	15
2.3 Adsorção de poluentes	16
2.3.1 Fenol.....	16
2.3.1.1 Adsorção de fenol em carvão ativado.....	16
2.3.1.2 Adsorção de fenol em zeólita natural	17

2.3.2	Nitrogênio amoniacal.....	18
2.3.2.1	Adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural.....	19
2.3.2.2	Adsorção de nitrogênio amoniacal em carvão ativado	22
2.3.3	Adsorção de poluentes em misturas de materiais adsorventes	23
2.4	Reatores utilizados em processos de adsorção	24
2.4.1	Reator em batelada	24
2.4.2	Reator de leito fixo	24
2.4.3	Reator de leito expandido/fluidizado	25
2.5	Floculação de materiais adsorventes pulverizados	29
3	EXPERIMENTAL.....	31
3.1	Materiais e reagentes	31
3.2	Metodologia	33
3.2.1	Análises.....	33
3.2.2	Preparo e caracterização	34
3.2.2.1	Distribuição granulométrica	34
3.2.2.2	Área superficial.....	34
3.2.2.3	Potencial zeta	35
3.2.2.4	Massa específica	35
3.2.2.5	Análise microscópica	36
3.2.2.6	Capacidade de troca catiônica	36
3.2.2.7	Umidade.....	37
3.2.3	Estudos de adsorção de poluentes em materiais adsorventes pulverizados (ensaios em batelada: frascos agitados).....	37
3.2.4	Estudos de floculação	39

3.2.5	Estudos de adsorção de poluentes em flocos de materiais adsorventes pulverizados (ensaios em batelada: frascos agitados)	40
3.2.6	Estudos de adsorção de poluentes em reator de leito expandido/fluidizado de flocos adsorventes.....	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Preparo e caracterização	45
4.1.1	Distribuição granulométrica	45
4.1.2	Área superficial.....	47
4.1.3	Potencial zeta	49
4.1.4	Massa específica	51
4.1.5	Análise microscópica	52
4.1.6	Capacidade de troca catiônica	53
4.1.7	Umidade.....	54
4.2	Estudos de adsorção de poluentes em materiais adsorventes pulverizados (ensaios em batelada: frascos agitados)	55
4.3	Estudos de floculação	64
4.4	Estudos de adsorção de poluentes em flocos de materiais adsorventes pulverizados (ensaios em batelada: frascos agitados).....	72
4.5	Estudos de adsorção de poluentes em reator de leito expandido/fluidizado de flocos adsorventes	82
4.6	Considerações econômicas e ambientais	91
5	CONCLUSÕES	96
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
	ANEXO	104

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de espécies químicas para um sistema aquoso de nitrogênio amoniacal. .21	.21
Figura 2 Fenômeno de fluidização de um leito de partículas sólidas (Adaptado de Kunii e Levenspiel, 1969, p.1).	26
Figura 3. Reator de leito expandido/fluidizado.	41
Figura 4. Sistema experimental para estudos com reator de leito expandido/fluidizado.	42
Figura 5. Distribuição granulométrica de amostra de zeólita natural – Análise CILAS®	45
Figura 6. Distribuição granulométrica de amostra de zeólita natural – Análise via peneiramento a úmido.....	45
Figura 7. Distribuição granulométrica de amostra de carvão ativado – Análise CILAS®	46
Figura 8. Distribuição granulométrica das amostras de carvão ativado e zeólita natural – Análise CILAS®	47
Figura 9. Isoterma de adsorção de azul de metileno em zeólita natural. C_0 : 100 mg.L ⁻¹ ; T: 22°C; t_{cont} : 24 h. Erro exp.: $\pm 1,1$ mg.L ⁻¹ ($\pm 0,4$ mg.g ⁻¹).....	48
Figura 10. Potencial zeta das partículas de zeólita natural e saturada com íon amônio em função do pH. Erro exp. (natural): $\pm 4,3$ mV; Erro exp. (saturada): $\pm 1,7$ mV.	49
Figura 11. Potencial zeta das partículas de carvão ativado em função do pH. Erro exp.: $\pm 4,8$ mV.	50
Figura 12. Potencial zeta das partículas de carvão ativado e zeólita natural/saturada (NH ₄ ⁺) em função do pH.....	51
Figura 13. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para partículas de zeólita natural. O comprimento da barra (escala) equivale a 100 μ m e a magnificação é de 200X.....	52
Figura 14. Imagem (MEV) de um grão de zeólita natural. O comprimento da barra (escala) equivale a 50 μ m e a magnificação é de 562X.	52

Figura 15. Análise química qualitativa (obtida por EDX) para grão de zeólita natural (ver Figura 14).....	53
Figura 16. Cinética de absorção de umidade do ar pela zeólita natural. Erro exp.: ± 10 mg. ..	54
Figura 17. Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural. [ZNP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; T: 25°C ; pH: 6,0; Erro exp.: $\pm 1 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$	56
Figura 18. Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado. [CAP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; T: 21°C . Erro exp.: $\pm 3,2 \text{ mg.L}^{-1}$	57
Figura 19. Isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural. [ZNP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; T: 24°C ; t_{cont} : 120 min; pH: $5,8 \pm 0,2$; Erro exp.: $\pm 3,0 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($\pm 1,2 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$).....	58
Figura 20. Linearização de isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural – Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZNP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; T: 24°C ; t_{cont} : 120 min; pH: $5,8 \pm 0,2$; Erro exp.: $\pm 3,0 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($\pm 1,2 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$).	58
Figura 21. Isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado. C_0 : 100 e 200 mg.L^{-1} ; T: 21°C ; t_{cont} : 120 min; Erro exp.: $\pm 4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\pm 1,7 \text{ mg.g}^{-1}$).....	59
Figura 22. Linearização de isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado – Modelos de Langmuir e Freundlich. C_0 : 100 e 200 mg.L^{-1} ; T: 21°C ; t_{cont} : 120 min; Erro exp.: $\pm 4,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\pm 1,7 \text{ mg.g}^{-1}$).	60
Figura 23. Cinéticas de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP).....	61
Figura 24. Isotermas de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural (ZNP).....	61
Figura 25. Linha de operação (balanço de massa) para reator em batelada (C_0 : 100 mg.L^{-1} ; m: 0,25 g; V: 0,1 L) e linhas de equilíbrio (modelos de isotermas) obtidas para ambos os processos de adsorção de poluentes nos materiais adsorventes.....	62
Figura 26. Estudos de adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em materiais pulverizados separados e em mistura. [Mistura]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ CAP + $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ ZNP; [CAP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; [ZNP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; T: 25°C ; Erro exp. ($\text{NH}_3\text{-N}$): $\pm 0,7 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($\pm 0,28 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$); Erro exp. (fenol): $\pm 0,9 \text{ mg.L}^{-1}$ ($\pm 0,3 \text{ mg.g}^{-1}$)	64

- Figura 27. Flocculação de zeólita natural – Escolha do tipo de flocculante. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [ZNP]: 2,5 g.L^{-1} ; Turbidez inicial: 265 ± 21 NTU; T: 22°C; Erro exp.: $\pm 2,6$ NTU.....65
- Figura 28. Flocculação de zeólita natural – Teste de Jarros. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [ZNP]: 2,5 g.L^{-1} ; Turbidez inicial: 317 ± 38 NTU; T: 22°C; Erro exp.: $\pm 3,3$ NTU.66
- Figura 29. Velocidade de sedimentação de flocos de zeólita natural. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [ZNP]: 2,5 g.L^{-1} ; T: 22°C; Erro exp.: $\pm 0,26$ cm.s^{-1} 66
- Figura 30. Flocculação de carvão ativado – Teste de Jarros. C_0 : 100 mg.L^{-1} ; [CAP]: 2,5 g.L^{-1} ; Turbidez inicial: 8; T: 24°C; Erro exp.: $\pm 0,32$ NTU.67
- Figura 31. Velocidade de sedimentação de flocos de carvão ativado. C_0 : 100 mg.L^{-1} ; [CAP]: 2,5 g.L^{-1} ; T: 24°C; Erro exp.: $\pm 0,14$ cm.s^{-1} 68
- Figura 32. Flocculação de mistura de partículas de carvão ativado e zeólita natural – Teste de Jarros. C_0 (fenol): 100 mg.L^{-1} ; C_0 ($\text{NH}_3\text{-N}$): 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [Mistura]: 5 g.L^{-1} (50% de cada material); Turbidez inicial: 202 ± 19 ; T: 24°C; Erro exp.: $\pm 1,7$ NTU.69
- Figura 33. Velocidade de sedimentação de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural. C_0 (fenol): 100 mg.L^{-1} ; C_0 ($\text{NH}_3\text{-N}$): 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [Mistura]: 5 g.L^{-1} (50% cada); T: 24°C; Erro exp.: $\pm 0,04$ cm.s^{-1} 69
- Figura 34. Flocculação de partículas de carvão ativado, zeólita natural e da mistura de ambos – Teste de Jarros.70
- Figura 35. Flocculação de partículas de carvão ativado, zeólita natural e da mistura de ambos – Velocidade de sedimentação dos flocos.71
- Figura 36. Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado flocculado. [CAPF]: 2,5 g.L^{-1} ; FLONEX 9045: 10 mg.L^{-1} ; T: 24°C. Erro exp.: $\pm 2,1$ mg.L^{-1}72
- Figura 37. Isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado flocculado. [CAPF]: 2,5 g.L^{-1} ; FLONEX 9045: 10 mg.L^{-1} ; T: 24°C; t_{cont} : 120 min; Erro exp.: $\pm 15,5$ mg.L^{-1} ($\pm 6,2$ mg.g^{-1}).....73
- Figura 38. Linearização de isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado flocculado – Modelos de Langmuir e Freundlich. [CAPF]: 2,5 g.L^{-1} ; FLONEX 9045: 10 mg.L^{-1} ; T: 24°C; t_{cont} : 120 min; Erro exp.: $\pm 15,5$ mg.L^{-1} ($\pm 6,2$ mg.g^{-1}).....73

Figura 39. Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floculado (CAPF).....	74
Figura 40. Isotermas de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floculado (CAPF).....	75
Figura 41. Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada. [ZNPF]: 2,5 g.L ⁻¹ ; FLONEX 9045: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 23°C. Erro exp.: ± 0,9 mg NH ₃ -N.L ⁻¹	76
Figura 42. Isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada. [ZNPF]: 2,5 g.L ⁻¹ ; FLONEX 9045: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 24°C; t _{cont} : 120 min; Erro exp.: ± 1,2 mg.L ⁻¹ (± 0,5 mg.g ⁻¹).	77
Figura 43. Linearização de isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada – Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZNPF]: 2,5 g.L ⁻¹ ; FLONEX 9045: 10 mg.L ⁻¹ ; T: 24°C; t _{cont} : 120 min; Erro exp.: ± 1,2 mg.L ⁻¹ (± 0,5 mg.g ⁻¹).....	77
Figura 44. Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF).	78
Figura 45. Isotermas de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF).....	78
Figura 46. Estudo de adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em materiais pulverizados floculados isolados e em mistura. [Mistura]: 2,5 g.L ⁻¹ CAP + 2,5 g.L ⁻¹ ZNP; [CAP]: 2,5 g.L ⁻¹ ; [ZNP]: 2,5 g.L ⁻¹ ; FLONEX 9045: 25 mg.L ⁻¹ ; T: 24°C; Erro exp. (NH ₃ -N): ± 2,4 mg NH ₃ -N.L ⁻¹ (± 1 mg NH ₃ -N.g ⁻¹); Erro exp. (fenol): ± 1,6 mg.L ⁻¹ (± 0,6 mg.g ⁻¹).....	81
Figura 47. Curvas de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal em leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural. m: 200 g; C _i : 104 ± 4 mg NH ₃ -N.L ⁻¹ ; T: 25°C; FLONEX 9045: 4 mg.g ⁻¹ ; Erro exp. (5 L.min ⁻¹): ± 4,7 mg NH ₃ -N.L ⁻¹ (± 0,0452 – C/C _i); Erro exp. (1,2 L.min ⁻¹): ± 4,1 mg NH ₃ -N.L ⁻¹ (± 0,039 – C/C _i).....	82
Figura 48. Caminho preferencial (<i>bypass</i>) e zonas mortas – Leito fixo de flocos de zeólita natural. m: 200 g; FLONEX 9045: 4 mg.g ⁻¹ ; Q: 1,2 L.min ⁻¹	83

- Figura 49. Leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural. m: 200 g; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Q: 5 L.min^{-1}83
- Figura 50. Estudo de regeneração do leito de zeólita natural floculada saturada - Curvas de ruptura e eluição. m: 200 g; C_i (Adsorção): $105 \pm 3 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Q (Adsorção): 5 L.min^{-1} ; C_i (Regeneração): $1230 \text{ mg Na}^+\text{.L}^{-1}$; Q (Regeneração): $2,5 \text{ Lmin}^{-1}$; T: 26°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp. (Adsorção 1): $\pm 5,4 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Erro exp. (Regeneração): $\pm 8,5 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Erro exp. (Adsorção 2): $\pm 2,0 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$84
- Figura 51. Estudo de regeneração do leito de zeólita floculada saturada – Altura do leito. m: 200 g; Q (Adsorção): 5 L.min^{-1} ; Q (Regeneração): $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T: 26°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp. (Adsorção 1): $\pm 2,7 \text{ cm}$; Erro exp. (Regeneração): $\pm 5,0 \text{ cm}$; Erro exp. (Adsorção 2): $\pm 3,0 \text{ cm}$84
- Figura 52. Curvas de ruptura da adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado virgem e regenerado. C_i : $100 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$; Q: $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T: 27°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp.: $\pm 5,6 \text{ mg.L}^{-1} (0,056 - C/C_i)$86
- Figura 53. Adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado virgem e regenerado - Altura do leito. C_i : $100 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$; Q: $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T: 27°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp. (virgem): $\pm 3 \text{ cm}$; Erro exp. (regenerado): $\pm 15 \text{ cm}$86
- Figura 54. Curvas de ruptura da adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural. m (CAP): 100 g; m (ZNP): 100 g; C_i (fenol): $99 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$; C_i ($\text{NH}_3\text{-N}$): $103 \pm 1 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Q: 5 L.min^{-1} ; T: 26°C ; FLONEX 9045: 5 mg.g^{-1} ; Erro exp. (fenol): $\pm 9,51 \text{ mg.L}^{-1} (0,1 - C/C_i)$; Erro exp. ($\text{NH}_3\text{-N}$): $\pm 4,05 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1} (0,04 - C/C_i)$88
- Figura 55. Curvas de ruptura da adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural. m (CAP): 20 g; m (ZNP): 180 g; C_i (fenol): $100 \pm 3 \text{ mg.L}^{-1}$; C_i ($\text{NH}_3\text{-N}$): $108 \pm 3 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Vazão: 5 L.min^{-1} ; T: 28°C ; FLONEX 9045: 5 mg.g^{-1} ; Erro exp. (fenol): $\pm 3,27 \text{ mg.L}^{-1} (0,03 - C/C_i)$; Erro exp. ($\text{NH}_3\text{-N}$): $\pm 2,72 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1} (0,03 - C/C_i)$89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações ambientais de zeólitas naturais.....	9
Tabela 2. Características do carvão ativado pulverizado.....	31
Tabela 3. Características da zeólita natural Minera Formas [®] (dados fornecidos pelo fabricante).....	32
Tabela 4. Composição química de zeólita natural Minera Formas [®] (dados fornecidos pelo fabricante).....	33
Tabela 5. Influência do pH na adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural. C ₀ : 100 mg NH ₃ -N.L ⁻¹ ; t _{cont} : 120 min; [ZNP]: 2,5 g.L ⁻¹ ; T: 22°C; Erro exp.: ± 1 mg NH ₃ -N.L ⁻¹ (± 0,4 mg NH ₃ -N.g ⁻¹).....	55
Tabela 6. Adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural (ZNP) – Estudos em batelada.....	63
Tabela 7. Floculação de partículas de carvão ativado, zeólita natural e da mistura de ambos. 71	71
Tabela 8. Adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado floculado (CAPF) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada (ZNPF) – Estudos em batelada.	79
Tabela 9. Resumo - Adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floculado (CAPF) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF) – Estudos em batelada.	80
Tabela 10. Resumo - Estudos de adsorção de poluentes em reator de leito expandido/fluidizado de flocos adsorventes.....	91
Tabela 11. Adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural – Considerações econômicas.....	92
Tabela 12. Adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado – Considerações econômicas.	93
Tabela 13. Adsorção de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos mistos de carvão ativado (10%) e zeólita natural (90%) – Considerações econômicas.	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

\leftrightarrow	reação química de equilíbrio (sentidos direto e inverso)
®	marca registrada
[]	concentração
1/n	parâmetro de intensidade do modelo de Freundlich, -
aq	aquoso(a)
BET	modelo de isoterma de Brunauer, Emmet e Teller
C	concentração de adsorvato na corrente de saída do reator de leito expandido/fluidizado, mg.L^{-1}
C_0	concentração inicial de adsorvato (ensaios em batelada), mg.L^{-1}
CAP	carvão ativado pulverizado
CAPF	carvão ativado pulverizado floculado
C_{eq}	concentração de adsorvato no equilíbrio, mg.L^{-1}
C_f	concentração final de adsorvato (ensaios em batelada), mg.L^{-1}
C_i	concentração de adsorvato na corrente de entrada (alimentação) do reator de leito expandido/fluidizado, mg.L^{-1}
CTC	capacidade de troca catiônica, meq.g^{-1}
d	diâmetro ou tamanho de poros, nm
EBA	<i>expanded-bed adsorption</i> (adsorção em leito expandido)
EDX	<i>Energy Dispersion X-Ray</i>
eq	equivalente-grama
Eq.	equação
Erro exp.	erro experimental (\pm 1,5 vezes o desvio-padrão entre as médias – análise estatística de variância/ fator único)
f	função
G	gradiente de velocidade, s^{-1}
h	hora(s)
K	constante de equilíbrio do modelo de Langmuir, L.mg^{-1}
k'	constante cinética global de reação, min^{-1}
K_b	constante de equilíbrio ácido-base

K_F	fator de capacidade do modelo de Freundlich, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$
K_w	produto iônico da água (10^{-14})
m	massa de material adsorvente, g
M	massa total de poluente adsorvido até o ponto de exaustão do leito, mg
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
min	minutos
$\text{NH}_3\text{-N}$	nitrogênio amoniacal
Q	vazão volumétrica, $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
q	quantidade de material adsorvido (adsorvato) por unidade de massa de material adsorvente, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
q_{max}	capacidade máxima de adsorção em altas concentrações de equilíbrio (formação de monocamada de adsorvato) – modelo de Langmuir, $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
rpm	rotações por minuto
RRPO	reação reversível de primeira ordem
SMZ	<i>surfactant-modified zeolites</i> (zeólitas modificadas com surfactantes)
t	tempo, min
T	temperatura, °C
t_{cont}	tempo de contato
V	volume, L
v_{cf}	velocidade de completa fluidização, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
v_{if}	velocidade de início de fluidização, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
v_{mf}	velocidade mínima de fluidização, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
ZNP	zeólita natural pulverizada
ZNPF	zeólita natural pulverizada floculada
ZTM	zona de transferência de massa

RESUMO

O presente trabalho descreve estudos relativos à validação e aperfeiçoamento de uma nova técnica de adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados e seu uso em reator de leito expandido/fluidizado. A técnica consiste na utilização de polímeros aquo-solúveis para a floculação de suspensões aquosas de materiais adsorventes pulverizados, baseando-se no baixo custo dos mesmos e no fato de que a capacidade de adsorção dos flocos resultantes não é afetada significativamente pelo polímero floculante. O uso da técnica em reator de leito expandido/fluidizado possibilita ainda a vantagem de união dos processos de adsorção e separação sólido-líquido em uma única etapa. Os estudos foram realizados a partir da floculação de carvão ativado e zeólita natural pulverizados, separados e em mistura, para a adsorção de fenol e nitrogênio amoniacal (separados e misturados). Foi realizada uma adequada caracterização dos materiais particulados, incluindo a determinação de distribuição granulométrica, área superficial específica, potencial zeta, dentre outros. Estudos em escala de bancada foram realizados com ambos os poluentes e materiais adsorventes a fim de obter parâmetros de processo (capacidade de adsorção, cinética e concentração de floculante). Estudos em escala semipiloto com um reator de leito expandido/fluidizado de geometria cilíndrico-cônica foram realizados para estudar a adsorção dos poluentes em leito de flocos dos materiais adsorventes (separados e misturados), assim como a regeneração/reciclo do mesmo. A caracterização dos materiais apresentou propriedades semelhantes para ambos (distribuição granulométrica, potencial zeta) e outras distintas para cada um deles (massa específica, área superficial específica). A capacidade de troca catiônica da zeólita natural foi determinada em $1,02 \text{ meq NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (após homoionização com NaCl). Este material, proveniente do Chile, mostrou um significativo potencial de aplicação como adsorvente de corantes (como o azul de metileno) e, principalmente, de nitrogênio amoniacal. O floculante utilizado na geração dos flocos adsorventes, separados e misturados, foi do tipo poliacrilamida catiônica e sua concentração ótima foi de 4 e 5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos nos estudos em escala de bancada (batelada) mostraram elevada cinética (valor médio de $0,3 \text{ min}^{-1}$) e alta capacidade (valor médio de $13,4 \text{ mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{g}^{-1}$) em pH neutro (aproximadamente 6) para a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada e floculada. No caso da adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado e floculado, foram obtidas uma alta cinética (valor médio de $0,8 \text{ min}^{-1}$) e elevada capacidade ($156 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Os dados cinéticos e de equilíbrio foram adequadamente descritos por um modelo cinético para reações reversíveis de primeira ordem e pelas isotermas de Langmuir e

Freundlich, respectivamente. Tanto a cinética quanto a capacidade de adsorção não mostraram-se afetadas de forma significativa pelo uso do polímero floculante, sendo observada uma ausência de sinergismo na adsorção dos poluentes devido à mistura dos dois materiais adsorventes, tanto pulverizados quanto floculados. Os resultados obtidos nos estudos em escala semipiloto validaram a utilização de flocos de zeólita natural e carvão ativado pulverizados (não-misturados) em reator de leito expandido/fluidizado na adsorção de nitrogênio amoniacal ($11 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$) e fenol (132 mg.g^{-1}), respectivamente, dentro das condições experimentais estabelecidas (taxas de aplicação de 38 e 19 m.h^{-1} , respectivamente). A regeneração/reciclo do leito saturado de flocos mostrou-se viável para o caso da adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural, sendo insatisfatória para o leito de carvão ativado saturado em fenol. O uso de leitos mistos mostrou-se eficaz e com vantagens tais como a adsorção de múltiplos poluentes em uma única etapa e a possibilidade de aumento da taxa de aplicação no uso de materiais adsorventes menos densos (carvão ativado) misturados com materiais adsorventes de maior massa específica (zeólita natural). Uma pré-avaliação dos custos operacionais envolvidos na técnica para uso em reator de leito expandido/fluidizado foi realizada, sendo estimados entre $0,32$ e $1,48 \text{ US}\$.m^{-3}$ (volume de solução sintética de poluente tratada até o ponto de exaustão do leito). Finalmente, são discutidas as potencialidades, vantagens/desvantagens e a viabilidade da nova técnica como processo físico-químico alternativo de adsorção em materiais adsorventes pulverizados.

ABSTRACT

The present work describes validation and improvement studies of a new technique of adsorption in adsorbent flocs and its use in an expanded/fluidised bed reactor. The technique is based on the use of water-soluble polymers for the flocculation of aqueous suspensions of powdered adsorbent materials, profiting from their low cost and the fact that adsorption capacity of the resulting flocs is not significantly affected by the flocculant. The complete system, conducted in an expanded/fluidised bed reactor, takes advantage of the use, in one single stage, of adsorption and solid-liquid separation. Studies were performed using flocculated powdered activated carbon and natural zeolite, alone and in mixtures, for the adsorption of phenol and ammoniacal nitrogen. A full characterization of the adsorbents was carried out, including measurement of parameters such as particle size distribution, specific surface area, zeta potential, among others. Batch studies were conducted with both pollutants and adsorbents to evaluate process parameters, namely adsorption capacity, kinetics and flocculant concentration. Semi pilot-scale studies with an expanded/fluidised bed reactor (cylindrical-conical geometry) were performed to study pollutants adsorption in adsorbent flocs beds (pure and mixed), as well as the regeneration/recycle of the exhausted adsorbents. Characterization studies showed similar properties for both materials (particle size distribution, zeta potential) but also differences in properties such as specific gravity and specific surface area. Cation-exchange capacity of the natural zeolite was determined as 1.02 meq $\text{NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ (after homoionisation with NaCl). This material, an important and abundant Chilean resource, showed a significant potential as an adsorbent of dyes (such as methylene blue) and particularly of ammoniacal nitrogen. The selected flocculant for the adsorbent flocs generation, alone and mixed, was a cationic polyacrylamide and its optimal concentration was of 4 and 5 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Results obtained in batch studies showed high kinetics (medium value of 0.3 min^{-1}) and capacity (medium value of $13.4 \text{ mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{g}^{-1}$) at neutral pH (approximately 6) for the adsorption of ammoniacal nitrogen with powdered and flocculated natural zeolite. For the adsorption of phenol with powdered and flocculated activated carbon, high capacity ($156 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) and kinetics (medium value of 0.8 min^{-1}) were found. Kinetic and equilibrium data were properly described by a first-order reversible reaction kinetic model and Langmuir / Freundlich isotherms, respectively. Both kinetics and adsorption capacity were not significantly affected by the flocculant and a synergism in pollutants adsorption by the mixture of adsorbent materials was not found. Results obtained from semi pilot-scale studies proved the high adsorption efficiency of powdered natural zeolite and activated carbon

flocs in the uptake of ammoniacal nitrogen ($11 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$) and phenol (132 mg.g^{-1}), respectively, in expanded/fluidised beds (not mixed) in the experimental conditions tested (loading rates of 38 and 19 m.h^{-1} , respectively). Regeneration/recycle of the pollutant-saturated beds was possible for the ammoniacal nitrogen/natural zeolite adsorption case and not successful for the phenol-bearing activated carbon flocs bed. The use of mixed beds was efficient, showing advantages such as multiple-pollutants adsorption in one single stage and the possibility of loading rate increases in the use of lighter materials (activated carbon) together with heavier ones (zeolite). A pre-evaluation of the operation costs for the technique in expanded/fluidised bed reactor applications yielded values between 0.32 and $1.48 \text{ US}\$. \text{m}^{-3}$ (treated pollutant synthetic solution volume before bed exhaustion). Finally, the feasibility, potential, advantages and disadvantages of the new technique as an alternative physicochemical adsorption process for powdered adsorbent materials are discussed.

1 INTRODUÇÃO

Materiais adsorventes pulverizados apresentam características de adsorção (capacidade e cinética) iguais ou superiores aos respectivos materiais granulares. No entanto, seu uso na adsorção de solutos presentes em soluções aquosas, comumente dado em reatores do tipo batelada e de mistura completa (fluxo contínuo), é muitas vezes restrito devido a dificuldades operacionais (baixa eficiência, necessidade de etapa adicional de separação sólido-líquido, etc.) (Serpa, 2000). Estas limitações e outros problemas relativos ao manuseio e transporte de materiais pulverizados resultam na redução da aplicação dos mesmos e de seus preços no mercado. Com a finalidade de superar tais dificuldades e ampliar a utilização destes materiais em processos de adsorção, uma nova técnica de adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados encontra-se atualmente em fase de desenvolvimento (Serpa, 2000; De León, 2002; Maes *et al.*, 2003; Serpa *et al.*, 2004).

A nova técnica consiste no uso de polímeros aquo-solúveis para a floculação de suspensões aquosas de materiais adsorventes pulverizados, baseando-se no fato de que a capacidade de adsorção dos flocos resultantes não é afetada significativamente pelo uso do polímero floculante, devido à desprezível área ocupada pelo mesmo na superfície externa do material pulverizado (Serpa, 2000). Além disto, como os materiais pulverizados são geralmente mais baratos do que os respectivos materiais granulares, a técnica apresenta ainda a vantagem de um baixo custo operacional. A sua utilização em reatores de leito expandido/fluidizado possibilita ainda a união dos processos de adsorção e separação sólido-líquido em uma única etapa (Serpa, 2000).

Um adequado planejamento de aplicação da técnica em reatores de leito expandido/fluidizado requer o conhecimento prévio de dados experimentais em escala de bancada, tais como a capacidade de adsorção, a cinética do processo e a quantidade ótima de polímero floculante necessária à floculação dos materiais pulverizados. Ainda, além de verificar a eficiência desta nova técnica na adsorção de solutos de soluções aquosas, torna-se necessário também estudar a viabilidade de regeneração e reciclo dos leitos de flocos de materiais adsorventes utilizados, para que uma melhor avaliação (técnica, econômica e ambiental) da técnica possa ser efetuada.

Carvão ativado e zeólita natural consistem em materiais adsorventes comumente utilizados na remoção de fenol, um dos principais poluentes orgânicos industriais, e de nitrogênio amoniacal, potencial agente poluente e contaminante em sistemas industriais de

água, respectivamente. Estudos de aplicação da nova técnica com estes poluentes e materiais (na forma pulverizada) são de grande importância para o desenvolvimento e verificação da abrangência e viabilidade da mesma. Além disto, o estudo envolvendo a caracterização e a aplicação ambiental de zeólitas naturais provenientes da América Latina possui grande importância para a região e, em especial, para o Brasil (ainda com poucos estudos a respeito).

O objetivo geral deste trabalho consistiu na validação e aperfeiçoamento da nova técnica e do seu uso em reator de leito expandido/fluidizado a partir de estudo da adsorção de fenol e nitrogênio amoniacal (separados e misturados) em flocos de carvão ativado e zeólita natural pulverizados, separados e em mistura, utilizando um reator de leito expandido/fluidizado. Ainda, o estudo visou verificar o potencial de aplicação ambiental da zeólita natural estudada, proveniente do Chile.

Os objetivos específicos foram:

- Preparo e caracterização de materiais adsorventes pulverizados (carvão ativado e zeólita natural);
- Estudos em escala de bancada de adsorção de poluentes (nitrogênio amoniacal e fenol), separados e misturados, em materiais adsorventes pulverizados (zeólita natural e carvão ativado), separados e em mistura;
- Estudos em escala de bancada de floculação de materiais adsorventes pulverizados (zeólita natural e carvão ativado), separados e em mistura;
- Estudos em escala de bancada de adsorção de poluentes (nitrogênio amoniacal e fenol), separados e misturados, em flocos de materiais adsorventes pulverizados (zeólita natural e carvão ativado), separados e em mistura;
- Estudos em escala semipiloto de adsorção de poluentes (nitrogênio amoniacal e fenol), separados e misturados, em materiais adsorventes pulverizados floculados (zeólita natural e carvão ativado), separados e em mistura, utilizando reator de leito expandido/fluidizado;
- Estudos em escala semipiloto de regeneração e reciclo dos leitos saturados de flocos de materiais adsorventes pulverizados;
- Pré-avaliação dos custos operacionais envolvidos e avaliação do potencial da técnica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tanto o fenol quanto o nitrogênio amoniacoal serão referidos genericamente no presente trabalho como substâncias poluentes, e o mecanismo de remoção destes compostos de soluções aquosas, seja por adsorção ou troca iônica, como adsorção. De forma similar, os materiais particulados (carvão ativado e zeólita natural) serão referidos como materiais adsorventes.

2.1 ADSORÇÃO/TROCA IÔNICA: FUNDAMENTOS

Com relação à distinção entre adsorção e troca iônica, algumas interpretações e posicionamentos por parte de certos autores colocam ambos fenômenos como um processo de adsorção, devido principalmente a diversas características em comum e ao tratamento teórico-experimental semelhante efetuado para os mesmos (Perry e Green, 1999; Weber, 1972). No entanto, outros autores dão preferência ao estudo separado dos fenômenos de troca iônica e adsorção (Atkins, 2002; Harland, 1994).

Adsorção é o processo de acumulação em uma interface adequada (reativa) de substâncias que se encontram em solução. Consiste numa operação de transferência de massa na qual o constituinte da fase líquida é transferido para a fase sólida. O “adsorvato” é a substância que está sendo removida da fase líquida na interface e o “adsorvente” é o sólido, líquido ou gás no qual ocorre a acumulação do adsorvato (Metcalf e Eddy, 2003).

A troca iônica é um processo no qual íons mantidos juntos por forças eletrostáticas a grupos funcionais eletricamente carregados na superfície de um sólido são trocados por íons de carga elétrica similar de uma solução na qual o sólido encontra-se imerso. Dentro da perspectiva de que os grupos funcionais carregados, nos quais a troca iônica ocorre, estão localizados na superfície do sólido e como os íons intercambiáveis devem passar por uma transferência de fase de uma solução para a superfície de um sólido, a troca iônica é classificada como um processo de adsorção (Weber, 1972).

As forças envolvidas no fenômeno de adsorção incluem: forças coulômbicas (atração e repulsão elétrica), interações carga pontual e dipolo, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals (ou London), ligação covalente (reação química) e ligação por pontes de hidrogênio. Por ser comumente difícil de diferenciar entre adsorção química e física, o termo

“sorção” é também frequentemente usado para descrever a ligação do adsorvato ao material adsorvente (Metcalf e Eddy, 2003).

A cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre quatro etapas sucessivas: (1) transporte do seio da solução, (2) transporte por difusão através de filme líquido, (3) transporte através dos poros e (4) adsorção. A etapa (1) envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da solução líquida para a camada-limite ou filme fixo de líquido existente ao redor da partícula sólida do adsorvente. A etapa (2) corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através deste filme líquido até a entrada dos poros do adsorvente. A etapa (3) envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente. A adsorção propriamente dita (etapa 4) corresponde à ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (Metcalf e Eddy, 2003). A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

Como o processo global de adsorção ocorre em uma série de etapas, a etapa mais lenta nesta seqüência é identificada como a “etapa limitante” do processo. Em geral, se adsorção física é o principal mecanismo de adsorção, uma das etapas de transporte envolvendo difusão será a etapa limitante, já que a taxa da adsorção física é alta. Quando adsorção química é o principal mecanismo de adsorção, a etapa de adsorção (4) torna-se comumente a etapa limitante (Metcalf e Eddy, 2003).

A quantidade de adsorvato que pode ser removida de uma solução por um material adsorvente depende tanto das características e da concentração do adsorvato quanto da temperatura do meio. As características do adsorvato que são importantes incluem: solubilidade, estrutura molecular, massa molecular, polaridade, dentre outros (Metcalf e Eddy, 2003). A quantidade de material adsorvido por unidade de massa de material adsorvente (q), obtida em reatores do tipo batelada, é calculada de acordo com a Eq. 1, onde C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}), C_f é a concentração final do mesmo (mg.L^{-1}), V é o volume da batelada (L) e m é a massa do material adsorvente (g).

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Geralmente, assim como no processo de troca iônica, a determinação da capacidade de adsorção para diversas concentrações de equilíbrio (C_f em tempo de contato suficientemente longo) é realizada através da obtenção experimental da isoterma de adsorção, sendo comumente descrita pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Estes modelos são dados, respectivamente, pela Eq. 2 e Eq. 3.

$$q = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_f}{(1 + K \cdot C_f)} \quad (2)$$

$$q = K_F \cdot C_f^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

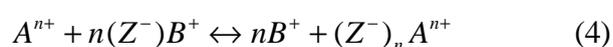
Os parâmetros q_{\max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e K ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) da Eq. 2 (Langmuir) são a capacidade máxima de adsorção em altas concentrações de equilíbrio (formação de monocamada de adsorvato) e uma constante de equilíbrio, respectivamente (Perry e Green, 1999). Os parâmetros K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ (-) da Eq. 3 (Freundlich) são o fator de capacidade e o parâmetro de intensidade de Freundlich, respectivamente (Weber, 1972).

O modelo matemático de Langmuir (Eq. 2) provém de considerações teóricas, dentre as quais a formação de uma monocamada de adsorvato em altas concentrações de equilíbrio, a interação desprezível entre as moléculas de adsorvato e superfície do adsorvente plana e homogênea. O modelo de Freundlich (Eq. 3) é uma equação empírica, válida para adsorventes heterogêneos e em ampla faixa de concentrações. Estas expressões são úteis na avaliação experimental dos estados de equilíbrio para processos de sorção em geral (Perry e Green, 1999).

O processo de troca iônica é amplamente conhecido e utilizado no tratamento de águas e efluentes (Weber, 1972), sendo que suas principais aplicações são: abrandamento (remoção de Ca^{2+} e Mg^{2+}), remoção de metais pesados, sólidos dissolvidos e nitrogênio (Metcalf e Eddy, 2003). Para Mercer *et al.* (1970), a natureza não seletiva das resinas trocadoras convencionais faz com que o seu uso possua um custo econômico proibitivo nas aplicações de remoção de íons específicos. No entanto, este processo consiste em uma tecnologia atrativa especialmente quando minerais de baixo custo podem ser utilizados como materiais trocadores de íons (Demir *et al.*, 2002).

A descrição da distribuição de equilíbrio dos íons envolvidos entre a fase sólida e líquida pode ser feita em termos de uma das expressões convencionais de isotermas de adsorção (Weber, 1972), tais como a isoterma de Langmuir (Eq. 2) e de Freundlich (Eq. 3).

O equilíbrio químico de uma reação de troca iônica entre íons em solução e íons ligados a uma matriz de um material sólido consiste, como regra, em uma reação reversível (Weber, 1972). Uma descrição quantitativa deste equilíbrio pode ser feita de diversas maneiras, sendo que a mais comum consiste em uma analogia com uma reação química (Weber, 1972). Assim, uma reação estequiométrica genérica de troca iônica é dada pela Eq. 4, onde Z representa um grupo funcional aniônico fixo na superfície da matriz sólida (Weber, 1972).



Existem duas características importantes para qualquer reação de troca iônica: a troca equivalente entre íons (equivalência de cargas elétricas) e a preferência relativa de cada material por íons distintos (Weber, 1972). Assim, embora ocorra sempre a troca de n íons de B^+ para cada íon de A^{n+} (Eq. 4), independentemente da natureza do material trocador de íons, tanto o íon B^+ como o A^{n+} poderão ser preferencialmente retidos, sendo que esta preferência será dependente do tipo de material ou de sua natureza química (características de seletividade). A capacidade catiônica de um material é determinada teoricamente pelo número total de grupos funcionais aniônicos (Z^-) por unidade de massa do mesmo.

Os processos cinéticos envolvidos nas reações de troca iônica são muito similares àqueles existentes na adsorção (Weber, 1972), sendo a taxa de reação de troca iônica dependente das seguintes taxas relativas: (1) transporte dos íons presentes no seio da solução até a superfície externa das partículas do material de troca iônica, (2) transporte através de um filme ou camada-limite existente na superfície das partículas, (3) transporte dos íons para dentro das partículas através dos poros até os sítios ativos de troca iônica, (4) processo real de troca iônica. A ordem inversa destas etapas determina a cinética do movimento dos íons intercambiáveis originais do material até o seio da solução líquida. A cinética da troca iônica é geralmente determinada por um entre dois processos de difusão (etapa limitante), o primeiro deles referindo-se ao transporte dos íons através do filme existente ao redor de cada partícula do material sólido (difusão em filme) e o segundo referindo-se ao transporte dos íons através dos poros intraparticulares (difusão nos poros) (Weber, 1972).

A cinética dos processos de adsorção e troca iônica pode ser comumente descrita por um simples modelo matemático para reações químicas reversíveis de primeira ordem – RRPO (Bereket *et al.*, 1997; Panayotova, 2001), dado pela Eq. 5.

$$-\frac{dC_f}{dt} = k' \cdot (C_f - C_{eq}) \quad (5)$$

Os parâmetros k' , t e C_{eq} na Eq. 5 são a constante cinética (min^{-1}), o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente (min) e a concentração de equilíbrio (mg.L^{-1}), respectivamente.

2.2 MATERIAIS ADSORVENTES

2.2.1 CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é um material adsorvente amplamente utilizado tanto no tratamento de águas de abastecimento doméstico e industrial como no tratamento de efluentes em etapas de polimento final (Metcalf e Eddy, 2003; Weber, 1972).

O carvão ativado é preparado através da realização de dois processos consecutivos: carbonização (pirólise) e ativação. A carbonização de materiais orgânicos tais como casca de côco, madeira, ossos, amêndoas, dentre outros, é realizada por aquecimento da matéria-prima em temperaturas de até 700°C , com um fornecimento insuficiente de oxigênio a fim de evitar uma combustão completa do material. Esta carbonização é essencialmente um processo de pirólise. A partícula carbonizada é “ativada” pela exposição a gases oxidantes tais como vapor d’água e gás carbônico em altas temperaturas, na faixa entre 800 e 900°C . Estes gases geram uma estrutura porosa no carvão, criando uma grande área superficial interna. Os poros resultantes são classificados em macroporos ($d > 25 \text{ nm}$), mesoporos ($1 \text{ nm} < d < 25 \text{ nm}$) e microporos ($< 1 \text{ nm}$). As propriedades superficiais resultantes dependem tanto do material inicial utilizado como do procedimento de preparo (pirólise e ativação) realizado, ocasionando diversas possibilidades de materiais resultantes (Metcalf e Eddy, 2003).

A adsorção pode ocorrer na superfície externa do adsorvente e nos macro, meso e microporos do material. No entanto, a área superficial devida aos macroporos e mesoporos é pequena em comparação à área superficial dos microporos, sendo usualmente desprezado o valor devido aos primeiros (Metcalf e Eddy, 2003).

As duas classificações existentes para o tamanho de partículas de carvão ativado são: pulverizado, tipicamente com diâmetro inferior a 0,074 mm (200 Mesh Tyler[®]), e granular, com diâmetro superior a 0,1 mm (aproximadamente 140 Mesh Tyler[®]) (Metcalf e Eddy, 2003).

Uma aplicação economicamente viável de carvão ativado depende de meios eficientes de regeneração ou reativação do mesmo após sua capacidade de adsorção estar esgotada (Metcalf e Eddy, 2003; Krebs e Smith, 1985a).

Regeneração é o termo usado para descrever todos os processos que são utilizados para recuperar a capacidade de adsorção do carvão exausto, excluindo a reativação, dentre eles: agentes químicos para oxidar o material adsorvido, vapor d'água para liberar o material adsorvido, solventes e processos de conversão biológica. Tipicamente, parte da capacidade de adsorção do carvão (aproximadamente 4 a 10%) é perdida no processo de regeneração, dependendo da natureza dos compostos sendo adsorvidos e do método de regeneração utilizado. A reativação de carvão ativado granular envolve basicamente os mesmos processos e etapas utilizadas para criar o material ativado a partir da matéria-prima virgem (Metcalf e Eddy, 2003).

Processos de tratamento de águas e efluentes envolvendo carvão ativado granular são realizados comumente através da passagem do líquido a ser tratado por um leito de carvão ativado mantido em um reator (ou contator). Sistemas de contadores com carvão ativado podem ser do tipo pressurizado ou gravitacional (forma de alimentação), fluxo ascendente ou descendente (leito fixo) e leito expandido com fluxo ascendente e em contracorrente (Metcalf e Eddy, 2003). O uso de carvão ativado pulverizado em leito fixo ou expandido não é realizado devido a diversos problemas operacionais existentes, tais como aumento de queda de pressão (leito fixo) e baixa velocidade de sedimentação ou fluidização das partículas do material (leito expandido/fluidizado) (Serpa *et al.*, 2004). Sendo assim, carvão ativado pulverizado é comumente utilizado em tanques em batelada ou em reatores de mistura completa, necessitando-se de uma etapa posterior de separação sólido-líquido para segregação do material adsorvente exausto (Metcalf e Eddy, 2003; Serpa *et al.*, 2004). Carvão ativado pulverizado também é utilizado no tratamento de efluentes em combinação com processos biológicos, tais como o PACT[®], onde o material pulverizado é utilizado no processo de lodos ativados, ocorrendo simultaneamente a oxidação biológica e a adsorção física (Metcalf e Eddy, 2003). Segundo Metcalf e Eddy (2003), o uso de carvão ativado pulverizado ainda é problemático pois a metodologia para a sua regeneração e reciclo ainda não é bem definida.

2.2.2 ZEÓLITA NATURAL

Zeólitas têm sido reconhecidas por mais de 200 anos, embora somente na década de 1950 os cientistas tenham descoberto suas atrativas propriedades físicas e químicas. Durante a década de 1970, zeólitas naturais ganharam um significativo interesse devido principalmente à descoberta de grandes depósitos minerais comercializáveis, às propriedades físicas e químicas valiosas do material e também à potencial aplicação em diversas áreas industriais e tecnologias agrícolas. Entre 1970 e 1990, a utilização de zeólitas naturais foi vista como uma opção à crescente demanda por materiais adsorventes e de troca iônica de baixo custo, em áreas como desenvolvimento energético, recuperação de metais e controle de poluição (Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994). A condição deste material natural passou da simples curiosidade de museus para uma importante *commodity* mineral (Cincotti *et al.* 2001). As principais aplicações ambientais das zeólitas naturais (particularmente no tratamento de efluentes), assim como seus respectivos estudos relatados na literatura especializada, são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Aplicações ambientais de zeólitas naturais.

Tratamento de efluentes	Referências
Remoção de nitrogênio amoniacal	Baykal (1998), Cincotti <i>et al.</i> (2001), Demir <i>et al.</i> (2002), Dyer e White (1999), Hlavay <i>et al.</i> (1982), Jorgensen e Weatherley (2003), Klieve e Semmens (1980), Langella <i>et al.</i> (2000), Mercer <i>et al.</i> (1970), Rozic <i>et al.</i> (2000)
Remoção de metais pesados	Bosso e Enzweiler (2002), Cincotti <i>et al.</i> (2001), Inglezakis <i>et al.</i> (2001), Kesraoui-Ouki <i>et al.</i> (1994), Langella <i>et al.</i> (2000), Mondale <i>et al.</i> (1995), Panayotova (2001)
Remoção de compostos orgânicos	García <i>et al.</i> (1993), Li <i>et al.</i> (2000)
Remoção de elementos radioativos	Abusafa e Yucel (2002), Dyer e Zubair (1998)

As zeólitas consistem em aluminossilicatos hidratados, cujos arranjos cristalinos são formados por tetraedros de sílica e alumina empilhados simetricamente, resultando numa estrutura tridimensional similar a uma “colméia” com carga elétrica negativa. Esta carga negativa no interior dos poros do material é neutralizada por íons positivamente carregados, como o sódio (Na^+), o cálcio (Ca^{2+}) e o potássio (K^+). Estes cátions são intercambiáveis com

certos cátions presentes em soluções aquosas tais como metais pesados e o íon amônio (NH_4^+), fato este que constitui o potencial uso das zeólitas como materiais de troca catiônica (Rozic *et al.*, 2000).

Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, dependentes da formação de seus depósitos geológicos. No entanto, apenas algumas são amplamente comercializadas e utilizadas industrialmente, tais como clinoptilolita, mordenita, phillipsita, erionita e chabazita (Da Luz, 1995). A clinoptilolita, pertencente ao grupo das heulanditas, é uma das zeólitas naturais de maior abundância em várias localidades do mundo (Inglezakis *et al.*, 2001). Segundo Langella *et al.* (2000), a utilização prática de rochas ricas em clinoptilolita como materiais de troca catiônica deve ser precedida de estudos básicos com amostras representativas do depósito mineral em investigação. A disponibilidade de zeólitas naturais em diversos países facilita o uso de sistemas de troca iônica de baixo custo para a remoção de cátions de águas e efluentes (Demir *et al.*, 2002).

Segundo Hlavay *et al.* (1982), materiais (contendo clinoptilolita) com faixas de tamanho de partículas entre 0,5 e 4 mm representam a distribuição granulométrica da maioria das suas aplicações industriais. A forma granular deste material consiste no meio mais utilizado e divulgado em suas aplicações de troca iônica, principalmente em equipamentos (reatores) de leito fixo (Mercer *et al.*, 1970).

A alta eficiência de adsorção das zeólitas é relacionada com uma grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas. De acordo com Da Luz (1995), a mordenita tem uma superfície interna de $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e a clinoptilolita de $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Assim como para o uso de carvão ativado em aplicações de tratamento de águas e efluentes, também em processos de troca iônica a regeneração e o reaproveitamento do material utilizado (resina, zeólita, etc) torna-se fator fundamental da viabilidade do processo. De acordo com Hlavay *et al.* (1982), o custo de regeneração constitui uma fração significativa do custo operacional total de um processo de troca iônica.

2.2.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES

O preparo e caracterização de materiais adsorventes consiste em uma etapa de fundamental importância para a determinação das propriedades e um adequado uso dos mesmos (Da Luz, 1995; Jentys e Lercher, 2001). Dentre as principais características

determinantes das propriedades de adsorção de materiais adsorventes, pode-se destacar a granulometria (distribuição granulométrica), a área superficial (e porosidade), a química superficial e a natureza físico-química do material (Weber, 1972).

2.2.3.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

De acordo com Weber (1972), quanto menor o tamanho das partículas e maior a porosidade de um sólido adsorvente, maior será a área superficial específica e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do mesmo. Ainda, como exemplo da influência do tamanho de partículas na área superficial específica, se um cubo maciço com 1 cm^3 de volume é dividido em partículas cúbicas com $0,01 \text{ cm}$ de arestas, a área superficial total resultante será cem vezes maior (6 para 600 cm^2).

Como a extensão de uma reação superficial varia conforme a área superficial disponível, a taxa de adsorção deve exibir um aumento proporcional a alguma função do inverso do diâmetro das partículas do material adsorvente. Se o mecanismo de adsorção depende dos sítios superficiais externos de um sólido adsorvente não-poroso, a taxa deve ser inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Esta relação inversa é também válida para materiais porosos quando a taxa referente ao transporte do adsorvato pelo interior dos poros é controlada pela resistência externa do filme líquido existente ao redor da partícula (etapa limitante). De outra forma, quando o transporte no interior da partícula controla o processo cinético da adsorção (etapa limitante), a taxa de adsorção é inversamente proporcional a uma potência igual ou maior que um do diâmetro da partícula (Weber, 1972; Metcalf e Eddy, 2003).

Além da cinética, a capacidade de adsorção de um sólido não-poroso também pode variar de uma forma inversamente proporcional ao diâmetro das partículas. Para sólidos adsorventes altamente porosos, a capacidade deve ser relativamente independente do tamanho das partículas. Não obstante, em materiais porosos tais como o carvão ativado, a quebra de partículas grandes em unidades menores pode, em certos casos, abrir alguns pequenos canais “selados” que tornam-se disponíveis para a adsorção, gerando uma certa dependência dos dados de equilíbrio com o tamanho de partículas (Weber, 1972).

O tamanho das partículas de um material adsorvente é também um importante aspecto a considerar na hidrodinâmica (Klieve e Semmens, 1980) e no tipo dos reatores utilizados nos processos de adsorção (ver item 2.4).

2.2.3.2 ÁREA SUPERFICIAL

Em muitas aplicações científicas e industriais de materiais sólidos, a área superficial específica é um importante parâmetro a determinar (van den Hul e Lyklema, 1968). A área superficial específica é definida por Weber (1972) como a fração da área superficial total do material disponível para adsorção. De acordo com este autor, a extensão da adsorção, sendo esta um fenômeno de superfície, é proporcional à área superficial específica a qual, por sua vez (ver item 2.2.3.1), depende do tamanho das partículas e da porosidade do material adsorvente.

Diversos métodos estão disponíveis para a determinação da área superficial específica mas que, no entanto, nem sempre fornecem os mesmos resultados. Nestes casos, discrepâncias podem surgir, pois um dos métodos pode não ser válido para o caso específico ou porque métodos diferentes “enxergam” distintas áreas superficiais específicas (van den Hul e Lyklema, 1968).

2.2.3.3 POTENCIAL ZETA

A determinação do potencial zeta possui importância na avaliação do tipo de polímero floculante a ser usado na floculação de materiais adsorventes pulverizados, além de ser de grande valia no auxílio à compreensão dos fenômenos interfaciais que ocorrem em processos de adsorção.

Maes *et al.* (2003) realizaram medidas de potencial zeta em suspensões aquosas de uma bentonita organicamente modificada a fim de estudar a influência do pH na eficiência de floculação deste material (flocos usados para a remoção de contaminantes orgânicos). O potencial zeta de bentonitas naturais não modificadas, modificadas e saturadas com íons metálicos (Cu) foi determinado por De León (2002), obtendo valores negativos em uma ampla faixa de pH.

De acordo com Cheremisinoff e Ellerbusch (1980), valores negativos de potencial zeta foram encontrados em pH neutro para alguns tipos comerciais de carvão ativado granular, tornando-se ainda mais negativos com um aumento do pH. O autor analisa este aumento do potencial zeta (maior carga elétrica negativa na superfície do material) como resultado da ionização de grupamentos superficiais ácidos (carboxílicos e fenólicos) na superfície do material ou da adsorção dos íons H^+ e OH^- na mesma. De acordo com Mattson e Mark (1971),

um carvão ativado ácido é definido como um carvão ativado que apresenta valores negativos de potencial zeta, diminui o pH de soluções neutras ou básicas e possui uma natureza hidrofílica. Serpa (2000) realizou medidas de potencial zeta para o estudo da floculação de suspensões de carvão ativado pulverizado, obtendo um ponto isoelétrico (potencial zeta nulo) em pH 5,4. Ainda, segundo Serpa (2000), a densidade de adsorção de prótons (H^+) não é tão significativa como a dos íons OH^- , fazendo com que o valor absoluto do potencial eletrocinético seja maior após o ponto isoelétrico.

Valores negativos de potencial zeta em ampla faixa de pH foram encontrados por Andrade e De Andrade (2003) para uma zeólita natural brasileira (estilbita), a fim de auxiliar na compreensão da adsorção de aminas pelo material.

2.2.3.4 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

Um das propriedades mais importantes de materiais de troca iônica consiste na capacidade de troca catiônica, sendo definida como a quantidade de um cátion intercambiável que pode ser capturado de uma solução. A capacidade de troca é expressa em $eq.L^{-1}$ ou $eq.kg^{-1}$ ($meq.L^{-1}$ ou $meq.g^{-1}$). As zeólitas usadas como materiais de troca catiônica possuem capacidade de troca entre 0,05 e 0,1 $meq.g^{-1}$, sendo que os valores relatados de capacidade de um material podem variar conforme o tipo e a concentração do agente químico usado para regeneração (homoionização da superfície) do mesmo (Metcalf e Eddy, 2003). Segundo Inglezakis *et al.* (2001), a capacidade de troca catiônica de uma clinoptilolita pode variar até um valor máximo de 2,6 $meq.g^{-1}$.

As características de troca iônica da clinoptilolita são significativamente dependentes do local de origem do material e da alocação específica dentro de seu depósito, assim como de outros fatores tais como distribuição do tamanho de partículas, porosidade, massa específica, pré-tratamento, etc (Woinarski *et al.*, 2003; Klieve e Semmens, 1980).

Avaliações empíricas da capacidade de troca catiônica (CTC) podem ser obtidas através de técnicas laboratoriais em batelada ou coluna (Dyer, 1998). De acordo com Metcalf e Eddy (2003), a capacidade de troca iônica é mensurada através de modificação do material para uma forma conhecida (homoionização). Assim, um material de troca catiônica pode ser lavado com um ácido forte a fim de colocar todos os sítios de troca na forma de H^+ ou com uma solução forte de NaCl para colocá-los na forma de Na^+ . Após esta transformação, uma solução de concentração conhecida (sal de amônio) pode ser adicionada até que a troca seja

estabelecida por completo e o valor da capacidade de troca pode ser determinado, ou no caso da modificação ácida, o material é titulado com uma base forte.

A capacidade teórica de troca iônica refere-se ao máximo nível de troca, expresso como a quantidade total de cátions intercambiáveis em uma quantidade específica do material, podendo ser determinada por uma análise química elementar da amostra (Dyer, 1998, Inglezakis *et al.*, 2001). A origem da capacidade de troca iônica de uma zeólita tradicional (aluminossilicato) consiste na extensão do número de substituições isomórficas do Si pelo Al nas suas estruturas tetraédricas (Dyer, 1998). No entanto, como interesse prático, deve-se determinar a capacidade efetiva de troca iônica, correspondente à quantidade real de cátions intercambiáveis contidos no material, sob condições específicas experimentais. Estes valores distintos de capacidade são causados pelo fato de que alguns dos cátions intercambiáveis da zeólita não são facilmente removidos ou trocados devido à pequena mobilidade e fortes ligações dentro da estrutura do material (Inglezakis *et al.*, 2001).

2.2.3.5 UMIDADE

O conteúdo de água no interior de uma zeólita natural (umidade) pode influenciar a determinação da capacidade de troca catiônica do material, de acordo com a técnica utilizada para medir a massa do mesmo (Klieve e Semmens, 1980). Segundo Klieve e Semmens (1980), a técnica de secar a amostra do material em uma temperatura de 105°C, resfriar em um dessecador e determinar a sua massa pode causar uma significativa variação na medida, pois as zeólitas naturais são intrinsecamente dessecantes extremamente eficientes e competem pela água presente na atmosfera com dessecantes comerciais geralmente utilizados em dessecadores laboratoriais. Assim, se um dessecante estiver parcialmente saturado, a zeólita pode vir a absorver alguma umidade disponível, fato que não ocorre quando dessecante seco é utilizado. Estes autores afirmam que o procedimento de inserir o material em uma atmosfera de umidade alta e constante fornece resultados mais reproduzíveis, mas a água absorvida pelo material (umidade) tende a fazer com que sua capacidade (expressa por grama de material utilizado) seja aparentemente menor.

2.2.3.6 ANÁLISE MICROSCÓPICA

De acordo com Jentys e Lercher (2001), técnicas de microscopia eletrônica podem nos fornecer dados de caracterização de zeólitas tais como sua estrutura, tamanho de poros e composição química. Estas informações, segundo o autor, são essenciais para uma adequada compreensão das propriedades de adsorção destes materiais.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada por Kang e Egashira (1997) na observação da microestrutura de amostras de zeólitas naturais provenientes da República da Coreia (Coreia do Sul). Segundo Da Luz (1995), o uso desta técnica, assim como da Microscopia eletrônica de transmissão (MET), possibilita o estudo da morfologia das zeólitas, sendo possível, no caso de zeólitas sintéticas, a observação das faces desenvolvidas nos cristais formados. De acordo com Jansen (1998), as informações que podem ser obtidas a partir de fotomicrografias de zeólitas são: formato dos cristais, superfície externa, pureza das fases e presença de espécies desconhecidas. Além disto, o autor coloca que o tamanho das partículas de zeólitas que podem ser visualizadas por MEV encontra-se entre 20 nm e 20 μm .

2.2.3.7 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica de um material sólido consiste num parâmetro determinante da velocidade de sedimentação de suas partículas em um fluido estático. Da mesma forma, este parâmetro possui importância na estimativa da velocidade mínima de fluidização para partículas de tamanho e massa específica uniforme em reatores de leito expandido/fluidizado (ver item 2.4.3). Valores típicos de massa específica para carvão ativado pulverizado (imerso em água) encontram-se entre 1,3 e 1,4 g.cm^3 (Metcalf e Eddy, 2003). Valores típicos de massa específica para resinas de troca iônica comerciais encontram-se entre 0,77 e 0,86 g.cm^3 (Kunin, 1958). Valores de massa específica para diversas zeólitas naturais foram determinadas por Klieve e Semmens (1980) entre 0,50 e 0,86 g.cm^3 .

2.3 ADSORÇÃO DE POLUENTES

2.3.1 FENOL

Compostos fenólicos, definidos como derivados hidroxilados do benzeno e seus compostos ramificados, podem ocorrer em efluentes domésticos (esgoto) e industriais, águas naturais e fontes de água potável (APHA, 1995). Ainda, o fenol e alguns de seus derivados são considerados tóxicos ou letais a peixes em concentrações maiores que 5 mg.L^{-1} , sendo também inibidores de processos de biodegradação (Serpa, 2000). Na legislação ambiental brasileira (BRASIL, 1986), o enquadramento dos recursos hídricos em diversas classes de águas naturais sugere limites de presença de fenol (“índice de fenóis”) entre $0,001$ a 1 mg.L^{-1} para os mesmos. O limite de emissão de fenóis para efluentes líquidos no Estado do Rio Grande do Sul é de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (RIO GRANDE DO SUL, 1989).

Processos de remoção de fenol no tratamento de águas e efluentes incluem tratamento por extração com solvente, degradação biológica, oxidação química, destilação, processos com membranas, irradiação e adsorção em carvão ativado (APHA, 1995; Serpa, 2000; Wilberg, 2003). Estudos envolvendo técnicas alternativas de remoção deste poluente, tais como catálise enzimática (Wilberg, 2003) e adsorção em flocos de carvão ativado (Serpa, 2000), foram recentemente realizados no LTM.

2.3.1.1 ADSORÇÃO DE FENOL EM CARVÃO ATIVADO

O fenol, assim como diversos compostos orgânicos aromáticos, é facilmente adsorvido em carvão ativado. Os parâmetros da isoterma de Freundlich (Eq. 3) estimados por Metcalf e Eddy (2003) para a adsorção de fenol em carvão ativado são: $\text{pH} = 3$ a 9 , $K_F = 21 \text{ mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ e $1/n = 0,54$.

De acordo com Sigurdson e Robinson (1978), conforme a quantidade de fenol a ser removida de um efluente, a regeneração pode ser a opção mais econômica do que o descarte e substituição do material exausto por carvão virgem (não utilizado).

Processos para a regeneração de carvão ativado saturado com fenol incluem tratamento térmico com vapor d'água (Krebs e Smith, 1985b) ou a seco (Krebs e Smith, 1985a), tratamento biológico aeróbio (lodo ativado) ou anaeróbio (Sigurdson e Robinson, 1978) e tratamento com água em altas temperaturas (Bercic *et al.*, 1996).

A adsorção de fenol em carvão ativado pode se dar em duas formas: fisicamente (fisissorção) e quimicamente (quimissorção). Quimissorção pode ocorrer em maior proporção conforme o tempo de contato entre o adsorvato e o material adsorvente e a temperatura do meio, podendo dificultar uma posterior dessorção térmica do poluente e, conseqüentemente, a regeneração do carvão exausto (Magne e Walker, 1986). Um estudo com a finalidade de determinar as condições experimentais para que a quimissorção do fenol em carvão ativado seja minimizada foi estudada por Magne e Walker (1986). Dentre as conclusões obtidas pelos autores para que ocorra uma melhor regeneração do material pode-se destacar a minimização do tempo de contato entre fenol e carvão ativado (tanto na etapa de adsorção como na de regeneração) e o uso de temperaturas preferencialmente baixas durante a adsorção (objetivando uma maior fisissorção). Ainda, tais autores também estudaram as vantagens e desvantagens da utilização de álcool etílico como solvente para o fenol no processo de regeneração. O uso de solventes é uma opção viável quando a recuperação do fenol é desejada, ou seja, o mesmo consiste em uma matéria-prima do processo industrial (Sigurdson e Robinson, 1978).

De acordo com Krebs e Smith (1985a), a cinética do processo de regeneração do carvão ativado exausto com fenol depende das condições prévias de secagem e exposição ao ar da amostra úmida do material após exaustão. Estes autores observaram que, após secagem do material exausto a 25°C em um dessecador e posterior aquecimento do mesmo na faixa de temperatura entre 110 e 200°C, a dessorção do fenol ocorre de forma exclusiva, sem a liberação de outros compostos decorrentes de reações químicas entre o poluente adsorvido e o ar.

2.3.1.2 ADSORÇÃO DE FENOL EM ZEÓLITA NATURAL

A interação entre materiais naturais trocadores de íons, tais como zeólitas naturais, e poluentes orgânicos constitui um campo de aplicação interessante que, no entanto, carece de estudos e publicações na literatura especializada (García *et al.*, 1993). A remoção de fenol de soluções aquosas via adsorção em uma zeólita natural (phillipsita) foi estudada por García *et al.* (1993) e, segundo os autores, a adsorção deste composto nesta zeólita só é eficaz quando a mesma é previamente saturada com NH_4^+ , pois desta forma ocorre uma interação do tipo pontes de hidrogênio entre o grupamento fenólico OH e o cátion NH_4^+ na superfície da zeólita. Foi mostrado também no estudo destes autores que esta adsorção também ocorre na

forma de multicamadas do poluente, de acordo com um modelo BET (Brunauer, Emmet e Teller) de isoterma.

Segundo estudo desenvolvido por Li *et al.* (2000), outra forma de remover fenol através do uso de zeólitas naturais consiste em modificar a superfície das mesmas com surfactantes adequados e específicos (catiônicos). Esta técnica, denominada de “zeólitas modificadas com surfactantes” (*surfactant-modified zeolites - SMZ*), consiste numa reversão da carga elétrica da superfície externa do material através da adsorção de uma dupla camada de surfactante catiônico, fornecendo então sítios para que ânions (fenolato – $C_6H_5O^-$) da solução sejam atraídos ao material e cátions sejam repelidos, enquanto substâncias orgânicas (fenol - C_6H_5OH) podem aderir no núcleo hidrofóbico formado.

2.3.2 NITROGÊNIO AMONIACAL

O nitrogênio é um nutriente essencial a todas as formas de vida, embora em excesso possa também vir a ser tóxico para os organismos vivos. A presença excessiva deste nutriente no meio ambiente, nas suas diversas formas solúveis em água (dentre elas a forma amoniacal – amônia (NH_3) e amônio (NH_4^+)), proporciona distorções no ciclo natural do elemento na natureza, produzindo alterações ambientais tais como o fenômeno de eutrofização em águas superficiais (Rozic *et al.*, 2000). Na legislação ambiental brasileira (BRASIL, 1986), o enquadramento dos recursos hídricos em diversas classes de águas naturais sugere limites de presença de nitrogênio amoniacal entre 0,02 a 5 $mg.L^{-1}$ NH_3-N para os mesmos. O limite de emissão de nitrogênio total para efluentes líquidos no Estado do Rio Grande do Sul é de 10 $mg.L^{-1}$ N (RIO GRANDE DO SUL, 1989). Além da poluição dos recursos hídricos, o nitrogênio amoniacal pode ocasionar danos em sistemas industriais de água devido a problemas de corrosão e crescimento biológico (Mercer *et al.*, 1970). Como exemplo, o limite de NH_4^+ para a água de alimentação de caldeiras industriais é relatado em 0,1 $mg.L^{-1}$ NH_3-N por Metcalf e Eddy (2003).

Existem diversos métodos (biológicos e físico-químicos) para a remoção do nitrogênio amoniacal de águas e efluentes, dentre os quais destacam-se os processos de nitrificação/desnitrificação, arraste por injeção de ar (*air stripping*), cloração, tratamento com membranas e troca iônica (Metcalf e Eddy, 2003; Costa, 2004). Os maiores esforços de investigação atuais para a remoção deste poluente têm sido a descoberta e o aperfeiçoamento

de novas técnicas, tais como o uso de microbolhas no arraste por injeção de ar (Costa, 2004) e a utilização de zeólitas naturais como materiais adsorventes (Rozic *et al.*, 2000).

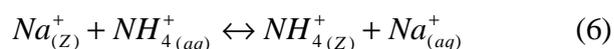
2.3.2.1 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONICAL EM ZEÓLITA NATURAL

Segundo Da Luz (1995), diversas indústrias nos EUA utilizam zeólitas a fim de reduzir a concentração de nitrogênio amoniacal em efluentes de $15 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ para $2 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$. Ainda, a combinação de zeólitas em filtros é utilizada para amenizar picos de nitrogênio amoniacal em estações de tratamento de efluentes municipais (Baykal, 1998).

O uso de clinoptilolita como material de troca catiônica possui as vantagens de um desempenho satisfatório de remoção de nitrogênio amoniacal a baixas temperaturas, uma alta seletividade pelo íon amônio e uma fácil manutenção das plantas (compactas) em escala industrial (Demir *et al.*, 2002). Rozic *et al.* (2000) utilizaram uma zeólita com faixa de tamanho de partículas entre 200 e 500 μm para estudos de remoção de nitrogênio amoniacal de águas.

As propriedades de troca iônica entre os cátions NH_4^+ e Na^+ de uma zeólita da espécie phillipsita proveniente de Tenerife (Espanha) foram estudadas por García Hernández *et al.* (1994), mostrando-se favoráveis ao uso da mesma para o tratamento de efluentes líquidos que contém o íon amônio. As isotermas de troca iônica obtidas experimentalmente nas temperaturas de 20, 37 e 50°C no trabalho destes autores mostraram uma preferência da phillipsita pelo NH_4^+ do que pelo Na^+ em todas as referidas temperaturas. De acordo com tais autores, as aplicações mais relevantes relatadas na literatura da phillipsita natural são baseadas na sua alta capacidade de troca catiônica e seletividade pelo íon NH_4^+ . Estas aplicações requerem um conhecimento detalhado das propriedades de troca catiônica deste material com respeito ao NH_4^+ .

A reação de troca catiônica estudada por García Hernández *et al.* (1994) pode ser descrita pela seguinte equação química:



Na Eq. 6, os subscritos “Z” e “aq” representam, respectivamente, a zeólita e a solução aquosa.

Um estudo da troca catiônica entre NH_4^+ e Na^+ em uma clinoptilolita proveniente da Sardenha do Norte (Itália) foi realizado por Langella *et al.* (2000). A isoterma obtida nas condições de 25°C e concentração inicial total de $0,1 \text{ eq.L}^{-1}$ (NH_4^+ e Na^+) mostrou, além da viabilidade da adsorção do íon amônio, uma perfeita reversibilidade da reação. A partir da obtenção das isotermas de troca catiônica também para outros cátions, juntamente com comparações na literatura, estes autores enfatizaram a grande variabilidade das propriedades de troca catiônica da clinoptilolita. Particularmente, a seletividade desta zeólita por diversos cátions é marcadamente dependente da composição catiônica original do material, sendo que nem todos os sítios catiônicos da estrutura encontram-se disponíveis para as efetivas trocas. Assim, conforme sugerem estes autores, anteriormente a qualquer aplicação prática destes materiais naturais como trocadores catiônicos, faz-se necessária a realização de estudos específicos em amostras representativas do depósito de exploração da zeólita em questão.

A seletividade da clinoptilolita pelo íon amônio em comparação com outros cátions presentes em solução aquosa é dada pela seguinte seqüência preferencial (Inglezakis *et al.*, 2001): $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

Parâmetros cinéticos para o processo de troca catiônica envolvendo o íon NH_4^+ em zeólita do tipo clinoptilolita foram obtidos por Dyer e White (1999). Estes autores salientaram que uma completa interpretação da cinética de troca iônica não é algo simples, e que melhores métodos analíticos para a determinação de parâmetros cinéticos (coeficientes de difusão, etc) do sistema zeólita- NH_4^+ devem ser desenvolvidos.

A adsorção do íon NH_4^+ em zeólita do tipo sepiolita proveniente da Turquia foi estudada por Balci e Dinçel (1999).

A adsorção do íon amônio é dependente do pH do meio aquoso, principalmente por causa da reação de equilíbrio ácido-base (Bronsted-Lowry) que ocorre entre este íon e a amônia (substância gasosa altamente solúvel em água), dada pela equação química expressa na Eq. 7 (Russel, 1992):



Assim, levando-se em conta somente a Eq. 7, a adsorção deste íon seria favorecida em baixos valores de pH e prejudicada em altos valores deste parâmetro, pois a troca iônica é realizada exclusivamente com o nitrogênio amoniacal em sua forma de íon amônio (NH_4^+) (Demir *et al.*, 2002). No entanto, conforme Demir *et al.* (2002), a capacidade de troca

catiônica de zeólitas naturais permanece aproximadamente constante até um pH 7, sendo que para uma operação ótima do processo este deve permanecer num valor próximo de 7 ou levemente abaixo.

Um diagrama de espécies químicas para um sistema aquoso de 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($0,00552 \text{ mol NH}_3\text{-N.L}^{-1}$), obtido através de cálculos com as constantes de equilíbrio das reações ácido-base do nitrogênio amoniacal (Eq. 7; $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) e da água ($K_w = 10^{-14}$), pode ser visualizado na Figura 1.

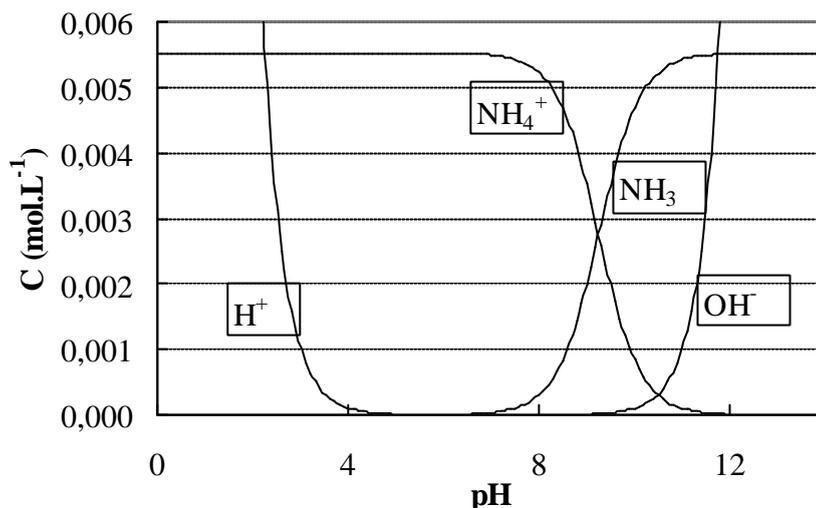


Figura 1. Diagrama de espécies químicas para um sistema aquoso de nitrogênio amoniacal.

De acordo com Inglezakis *et al.* (2001), em baixos valores de pH existe uma remoção simultânea do íon H^+ pela zeólita (competição entre cátions H^+ e NH_4^+ – ver Figura 1), explicando pequenos valores de capacidade obtidos em baixos valores de pH. Também os baixos valores de capacidade obtidos em valores altos de pH (aproximadamente 10) podem ser explicados pelo aumento da concentração de amônia (NH_3) nestas condições (ver Figura 1).

Uma das principais e mais vantajosas características do uso de clinoptilólitas para a adsorção de nitrogênio amoniacal é a possibilidade de emprego de um sistema de regeneração. Após exaustão, a zeólita pode ser regenerada com cal hidratada (Ca(OH)_2) onde o íon amônio é removido do material e convertido para a forma de amônia devido ao elevado pH da solução regenerante. Um problema deste sistema de regeneração é a possibilidade de formação de precipitados de carbonato de cálcio no leito de zeólita e nas tubulações acessórias (Metcalf e Eddy, 2003). Segundo Koon *et al.* (1975; citado por Hlavay *et al.*, 1982), uma solução regenerante de NaCl , com um valor de pH ajustado acima de 12, também pode ser usada para completa regeneração da zeólita exausta.

De acordo com Mercer *et al.* (1970), a presença de Na^+ na solução regenerante de cal hidratada faz com que a curva de eluição (regeneração do leito) fique mais estreita devido a uma maior taxa de troca catiônica do íon Na^+ em comparação com a taxa do íon Ca^{2+} , representando, segundo os mesmos autores, a opção mais econômica de regeneração do material. Além disto, o contínuo reciclo da solução regenerante torna-se possível através da remoção do nitrogênio amoniacal presente no eluente com o processo de *air stripping* e com reposição de cal hidratada, eliminando o problema de disposição ou descarte para o ambiente de um efluente concentrado em nitrogênio amoniacal. De acordo com esses mesmos autores, estudos de laboratório indicam que uma concentração de nitrogênio amoniacal de até $14 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ pode ser tolerada em uma solução regenerante reciclada, sem prejudicar a eficiência do leito de clinoptilolita na remoção de nitrogênio amoniacal (Mercer *et al.*, 1970). A amônia transferida ao ar no processo de *air stripping* pode ser removida finalmente em um lavador ou purificador de gases (*ammonia scrubber*) (Metcalf e Eddy, 2003).

Soluções aquosas de NaCl (10 e 20 g.L^{-1}), ajustadas a um pH de 12,3 (com NaOH), foram utilizadas como soluções regenerantes de um leito fixo de zeólita granulada, saturada com amônio, por Demir *et al.* (2002) e Hlavay *et al.* (1982). No estudo de Demir *et al.* (2002), os autores não observaram perda da capacidade de remoção de NH_4^+ após obtenção de cinco curvas de ruptura e quatro processos de regeneração (ciclos) consecutivos, e ainda que, após a primeira regeneração, a capacidade de remoção do leito aumentou, o que foi chamado de uma “ativação” da coluna de zeólita.

2.3.2.2 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIA CAL EM CARVÃO ATIVADO

A adsorção de nitrogênio amoniacal em carvão ativado foi estudada por El-Nabarawy *et al.* (1996) e, de acordo com estes autores, a área superficial específica de um carvão ativado não é um fator determinante na remoção de amônia (NH_3), sendo a acidez superficial uma propriedade importante na capacidade de remoção deste poluente pelo carvão. A literatura especializada carece de estudos aprofundados acerca deste tema específico.

2.3.3 ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MISTURAS DE MATERIAIS ADSORVENTES

De acordo com Metcalf e Eddy (2003), processos de adsorção de um composto individual presente em uma solução com diversos outros componentes em carvão ativado podem tipicamente sofrer uma diminuição da capacidade de adsorção do material, embora a capacidade total (adsorção de diversos compostos) do mesmo possa ser maior na presença de vários adsorvatos do que de um só componente. A inibição decorrente da competitividade entre distintos adsorvatos orgânicos presentes em uma solução está relacionada com o tamanho das moléculas sendo adsorvidas, suas afinidades de adsorção com o material adsorvente e suas concentrações relativas.

Leitos fixos mistos são bastante utilizados em processos de troca iônica na obtenção industrial de água de alta pureza. Estes leitos mistos consistem na mistura física de resinas catiônicas e aniônicas para a remoção simultânea de cátions e ânions de uma solução aquosa percolante (Chowdiah *et al.*, 2003).

Uma mistura de materiais adsorventes (argila e carvão ativado) foi estudada por Ho e Chiang (2001) para a remoção de corantes de soluções aquosas. Um estudo referente à produção e utilização de um material compósito adsorvente (carvão, alumina e montmorillonita) para aplicações de adsorção gasosa é relatado por Zhu *et al.* (1999).

Uma combinação dos processos de troca iônica e adsorção para a purificação de água de abastecimento doméstico foi realizada por Hódi *et al.* (1995). Neste estudo, três reatores ou colunas dispostos em série com Na-clinoptilolita, carvão ativado e um compósito de $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram utilizados para a remoção de nitrogênio amoniacal, ácidos húmicos e arsênio, respectivamente. A regeneração e reciclo dos leitos de cada reator foram realizados em separado, mostrando assim a viabilidade econômica de um processo integrado (embora em etapas separadas) para a finalidade proposta (Hódi *et al.*, 1995).

2.4 REATORES UTILIZADOS EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Processos físico-químicos utilizados no tratamento de águas e efluentes são comumente realizados em reatores (Metcalf e Eddy, 2003). Os principais tipos de reatores estudados e aplicados em processos de adsorção são: reator em batelada, reator de leito fixo e reator de leito expandido/fluidizado.

2.4.1 REATOR EM BATELADA

A aplicação de materiais adsorventes pulverizados, dentre eles o carvão ativado e as zeólitas naturais, consiste numa alternativa em processos de adsorção para o tratamento de água e efluentes. Normalmente, este uso é dado em tanques (reatores) onde o efluente a ser tratado é posto em contato com o material pulverizado por um determinado intervalo de tempo (uma batelada), sendo posteriormente o material deixado sedimentar até o fundo do tanque (separação sólido-líquido). No caso de carvão ativado pulverizado com partículas muito finas, um coagulante ou floculante pode ser utilizado para auxiliar na sedimentação do material, ou então uma etapa posterior de separação sólido-líquido (filtração) torna-se necessária.

No caso da aplicação em reator em batelada, os dados de equilíbrio obtidos para o sistema em escala laboratorial podem ser usados em conjunto com uma análise de balanço de massa a fim de obter-se uma estimativa aproximada da quantidade de material adsorvente que deve ser adicionada para uma determinada remoção desejada. No entanto, devido aos vários fatores desconhecidos geralmente envolvidos no processo, testes em escala de bancada ou em colunas para o efluente industrial ou água a ser tratada são recomendados para um melhor desenvolvimento de projetos ou dimensionamento (Metcalf e Eddy, 2003).

2.4.2 REATOR DE LEITO FIXO

Reatores ou colunas de leito fixo de carvão ativado e zeólita natural granular são comumente utilizados em tratamento de águas e efluentes, podendo ser operados isoladamente (reator único) ou em múltiplas colunas (série ou paralelo). Usualmente, a solução a ser tratada é aplicada no topo da coluna e retirada pelo fundo, sendo os grãos do material adsorvente retidos com o auxílio de um sistema de drenagem no fundo da coluna.

Problemas relacionados a um aumento de perda de carga em reatores de leito fixo são comumente diminuídos ou eliminados com o auxílio de sistemas de retrolavagem.

Em equipamentos de leito fixo de material adsorvente granular, o volume do leito no qual ocorre a adsorção é denominado de “zona de transferência de massa” (ZTM). Após a solução que contém o componente a ser adsorvido passar pela região do leito cuja altura é igual à da ZTM, a concentração do poluente na mesma terá sido reduzida ao seu valor mínimo. Nenhuma adsorção adicional ocorrerá no interior do leito após a ZTM. Conforme as camadas de adsorvente a montante do leito tornam-se saturadas com o adsorvato, a ZTM vai se deslocando a jusante no leito até que a ruptura (*breakthrough*) ocorra. Convencionalmente, esta ruptura é definida como sendo o ponto no qual a concentração do poluente no efluente tratado equivale a 5 % do valor da concentração na solução inicial (efluente bruto ou afluente). O ponto de exaustão do leito de adsorção ocorre quando a concentração do poluente no efluente tratado alcança 95 % do valor da concentração na solução inicial. O comprimento da ZTM é tipicamente dependente da taxa de aplicação hidráulica da coluna e das características do material adsorvente. Em uma situação extrema, se a taxa de aplicação é muito alta, a altura da ZTM será maior que a altura do leito e, conseqüentemente, o adsorvato não será removido satisfatoriamente ou completamente pelo material adsorvente. Numa completa exaustão do leito (saturação), a concentração do poluente no efluente tratado torna-se igual à concentração do afluente. Na prática, a única forma de usar completamente a capacidade de adsorção do leito é colocar duas ou mais colunas em série e trocá-las alternadamente quando estas se tornam exaustas, ou usar diversas colunas em paralelo para que a ruptura em uma coluna não afete a qualidade final do efluente tratado (Metcalf e Eddy, 2003).

2.4.3 REATOR DE LEITO EXPANDIDO/FLUIDIZADO

Fluidização é a operação através da qual sólidos particulados são transformados em um estado similar a um fluido através do contato com um gás ou um líquido (Kunii e Levenspiel, 1969).

A passagem de um fluido em sentido ascendente através de um leito de partículas sólidas finas e a conseqüente transformação do mesmo devido ao aumento da velocidade de ascensão do fluido (condições hidrodinâmicas) é mostrada na Figura 2.

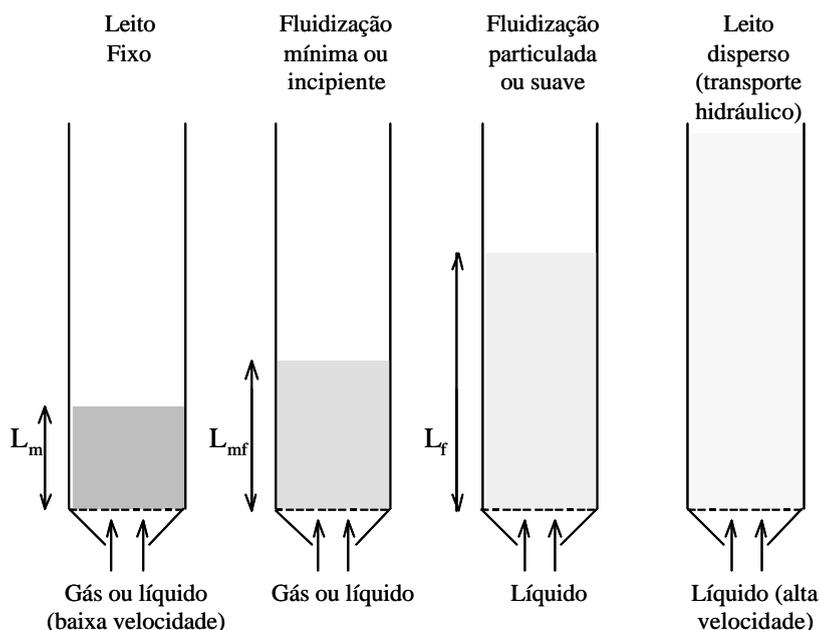


Figura 2 Fenômeno de fluidização de um leito de partículas sólidas (Adaptado de Kunii e Levenspiel, 1969, p.1).

Para uma pequena vazão (ou taxa) volumétrica, o fluido meramente percola através dos espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias, caracterizando o estado de “leito fixo”. Com um aumento da taxa volumétrica, as partículas do leito afastam-se entre si e algumas vibram ou se movem em regiões restritas, sendo este estado do leito de partículas denominado de “leito expandido”. Em taxas ainda maiores (conseqüentemente, velocidades maiores), chega-se a um ponto no qual todas as partículas estão suspensas pelo fluxo ascendente do gás ou líquido. Nesta situação, a força de arraste existente entre a partícula e o fluido se equilibra com o peso da partícula, a componente vertical da força de compressão entre partículas adjacentes desaparece, e a queda de pressão através de qualquer seção do leito equivale aproximadamente ao peso do fluido e das partículas sólidas. Assim, o leito é considerado recém-fluidizado e é referido como um “leito fluidizado incipiente” ou um leito em “mínima fluidização” (Kunii e Levenspiel, 1969). A velocidade de passagem do fluido que marca a transição do comportamento de leito fixo para um de leito fluidizado, denominada velocidade mínima de fluidização, é uma característica hidrodinâmica importante dos reatores em leito fluidizado e parâmetro crucial para o projeto dos mesmos (Asif e Ibrahim, 2002).

Em sistemas de fluidização sólido-líquido, um aumento da taxa volumétrica acima da fluidização mínima usualmente resulta em uma expansão suave e progressiva do leito. Instabilidades na alimentação são amortecidas e permanecem pequenas, assim como

heterogeneidades não são observadas em condições normais de operação. Tal leito é denominado de “leito particuladamente fluidizado”, “leito homoganeamente fluidizado”, “leito suavemente fluidizado” ou simplesmente um “leito fluidizado líquido” (Kunii e Levenspiel, 1969).

Qualquer tipo de leito fluidizado é considerado como um “leito fluidizado de fase densa” desde que exista um limite razoavelmente claro e distinguível na “superfície” (interface) superior do mesmo. No entanto, em uma taxa volumétrica suficientemente alta, a velocidade terminal das partículas sólidas é excedida e estas são carregadas pelo fluxo do fluido para fora do leito, fazendo desaparecer a superfície superior do mesmo. Este estado é caracterizado como “leito fluidizado disperso (ou diluído)” com transporte hidráulico dos sólidos (Kunii e Levenspiel, 1969).

As propriedades de fluidização acima descritas são válidas para leitos de partículas sólidas de igual tamanho e massa específica. Nestas condições, o conceito da velocidade mínima de fluidização (v_{mf}) ainda pode ser utilizado. Assim, em velocidades abaixo de v_{mf} , todas as partículas do leito estão no estado empacotado ou fixo e em velocidades acima de v_{mf} todas se encontram no estado fluidizado. No entanto, a extensão desta consideração para um leito polidisperso de sólidos, ou seja, com partículas de distintos tamanhos e/ou massas específicas, é questionável (Vaid e Sem Gupta, 1978).

Para o caso de leitos polidispersos, quando um aumento da velocidade do fluido acarretar uma primeira fluidização das partículas mais finas (ou mais leves), este ponto é chamado de velocidade de início de fluidização (v_{if}), e o momento posterior em que as partículas maiores (ou mais pesadas) fluidizam é denominado de velocidade de completa fluidização (v_{cf}). O comportamento deste tipo de leito é caracterizado assim pela existência de um intervalo de velocidades dentro do qual coexistem simultaneamente os estados empacotado (fixo) e fluidizado do leito. A região fluidizada do leito possui basicamente as partículas finas e a região fixa as partículas maiores. A caracterização do comportamento de leitos polidispersos por meio de uma única velocidade de fluidização (v_{mf}) fica desta forma comprometida. Uma analogia entre um leito parcialmente fluidizado e um sistema bifásico sólido-líquido pode ser feita, sendo as transformações entre as fases sólida-líquida-gasosa comparadas às transformações correspondentes entre os estados fixo-fluidizado-diluído do leito.

Quando a velocidade do fluido em um leito polidisperso completamente fluidizado é diminuída, as partículas maiores (ou mais pesadas) sedimentam primeiramente, resultando em um leito fixo composto basicamente destas partículas. Este princípio pode ser usado para

classificação de sólidos ou sistemas particulados, em uma forma análoga à cristalização fracionada que ocorre em uma solução líquida binária ao ser resfriada (Vaid e Sem Gupta, 1978).

Contatores do tipo leito expandido, leito em movimento e leito pulsante têm sido desenvolvidos, dentre outras finalidades, para superar problemas associados ao aumento da perda de carga em reatores de leito fixo. Em colunas de leito expandido, o afluente é introduzido pela parte inferior da coluna, fazendo com que o leito de material adsorvente se expanda tal como um leito filtrante se expande durante a sua retrolavagem. Quando a capacidade de adsorção do material existente no fundo do leito se esgota, esta porção é removida e uma quantidade equivalente de material “virgem” ou regenerado é adicionada ao topo da coluna. Neste tipo de sistema, após estar estabelecido o equilíbrio operacional, não há aumento da perda de carga com o tempo. Em geral, reatores de leito expandido em fluxo ascendente podem apresentar uma maior presença de partículas finas (finos) do adsorvente no efluente tratado do que em contatores do tipo descendente, devido à expansão do leito provocar a criação destas partículas a partir de colisões e abrasão entre os grãos do material. Os finos produzidos possuem a capacidade de escapar do leito através dos caminhos (espaços “vazios”) criados pelo mesmo. Até o presente momento, poucos contatores (ou nenhum) deste tipo são usados em grandes estações de tratamento de água e efluentes (Metcalf e Eddy, 2003). O estudo do processo de adsorção em reatores de leito expandido, conhecido também como “adsorção em leito expandido” (*expanded-bed adsorption - EBA*), com a finalidade de aplicação ambiental é relatado por Thelen e Ramirez (1997). Estes autores salientam como desvantagem desta técnica a atual inexistência de uma adequada compreensão do processo de fluidização feita com os materiais comerciais disponíveis (carvão, resinas, etc).

O processo de troca iônica tem sido tradicionalmente realizado em equipamentos de leito fixo, mas o uso de reatores em leito fluidizado tem ganhado um número maior de aplicações para o mesmo devido às suas vantagens com relação aos reatores de leito fixo (Díaz *et al.*, 1998; Hwang e Lu, 1995). De acordo com Díaz *et al.* (1998), a principal vantagem de sistemas em leito fluidizado comparativamente aos sistemas de leito fixo é a maior transferência de massa entre as fases sólida e líquida, devido ao melhor contato existente entre estas duas fases, proporcionado pelo fenômeno de fluidização. De acordo com Hwang e Lu (1995), as desvantagens dos processos de troca iônica realizados em colunas de leito fixo, tais como aumento da queda de pressão e entupimento do leito, são eliminadas pelo uso de reatores em leito fluidizado. No entanto, os mesmos autores colocam que as curvas de ruptura obtidas para processos de troca iônica em colunas de leito fluidizado são menos

“bruscas” ou “estreitas” (*steep*) do que aquelas obtidas em colunas de leito fixo, ocasionando uma ruptura em volumes (ou tempos) menores de operação/tratamento.

No presente trabalho, a denominação de reator de leito “expandido/fluidizado” é utilizada para aqueles reatores operando com estados não-empacotados (fixos) do leito de partículas, podendo ser tanto expandido (ou mínima fluidização) como completamente fluidizado.

2.5 FLOCULAÇÃO DE MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS

O uso de flocos de materiais adsorventes pulverizados para o tratamento de águas e efluentes encontra-se atualmente em fase de desenvolvimento, estando o presente trabalho inserido nesta linha de pesquisa.

Em estudo sobre a técnica de adsorção de poluentes em flocos de carvão ativado pulverizado floculado (CAPF), realizado no LTM por Serpa (2000), foi observado que a floculação deste material pulverizado não afeta significativamente a capacidade de adsorção de certos solutos orgânicos (fenol e azul de metileno), devido à desprezível área ocupada pelo polímero floculante no contato com a superfície do material adsorvente. Ainda segundo Serpa (2000), a floculação do carvão ativado pulverizado também não altera significativamente a cinética de adsorção de fenol, o que não ocorre para o caso do azul de metileno, no qual a cinética diminui em função da estrutura dos flocos formados, dificultando a migração do adsorvato ao interior dos agregados.

Um trabalho similar envolvendo a adsorção de metais poluentes com bentonitas estruturalmente modificadas e floculadas foi realizado por De León (2002). Da mesma forma que Serpa (2000), o autor concluiu que o floculante não afeta significativamente a eficiência ou a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes em determinadas concentrações do polímero. A floculação de suspensões aquosas de materiais adsorventes pulverizados permitiu o uso destes materiais (usualmente utilizados em reatores do tipo batelada) em equipamentos de leito expandido/fluidizado de flocos (em operação contínua, diferentemente dos reatores em batelada), obtendo-se como principal vantagem a união dos processos de adsorção e separação sólido-líquido em uma única etapa (Serpa, 2000).

De acordo com Maes *et al.* (2003), a maior vantagem do uso de materiais adsorventes pulverizados para a remoção de poluentes dissolvidos em águas e efluentes consiste na sua grande área superficial específica disponível para a adsorção, sendo a principal desvantagem o

fato de ser onerosa e lenta a separação sólido-líquido através de sedimentação e/ou filtração. Assim, segundo os autores, uma possível forma de superar este problema consiste em promover a agregação ou floculação das partículas adsorventes pulverizadas (Maes *et al.*, 2003).

O uso de polímeros de alto peso molecular como floclulantes para suspensões de partículas finas tem sido amplamente aplicado e difundido em áreas de tecnologia mineral e tratamento de efluentes. Um mecanismo comumente aceito para a ação destes polímeros floclulantes consiste no auxílio dos mesmos para a formação de “pontes” moleculares entre as partículas individuais em suspensão (Hogg, 1999). De acordo com Hogg (1999), esta formação de “pontes” requer a adsorção de parte das moléculas de polímero na superfície das partículas. Desta forma, a compreensão dos fenômenos interfaciais envolvidos é de importância crítica para o desempenho dos processos de floclulação. Ainda, as forças hidrodinâmicas presentes durante a formação dos flocos são de suma importância devido ao caráter competitivo existente entre dois efeitos, aumento da frequência de colisão entre as partículas (necessária para o crescimento dos flocos) proporcionado por uma alta mistura ou agitação vigorosa do sistema, e fragmentação dos flocos formados devido às forças de cisalhamento também proporcionadas pela alta turbulência (Yeung, 1997).

Um estudo envolvendo a floclulação de uma bentonita organicamente modificada para a remoção de um contaminante orgânico (tetradecano) foi realizado por Maes *et al.* (2003). Neste trabalho, o processo foi realizado em curto tempo de contato entre uma suspensão da bentonita e o polímero floclulante (poliacrilamida aniônica de alto peso molecular) em um campo hidrodinâmico intenso ($G > 10^3 \text{ s}^{-1}$), sendo a técnica denominada pelos autores de “ultrafloclulação”. Esta, segundo os autores, seria uma alternativa à floclulação convencional nos casos em que a suspensão é pouco concentrada e/ou constituída de partículas adsorventes hidrofóbicas (Maes *et al.*, 2003).

3 EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Uma amostra (30 kg) de carvão ativado (código 118-90), proveniente da empresa Indústrias Químicas Carbomafra S.A.[®] (Brasil), foi utilizada nos estudos de adsorção e floculação. As características técnicas deste material particulado, fornecidas pelo fabricante, são mostradas na Tabela 2. O preço do material é de aproximadamente 0,93 US\$.kg⁻¹ (dados de março de 2003).

Tabela 2. Características do carvão ativado pulverizado.

Matéria-prima de origem	Vegetal
Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	600-1200
Número de Iodo (mg I ₂ .g ⁻¹)	mín. 800
Cinzas (%)	máx. 10
Umidade (%)	máx. 10
Granulometria	mín. 90% passante 400 Mesh Tyler [®] (37 µm)
Eficiência relativa ao melão (%)	mín. 100
Solubilidade em água	insolúvel
Odor	inodoro
Cor	preto
Estado físico	pó
Incompatibilidade	Ozônio, oxigênio líquido, cloro, permanganato

Soluções de floculantes com concentração de 100 mg.L⁻¹ foram preparadas com água deionizada para os estudos de floculação da zeólita natural. Foram utilizados os seguintes polímeros: NALCO 8589 (catiônico / ONDEO Nalco[®]), FLONEX 9045 (catiônico / SNF FLOERGER[®]), MAFLOC 115A (não-iônico / SNF FLOERGER[®]), QEMIFLOC AH1020 PWG (não-iônico / QEMI INTERNATIONAL[®]), MAFLOC 2990 (aniônico / SNF FLOERGER[®]).

Soluções do polímero floculante FLONEX 9045 em concentrações de 500 mg.L⁻¹ foram preparadas com água deionizada para os estudos envolvendo floculação de ambos materiais adsorventes (carvão ativado e zeólita natural).

Os reagentes de pureza analítica utilizados no preparo das soluções sintéticas para os estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal e fenol foram, respectivamente, sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄ - Nuclear[®]) e fenol (C₆H₅OH – Synth[®]). Soluções de HNO₃ e KOH foram utilizadas para os ajustes de pH nas determinações de potencial zeta. Nitrogênio líquido (N₂) de alta pureza (> 99,999 %) da Air Products[®] foi utilizado para determinação de área superficial específica para ambos os materiais (método de adsorção por nitrogênio). Azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃SCI.3H₂O) de pureza analítica (Synth[®]) foi utilizado na determinação da área superficial específica da zeólita via adsorção em meio aquoso. Cloreto de Sódio (NaCl) de pureza analítica (Synth[®]) foi utilizado para a modificação química da zeólita natural na determinação da sua capacidade de troca catiônica. Soluções aquosas de sulfato de sódio (Na₂SO₄) foram utilizadas nos ensaios de regeneração do leito de zeólita floculada.

Água deionizada foi utilizada no preparo das soluções aquosas em todos os ensaios em bancada e água de abastecimento público foi utilizada nos ensaios em escala semipiloto (reator de leito expandido/fluidizado).

Uma amostra de zeólita natural (12 kg), proveniente da empresa Minera Formas[®] (Chile), foi utilizada nos estudos de adsorção e floculação. As características técnicas deste material particulado, fornecidas pelo fabricante, são mostradas nas Tabelas 3 e 4. O preço do material está entre 0,5 e 0,8 US\$.kg⁻¹, sendo seu atual uso comercial o de aditivo de rações pecuárias (dados obtidos pelo fabricante em 20/06/2003).

Tabela 3. Características da zeólita natural Minera Formas[®] (dados fornecidos pelo fabricante).

Capacidade de troca catiônica (meq.g ⁻¹)	2,05
Massa específica média (g.cm ⁻³)	2,2
Composição mineralógica da amostra	Clinoptilolita (48%), Mordenita (30%), Albita (5%) e Quartzo (15%)
Granulometria	Passante peneira 100 Mesh Tyler [®] (149 µm)

Tabela 4. Composição química de zeólita natural Minera Formas[®] (dados fornecidos pelo fabricante).

SiO ₂	67,00 %
Al ₂ O ₃	13,00 %
TiO ₂	0,20 %
Fe ₂ O ₃	2,00 %
Na ₂ O	2,60%
K ₂ O	0,45%
CaO	3,20%
MgO	0,69%
MnO	0,04%
P ₂ O ₅	0,05%

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 ANÁLISES

A concentração de azul de metileno foi determinada em um fotômetro (Merck[®], modelo SQ 118) a 660 nm, sendo expressa em mg.L⁻¹.

A concentração de fenol foi determinada utilizando-se um ensaio colorimétrico modificado, baseado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995), que consiste na reação entre fenol, 4-aminoantipirina e ferrocianeto de potássio. A concentração do poluente é proporcional à cor analisada a 500 nm em um fotômetro (Merck[®], modelo SQ 118) após o término da reação. O valor obtido é expresso em mg.L⁻¹.

A concentração de nitrogênio amoniacal foi determinada utilizando-se o método titulométrico, com etapa preliminar de destilação, baseado no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1995). A concentração obtida é expressa em mg NH₃-N.L⁻¹, sendo a técnica adequada para concentrações superiores a 5 mg NH₃-N.L⁻¹. A etapa preliminar de destilação foi realizada em uma unidade automática de destilação a vapor (VELP SCIENTIFICA[®], modelo UDK 130 D) e a titulação em um titulador automático (Metrohm[®], modelo Titrino SM 702).

O pH das soluções e suspensões aquosas foi determinado em equipamento da marca ANALION[®], modelo PM 608.

A turbidez das suspensões aquosas foi determinada com o auxílio de um turbidímetro (HACH[®], modelo 2100N), sendo o resultado expresso em NTU.

3.2.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO

As amostras de carvão ativado e zeólita natural foram integralmente homogeneizadas através de um quarteamento e armazenadas adequadamente em quatro porções separadas, cada uma. Um peneiramento a seco em peneirador vibratório automático (Rotap[®], modelo RX-29-10) com peneira 100 Mesh Tyler[®] (abertura nominal de 149 μm) foi realizado nos materiais quarteados previamente ao seu uso, com a finalidade de remover partículas grosseiras que tenham passado pelos processos de peneiramento industrial (com imperfeições).

3.2.2.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A distribuição granulométrica das amostras dos materiais adsorventes foi determinada em equipamento de análise granulométrica de partículas (CILAS[®], modelo 1064). As análises foram realizadas em duplicata. Adicionalmente, uma classificação granulométrica de 100 g da amostra de zeólita natural foi realizada através de peneiramento a úmido com as peneiras 100, 200, 325 e 400 Mesh Tyler[®] (aberturas nominais de 149, 74, 44 e 37 μm , respectivamente) em peneirador vibratório automático.

3.2.2.2 ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial específica das amostras de carvão ativado e zeólita natural foi determinada em um equipamento da marca Quantachrome Instruments[®] (modelo Autosorb – 1) empregando nitrogênio (N_2) como adsorvato, sendo os dados obtidos de adsorção e dessorção analisados através do modelo BET (*multipoint BET*). Os dados obtidos para a zeólita natural foram também utilizados para uma avaliação da porosidade deste material, representada pelos seguintes parâmetros: volume total de poros ($d < 206 \text{ nm}$), área superficial e volume dos microporos ($d < 2 \text{ nm}$; *Micropore Analysis Method*).

A área superficial específica da amostra de zeólita natural foi também determinada pelo método de adsorção de azul de metileno (van den Hul e Lyklema, 1968). Soluções aquosas (50 mL) de azul de metileno (100 mg.L^{-1}) foram agitadas por uma hora (frascos agitados) em agitador orbital (Marconi[®]) a temperatura ambiente na presença de diferentes quantidades do material sólido (0,05 a 0,3 g) e deixadas em repouso por 23 horas. As suspensões foram centrifugadas em uma centrífuga laboratorial (Sigma Laborzentrifugen[®], modelo 2K15) após este intervalo de tempo e as concentrações de azul de metileno das soluções centrifugadas foram determinadas. O procedimento experimental foi realizado em triplicata. A adsorção do corante seguiu o modelo de Langmuir (Eq. 2), sendo a área superficial disponível ao azul de metileno calculada a partir da saturação com a formação de uma monocamada de moléculas do corante (q_{max}), considerando a área da seção transversal da molécula de azul de metileno de $1,08 \text{ nm}^2$ (van den Hul e Lyklema, 1968).

3.2.2.3 POTENCIAL ZETA

O potencial zeta dos materiais adsorventes pulverizados foi medido para diversos valores de pH do meio em equipamento de microeletroforese (Brookhaven Instruments Corporation[®], modelo Zeta Plus). As partículas do material (peneiradas a seco em tamanho abaixo de $37 \text{ }\mu\text{m}$ – exceto para o carvão ativado pulverizado) foram suspensas em uma solução aquosa de KNO_3 $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e o pH ajustado através da adição de HNO_3 (valores menores que 7) e KOH (valores maiores que 7). Para cada valor de pH foram realizadas 5 medidas da mobilidade eletroforética, convertidas em valores de potencial eletrocinético zeta (expresso em mV). Os valores médios foram calculados e a determinação foi realizada em duplicata.

Para o caso da zeólita natural saturada com o íon amônio, suspensões do material foram preparadas pelo mesmo procedimento acima descrito, exceto pelo fato da amostra original (zeólita natural) ter sido previamente saturada com uma solução de $100 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal em ensaio de frasco agitado (ver 3.2.3).

3.2.2.4 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica das amostras de zeólita natural e carvão ativado foi avaliada baseada nos princípios de picnometria. Uma massa conhecida de material foi inserida em um

balão volumétrico e a massa de água necessária para completar o volume nominal do recipiente foi determinada em balança analítica (SARTORIUS[®], modelo BP 210 S, precisão de $\pm 0,1$ mg). A diferença entre o volume nominal do balão e o volume ocupado pela massa de água determinada (calculado com auxílio da massa específica da água) corresponde ao volume do material inserido. A relação entre a massa de material pesada e o seu correspondente volume fornece o valor de massa específica, expresso em $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. O procedimento experimental foi realizado em duplicata.

3.2.2.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA

Fotomicrografias digitais (em diversos graus de magnificação) das partículas da amostra de zeólita natural, assim como uma estimativa da sua composição química elementar (*Energy Dispersion X-Ray /EDX*), foram obtidas no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF) da UFRGS através do uso de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da marca PHILIPS[®], modelo XL20. A amostra foi previamente disposta em um suporte adequado e coberta (metalizada) com uma fina camada (aproximadamente 20 nm) de ouro (Au) em uma câmara de vácuo de argônio (Balzers Union[®], modelo SCD 040), a fim de possibilitar a obtenção das imagens.

3.2.2.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A capacidade de troca catiônica da zeólita natural foi determinada a partir de modificação química (homoionização) do material com NaCl. Uma quantidade do material (5 g) foi posta em contato com 50 mL de uma solução 1M de NaCl por 24 horas em temperatura ambiente, sendo a suspensão resultante agitada em um agitador orbital. A suspensão final foi filtrada com papel filtro quantitativo (QUANTY[®], modelo JP 41, maioria dos poros com tamanho de 28 μm) e lavada com água deionizada por três vezes consecutivas. O material modificado úmido foi seco em condições ambiente por um período de 48 h e utilizado posteriormente em ensaios de adsorção de nitrogênio amoniacal para determinação da capacidade de troca catiônica. Estes foram similares aos ensaios de adsorção com nitrogênio amoniacal descritos no item 3.2.3, com as seguintes condições experimentais: 0,25 g de zeólita; 100 mL de solução 100 mg $\text{NH}_3\text{-N}\cdot\text{L}^{-1}$; tempo de contato de 2 h.

O procedimento experimental também foi realizado com água deionizada em substituição da solução de NaCl, a fim de verificar a influência da lavagem do material na sua capacidade de troca catiônica. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.2.2.7 UMIDADE

A umidade da amostra de zeólita natural foi avaliada por meios gravimétricos. Uma quantidade do material (1 g) foi seca em estufa (Biomatic[®]) a temperatura constante de 100°C por um período de 24 h. O material seco foi resfriado em um dessecador e sua massa foi determinada em balança analítica para diversos instantes de tempo (cronômetro digital com precisão de $\pm 0,01$ segundo), obtendo-se desta forma uma estimativa da cinética de absorção de umidade do ar pelo material. A diferença entre a massa do material seco (primeiro instante de tempo após a retirada do dessecador) e a massa do material úmido em equilíbrio com o ambiente (último instante de tempo) foi utilizada para o cálculo da umidade da amostra original. O procedimento experimental foi realizado em duplicata.

3.2.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS (ENSAIOS EM BATELADA: FRASCOS AGITADOS)

Os experimentos de adsorção de poluentes em materiais adsorventes pulverizados foram realizados em frascos de vidro com tampa (frascos agitados) contendo o material particulado, aos quais foram adicionados 100 mL da solução sintética na concentração desejada do poluente. A agitação do sistema foi promovida em agitador orbital (aproximadamente 35 rpm) na temperatura ambiente por determinado intervalo de tempo, sendo a mistura posteriormente filtrada a vácuo (compressor-aspirador da marca DIA-PUMP[®], modelo CA L) com membrana filtrante (Schleicher&Schuell[®], modelo ME-25, diâmetro médio de poros de 0,45 μm). O filtrado foi analisado (pH e concentração do poluente) e cada ensaio foi realizado em duplicata.

A cinética dos processos de adsorção foi determinada pelo procedimento acima descrito, variando-se o tempo de contato entre o material adsorvente (2,5 g.L⁻¹) e a solução contendo o poluente (100 mg.L⁻¹).

A obtenção da isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural (dados de equilíbrio) foi realizada a partir do procedimento descrito, utilizando-se soluções de concentrações distintas do poluente em contato por 2 horas (tempo suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio) com uma mesma quantidade (massa) definida do material adsorvente. Para a isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado, o mesmo procedimento descrito foi realizado, exceto que uma solução inicial de fenol de determinada concentração foi utilizada, variando-se a massa de carvão ativado presente no frasco.

A quantidade de poluente removida por unidade de massa do material adsorvente (q) foi calculada de acordo com a Eq. 1, que foi também utilizada como uma equação de balanço de massa para reatores do tipo batelada (caso dos frascos agitados). Para tanto, explicita-se na Eq. 1 o parâmetro $q = f(C_f)$ para dadas condições de operação da batelada (ex.: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m = 0,25 \text{ g}$; $V = 0,1 \text{ L}$). A função resultante (comumente chamada de linha de operação) é então plotada no mesmo diagrama das isotermas obtidas experimentalmente, sendo a intersecção resultante entre estas curvas equivalente ao ponto final (equilíbrio) da batelada (previsão da concentração final do poluente – C_f).

Um modelo cinético para reações reversíveis de primeira ordem (RRPO), dado pela Eq. 5, foi utilizado para descrever os dados cinéticos obtidos em batelada. Os modelos de Langmuir e Freundlich, dados pelas Eq. 2 e Eq. 3, respectivamente, foram utilizados na descrição dos dados de equilíbrio obtidos (isotermas). O ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich a estes dados foi realizado através de linearização da Eq. 2 e da Eq. 3, dadas pela Eq. 8 e Eq. 9, respectivamente.

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{K \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_f \quad (8)$$

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_f \quad (9)$$

Os experimentos de adsorção de poluentes via materiais adsorventes misturados foram realizados em frascos de vidro de 100 mL com tampa (frascos agitados). As quantidades de zeólita natural (0,25 g), carvão ativado pulverizado (0,25 g) e da mistura destes materiais (0,5 g = 0,25 g + 0,25 g) foram adicionadas separadamente em cada frasco, juntamente com 100 mL de uma solução sintética contendo simultaneamente 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ de nitrogênio

amoniacoal e 100 mg.L^{-1} de fenol. A agitação do sistema foi promovida em agitador orbital (aproximadamente 35 rpm) na temperatura ambiente durante 2 horas, sendo a mistura posteriormente filtrada a vácuo com membrana filtrante. O filtrado foi analisado (pH, concentrações de nitrogênio amoniacoal e fenol) e cada ensaio foi realizado em duplicata. A quantidade de poluente adsorvido por unidade de massa do material adsorvente (q) foi calculada de acordo com a Eq. 1. Para o caso da mistura dos materiais adsorventes, a massa de material adsorvente (m) considerada para o cálculo de q foi aquela correspondente a um material separado (0,25 g) e não àquela de toda a mistura (0,5 g).

3.2.4 ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO

A floculação dos materiais adsorventes foi estudada em ensaios de testes de jarros, utilizando um equipamento da marca JAR-TEST[®] (modelo JT101). Estes consistiram na adição de uma quantidade desejada de solução de polímero floculante em jarros (Bécker de 600 mL) contendo a mistura entre a solução aquosa de poluente (500 mL com 100 mg.L^{-1}) e o material adsorvente ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$). A suspensão foi deixada em agitação de 120 rpm por 10 minutos antes da adição de floculante para que o equilíbrio químico da adsorção fosse alcançado. Imediatamente após a adição de floculante, foram obedecidos os seguintes tempos de contato: 4 minutos de agitação rápida (120 rpm), 6 minutos de agitação lenta (50 rpm) e 5 minutos de decantação. O sobrenadante final foi coletado para determinação da turbidez residual. O procedimento foi realizado simultaneamente para diversos volumes adicionados de floculante (distintas concentrações). Uma amostra sem adição de floculante (branco) foi preparada em forma paralela para a determinação da turbidez inicial da suspensão. Os ensaios foram realizados em duplicata.

A velocidade de sedimentação dos flocos formados nos testes de jarros foi determinada em proveta de 100 mL, avaliando-se o tempo de sedimentação dos mesmos para uma distância percorrida de 10 cm, após agitação manual do frasco. Adicionalmente, o volume dos flocos foi determinado em um Cone de Imhof após decantação (1 h) de 1 L de suspensão previamente floculada em célula de 2 L.

O procedimento experimental dos estudos de floculação foi realizado de forma similar para a mistura dos materiais adsorventes (carvão ativado pulverizado e zeólita natural), ambos com $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ em suspensão (concentração total de 5 g.L^{-1}).

3.2.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM FLOCOS DE MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS (ENSAIOS EM BATELADA: FRASCOS AGITADOS)

Os estudos de adsorção de poluentes em materiais adsorventes floculados foram realizados de forma similar aos respectivos experimentos com os materiais originalmente pulverizados. No entanto, para efetuar uma adequada floculação previamente ao contato entre o poluente e o material sólido floculado, 50 mL de água deionizada foram adicionados aos frascos de vidro contendo o material pulverizado. O volume de solução de floculante (500 mg.L⁻¹), adequado à concentração de floculante desejada, foi adicionado e os frascos foram dispostos no agitador orbital durante 1 minuto com agitação rápida (dispersão e mistura do polímero) e 1 minuto de agitação lenta (formação dos flocos). Posteriormente, os frascos foram retirados do agitador para adição de 50 mL de solução de poluente com o dobro da concentração desejada (diluição a 50%). Estes foram finalmente dispostos novamente no agitador orbital para o tempo de contato desejado, conforme procedimento realizado nos experimentos com os materiais pulverizados.

Para o caso da obtenção dos dados de equilíbrio da adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado floculado, o procedimento realizado foi similar ao da obtenção da isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural, fixando a massa de material sólido e variando a concentração das soluções iniciais do poluente (ver 3.2.3).

Os experimentos de adsorção de poluentes em flocos de materiais adsorventes misturados foram realizados em frascos de vidro de 100 mL com tampa (procedimento similar ao realizado para materiais adsorventes misturados pulverizados – ver item 3.2.3). As quantidades de zeólita natural (0,25 g), carvão ativado pulverizado 0,25 g e da mistura destes materiais (0,5 g = 0,25 g + 0,25 g) foram adicionadas separadamente em cada frasco, juntamente com 50 mL de água deionizada. Após a adição da quantidade desejada de floculante, uma agitação rápida (aproximadamente 70 rpm) do sistema foi promovida em agitador orbital por 1 minuto para dispersão e mistura do floculante, e uma agitação lenta (aproximadamente 35 rpm) foi proporcionada por 1 minuto para a formação dos flocos. Um volume (50 mL) de solução sintética com o dobro da concentração inicial desejada (diluição 1:1 ou 50%) foi colocado em contato com os flocos e a agitação do sistema foi promovida na temperatura ambiente por 2 horas no agitador orbital (aproximadamente 35 rpm). A mistura foi posteriormente filtrada a vácuo com membrana filtrante. O filtrado foi analisado (pH, concentração de nitrogênio amoniacal e concentração de fenol) e cada experimento foi

realizado em duplicata. A quantidade de poluente adsorvido por unidade de massa do material adsorvente (q) foi calculada de acordo com a Eq. 1. Para o caso da mistura dos materiais adsorventes, a massa considerada foi a correspondente a um material separado (0,25 g) e não a de toda mistura (0,5 g).

3.2.6 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM REATOR DE LEITO EXPANDIDO/FLUIDIZADO DE FLOCOS ADSORVENTES

Os experimentos de adsorção de poluentes com flocos de materiais adsorventes pulverizados em reator de leito expandido/fluidizado (escala semipiloto) consistiram na passagem de uma solução sintética de poluente em fluxo ascendente pelo leito de flocos do material adsorvente numa vazão suficiente para alcançar uma expansão/fluidização do mesmo.

O reator de geometria cilíndrico-cônica utilizado, mostrado na Figura 3, apresenta três zonas distintas: dispersão (região de entrada do fluxo ascendente: 15 cm de altura e volume de 0,5 L), adsorção (região cilíndrica; 10 cm de diâmetro e 60 cm de altura; volume de 5 L) e recolhimento (região cilíndrico-cônica; 40 cm de altura total e volume de 10 L). Uma tela de aço inoxidável foi utilizada entre a zona de dispersão e de adsorção, permitindo a retenção inferior dos flocos de material adsorvente (quando a vazão é nula) e uma melhor distribuição do fluxo ascendente de alimentação.



Figura 3. Reator de leito expandido/fluidizado.

O sistema experimental consistiu em dois tanques de fibra de vidro (capacidade de 500 L), uma bomba helicoidal (Netzch[®], modelo 2NE30A, capacidade de 1 a 30 L.min⁻¹) com controle de vazão (controlador Weg[®], modelo CFW 07) para alimentação da solução ao reator e o reator propriamente dito. A Figura 4 mostra um esquema representando o sistema utilizado.

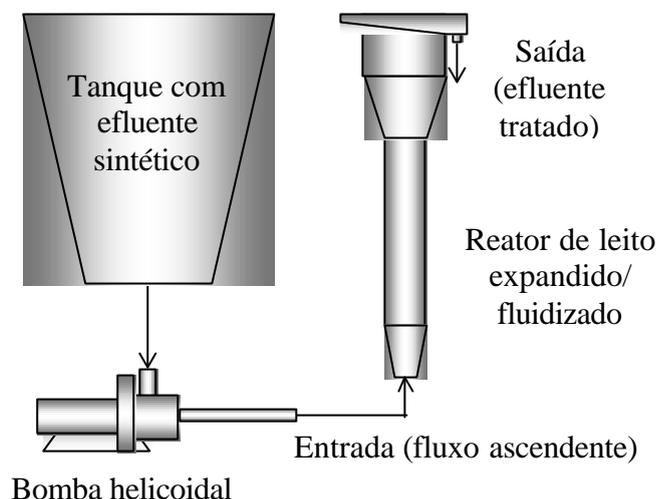


Figura 4. Sistema experimental para estudos com reator de leito expandido/fluidizado.

A solução sintética de poluente foi preparada diretamente nos tanques com a adição da massa do correspondente reagente no volume apropriado de água (abastecimento municipal). A adequada mistura e homogeneização da solução foi realizada via agitação pneumática (borbulhamento de ar).

A massa de material adsorvente utilizada foi previamente dispersa em 2 L de água (em balde de 6 L) e floculada com agitação manual, em uma proporção floculante/material adsorvente (mg.g^{-1}) previamente estabelecida nos estudos em escala de bancada. O material floculado foi colocado no equipamento por sua abertura superior e deixado sedimentar durante 1 minuto, sendo medida a altura do leito resultante (usando uma escala na parede do reator). Após início da alimentação da solução sintética (vazão volumétrica – Q - mantida constante ao longo do ensaio), o tempo de ensaio iniciou a ser contado juntamente com o primeiro volume que sai do equipamento (efluente tratado). Amostras da corrente de saída foram coletadas em diversos tempos e filtradas (filtros de café Melitta[®] - 103) para a determinação da sua concentração de poluente (C). Duas amostras da solução sintética de alimentação (C_i) foram coletadas no início e no final do ensaio, respectivamente, em um ponto (torneira) imediatamente a montante da entrada do reator. A altura do leito de flocos e a

temperatura do efluente tratado ao longo do ensaio foram monitoradas. Os ensaios foram realizados em duplicata. Os valores médios obtidos foram utilizados para a obtenção da curva de ruptura, onde a razão da concentração de poluente na saída do reator (C) pela concentração inicial (C_0) é plotada versus o volume de efluente sintético tratado (V : produto da vazão volumétrica pelo tempo de ensaio).

A massa total de poluente adsorvido até o ponto de exaustão do leito (M) é calculada pela área abaixo da curva ($C_i - C$) versus volume tratado (V), dada pela Eq. 10 (Metcalf e Eddy, 2003).

$$M = \int (C_i - C) dV \quad (10)$$

No entanto, o volume de efluente tratado considerado na integração numérica da Eq. 10 (obtenção da área abaixo da curva pelo método dos trapézios) foi aquele compreendido entre o início real da alimentação de efluente sintético (estimado pela soma dos volumes de água existentes no sistema acessório e no reator antes do início do processo) e o volume correspondente ao ponto experimental imediatamente posterior à exaustão do leito ($C/C_i = 0,95$). A razão (M/m) entre a massa total de poluente adsorvido (M) e a massa de material adsorvente empregada no leito (m) foi utilizada como parâmetro de comparação entre as condições experimentais testadas.

Os experimentos de adsorção de poluentes com flocos de misturas de materiais adsorventes pulverizados no reator de leito expandido/fluidizado foram realizados da mesma forma conforme os procedimentos acima descritos. As massas de cada material foram misturadas na etapa de dispersão em água (recipiente de 6 L).

Os estudos de regeneração do leito de zeólita floculada saturada com o íon amônio (NH_4^+) foram realizados de forma similar à obtenção das curvas de ruptura. Primeiramente, após a saturação do leito em ensaio de adsorção de nitrogênio amoniacal (Adsorção 1), este foi lavado com a passagem de um fluxo ascendente de água (2,5 L) (após prévia purga de 1 minuto da solução existente na bomba e nas tubulações). Uma solução sintética contendo $3,1 \text{ g.L}^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4), ajustada a um valor de pH de 12 com NaOH 1M, foi preparada em um tanque cilíndrico (capacidade de 40 L) e utilizada para alimentação do reator numa vazão menor do que aquela utilizada para a obtenção da curva de ruptura (Adsorção 1), visando uma melhor regeneração do leito. Amostras da corrente de saída foram coletadas em diversos tempos para a determinação da concentração do poluente em função do

volume de solução regenerante utilizado (curva de eluição - regeneração). O efluente total do ensaio de regeneração foi coletado em um tanque, sendo medidos o volume final coletado e a concentração final de poluente para posterior determinação da massa total de poluente dessorvida do leito. Esta massa também foi determinada através de cálculo da área abaixo da curva de eluição obtida (método dos trapézios). A altura do leito de flocos e a temperatura do efluente ao longo do ensaio foram monitorados. Após a regeneração do leito e uma nova lavagem do mesmo com água (10L), um novo ensaio para obtenção da curva de ruptura (Adsorção 2) foi realizado para verificação da influência da regeneração na eficiência de adsorção do poluente (comparação entre curvas de ruptura). Os ensaios foram realizados em duplicata.

Os estudos de regeneração do leito de carvão ativado floculado saturado com fenol foram realizados tendo a finalidade de testar a viabilidade de uma dentre as diversas técnicas de regeneração existentes para o carvão ativado (ver item 2.3.1.1). A técnica realizada consistiu primeiramente na filtração (com filtro de papel da marca QUALY[®], maioria dos poros com tamanho de 14 μm) em filtro a vácuo do leito de flocos saturado, obtido em ensaio de adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado. A torta resultante foi imediatamente colocada em estufa com temperatura na faixa entre 90 e 110°C durante 3 horas. Neste período, a torta foi quebrada e moída com uma garrafa de vidro a fim de aumentar a velocidade de secagem do material (e volatilização do fenol). O material seco resultante foi moído e peneirado em peneira 100 Mesh Tyler[®] (tamanho menor que 149 μm), sendo utilizado posteriormente em ensaio de adsorção de fenol com reator de leito expandido/fluidizado de flocos, em uma forma similar ao procedimento realizado com o carvão ativado “virgem” (amostra não utilizada), exceto pelo uso de metade da massa virgem utilizada (devido a perdas de material do leito saturado no processo de regeneração).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO

4.1.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

As distribuições granulométricas da amostra de zeólita natural obtidas pelo analisador de tamanho de partículas CILAS[®] e através de classificação a úmido com peneiras são mostradas na Figura 5 e na Figura 6, respectivamente.

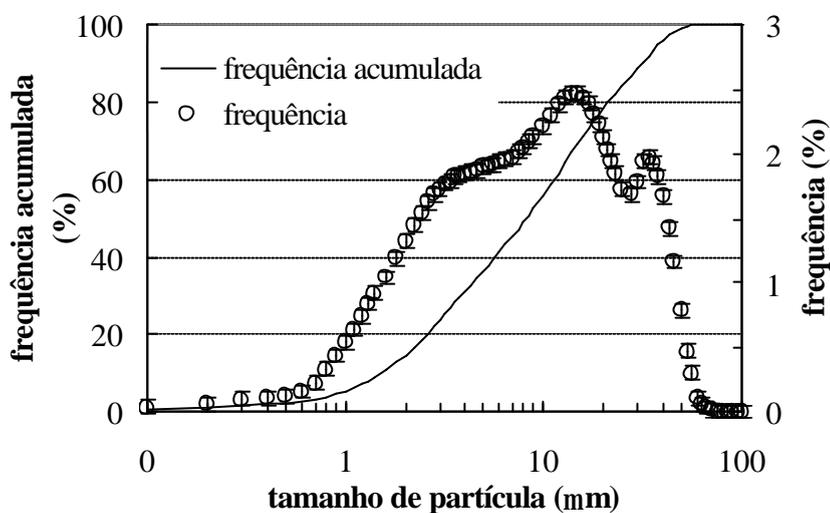


Figura 5. Distribuição granulométrica de amostra de zeólita natural – Análise CILAS[®].

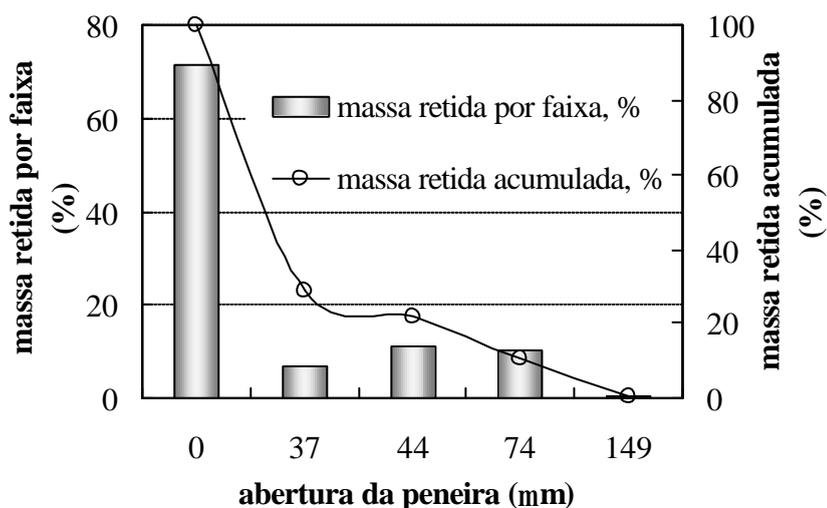


Figura 6. Distribuição granulométrica de amostra de zeólita natural – Análise via peneiramento a úmido.

Conforme as Figuras 5 e 6, a amostra de zeólita natural possui praticamente 100 % das partículas com tamanho inferior a $149 \mu\text{m}$ (100 Mesh Tyler[®]), ratificando o mesmo dado divulgado pela empresa fornecedora do material (Tabela 3). É possível também evidenciar, através dos resultados obtidos pelos dois métodos distintos, uma grande quantidade (maior que 70%) de partículas menores que $37 \mu\text{m}$ (400 Mesh Tyler[®]) na amostra. O diâmetro volumétrico médio obtido (análise CILAS[®]) para a amostra de zeólita natural foi de $12,5 \mu\text{m}$ (Erro exp.: $\pm 1,0 \mu\text{m}$).

A distribuição granulométrica da amostra de carvão ativado, obtida pelo analisador de tamanho de partículas CILAS[®], é mostrada na Figura 7.

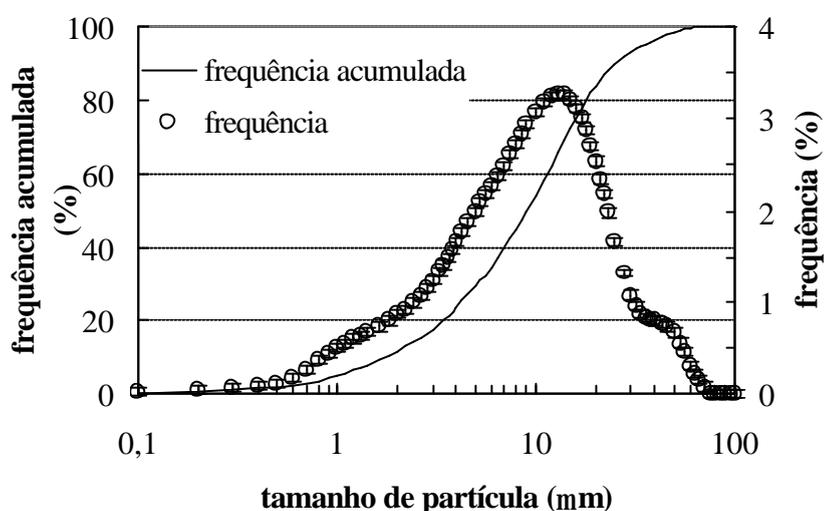


Figura 7. Distribuição granulométrica de amostra de carvão ativado – Análise CILAS[®].

A Figura 7 mostra que o carvão ativado utilizado possui 100 % das partículas com tamanho inferior a $149 \mu\text{m}$ (100 Mesh Tyler[®]), sendo possível também evidenciar uma grande quantidade (maior que 80%) de partículas menores que $37 \mu\text{m}$ (400 Mesh Tyler[®]) na amostra. O diâmetro volumétrico médio obtido (análise CILAS[®]) para a amostra de carvão ativado foi $12,0 \mu\text{m}$ (Erro exp.: $\pm 0,4 \mu\text{m}$). A distribuição granulométrica obtida evidencia a forma pulverizada do material (tamanho de partícula $< 740 \mu\text{m}$) (Metcalf e Eddy, 2003).

A Figura 8 estabelece a comparação entre a distribuição granulométrica obtida pela análise CILAS[®] para o carvão ativado e aquela obtida pelo mesmo método para a amostra de zeólita natural.

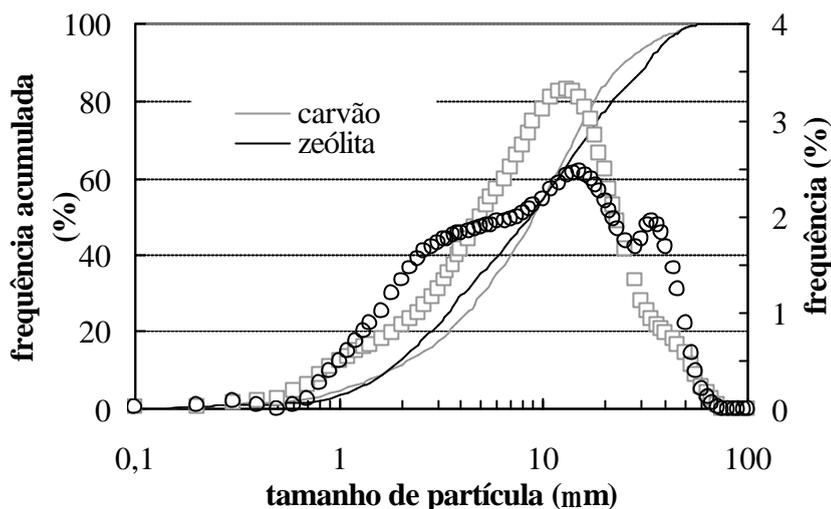


Figura 8. Distribuição granulométrica das amostras de carvão ativado e zeólita natural – Análise CILAS®.

Conforme a Figura 8, os materiais adsorventes em estudo possuem distribuições granulométricas muito similares, permitindo estabelecer comparações em relação a parâmetros influenciados pela granulometria de materiais particulados (cinética, etc) nos estudos de adsorção de poluentes.

4.1.2 ÁREA SUPERFICIAL

A área superficial específica disponível ao azul de metileno para a amostra de zeólita natural foi determinada em $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os dados de equilíbrio (isoterma) e seu correspondente modelo ajustado (Langmuir - Eq. 2), obtidos para o cálculo deste valor, são mostrados na Figura 9.

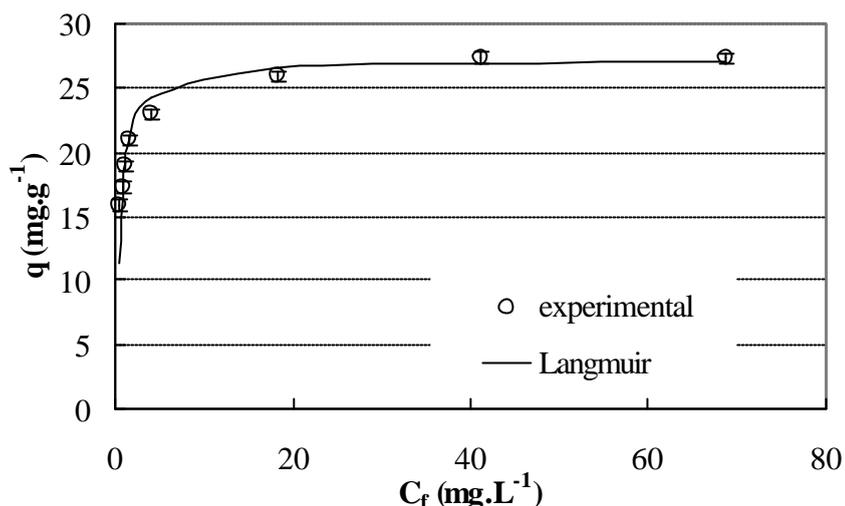


Figura 9. Isoterma de adsorção de azul de metileno em zeólita natural. C_0 : 100 mg.L⁻¹; T: 22°C; t_{cont} : 24 h. Erro exp.: $\pm 1,1$ mg.L⁻¹ ($\pm 0,4$ mg.g⁻¹).

De acordo com a Figura 9, a capacidade máxima (q_{max}) de adsorção de azul de metileno pela zeólita natural é de aproximadamente 27 mg.g⁻¹, mostrando adicionalmente que o material estudado possui também uma alta capacidade de adsorção deste tipo de substância corante (potencial aplicação no tratamento de águas e efluentes contaminados por corantes orgânicos).

O valor de área superficial específica obtido para a zeólita natural pelo modelo BET (*multipoint* BET) através da adsorção de nitrogênio foi de 177 m².g⁻¹. De acordo com Da Luz (1995), valores de área superficial específica encontrados comumente para zeólitas naturais do tipo clinoptilolita e mordenita são de aproximadamente 300 m².g⁻¹ e 400 m².g⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos para a porosidade do material mostraram um volume total de poros ($d < 206$ nm) de 0,26 cm³.g⁻¹, assim como um volume e área superficial de microporos ($d < 2$ nm) de 0,043 cm³.g⁻¹ e 69 m².g⁻¹, respectivamente. Por diferença, o volume de meso ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) e macroporos ($d > 50 \text{ nm}$) fica estimado em torno de 0,22 cm³.g⁻¹ (Gregg e Sing, p. 25, 1982).

Os resultados aparentemente conflitantes de área superficial específica para a zeólita natural, obtidos pelos métodos de adsorção de azul de metileno e de nitrogênio, podem ser explicados pelos distintos tamanhos (área da seção transversal) das moléculas destes adsorvatos (N₂: 0,162 nm².molécula⁻¹; azul de metileno: 1,08 nm².molécula⁻¹). Esta significativa diferença faz com que a acessibilidade destas moléculas dentro da estrutura interna porosa do material seja muito diferente. Ainda, conforme indicado por diversos estudos relatados na literatura especializada (Ribeiro *et al.*, 2003; van den Hul e Lyklema,

1968), as medidas de área superficial específica dependem comumente do método de medição selecionado e das condições experimentais estabelecidas, gerando muitas vezes resultados distintos.

O valor de área superficial específica obtido para a amostra de carvão ativado pelo modelo BET (*multipoint* BET) através da adsorção de nitrogênio foi de $702 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O valor obtido encontra-se dentro da faixa de área superficial fornecida pelo fabricante (600 a $1100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; Tabela 2) e levemente abaixo daquela encontrada na literatura (800 a $1800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; Metcalf e Eddy, 2003).

4.1.3 POTENCIAL ZETA

Os valores médios de potencial zeta obtidos para a amostra de zeólita natural e saturada com o íon amônio, assim como as suas respectivas curvas polinomiais de terceiro grau ajustadas aos dados ($R^2 > 0,99$), são mostrados na Figura 10 em função do pH do meio.

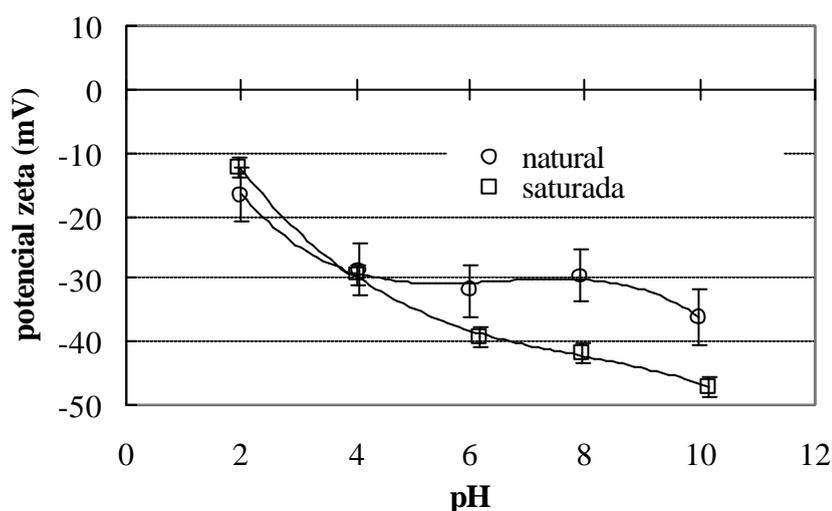


Figura 10. Potencial zeta das partículas de zeólita natural e saturada com íon amônio em função do pH. Erro exp. (natural): $\pm 4,3 \text{ mV}$; Erro exp. (saturada): $\pm 1,7 \text{ mV}$.

Os resultados obtidos demonstram que os grupos funcionais da superfície do material são negativamente carregados em toda a faixa de pH estudada e que a adsorção de nitrogênio amoniacoal não interfere significativamente nos valores de potencial zeta medidos, indicando que o mecanismo de adsorção do poluente não é simplesmente eletrostático (neutralização de cargas), mas o resultado de uma reação de troca iônica. Os valores encontrados de potencial zeta são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos por Andrade e De Andrade (2003) para uma zeólita natural brasileira (estilbita).

Os valores médios de potencial zeta obtidos para a amostra de carvão ativado, assim como a curva polinomial de terceiro grau ajustada aos mesmos ($R^2 > 0,99$), são mostrados na Figura 11 em função do pH do meio.

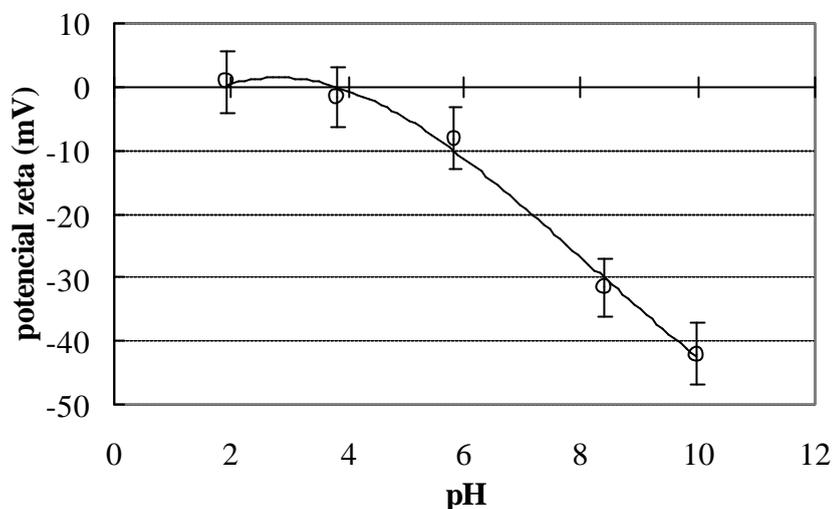


Figura 11. Potencial zeta das partículas de carvão ativado em função do pH. Erro exp.: $\pm 4,8$ mV.

Conforme mostrado na Figura 11, o material apresenta valores de potencial eletrocinético zeta negativos em valores de pH superiores a aproximadamente 4 (ponto isoelétrico). Estes dados estão de acordo com valores negativos de potencial zeta encontrados na literatura para certos carvões ativados comerciais (em pH neutro e básico) (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1980). O valor do ponto isoelétrico obtido (pH 4) é similar àquele obtido por Serpa (2000) para um carvão ativado pulverizado (pH 5,4). Ainda, conforme observado por Serpa (2000), os valores absolutos do potencial zeta determinados acima do ponto isoelétrico foram maiores do que aqueles obtidos abaixo do mesmo, mostrando uma maior adsorção de íons OH^- do que de prótons (H^+) pela superfície do material.

A Figura 12 estabelece a comparação entre os valores de potencial zeta obtidos para o carvão ativado e aqueles obtidos para a amostra de zeólita natural e saturada com amônio.

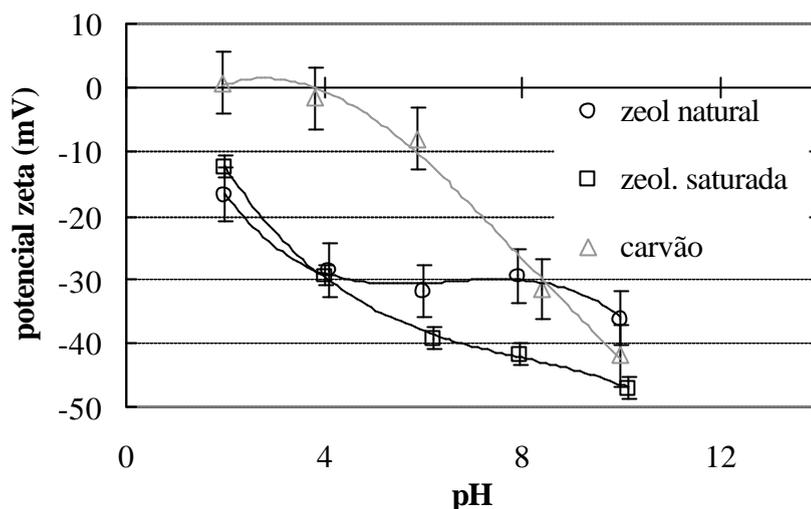


Figura 12. Potencial zeta das partículas de carvão ativado e zeólita natural/saturada (NH_4^+) em função do pH.

A Figura 12 mostra que ambos os materiais possuem valores negativos de potencial zeta na faixa neutra de pH (entre 5 e 8), indicando o possível uso de um polímero catiônico para a floculação destes materiais quando em contato com as soluções dos poluentes a serem adsorvidos (100 mg.L^{-1} de fenol ou nitrogênio amoniacal – soluções de pH neutro ou levemente ácido). Ainda, o fato da carga superficial das partículas de ambos materiais ser negativa evita a heteroagregação entre as mesmas quando estas estão presentes em uma suspensão (mistura dos materiais adsorventes).

4.1.4 MASSA ESPECÍFICA

Os valores médios obtidos de massa específica para o carvão ativado e para a zeólita natural foram, respectivamente, $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ (Erro exp.: $\pm 0,004 \text{ g.cm}^{-3}$) e $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ (Erro exp.: $\pm 0,008 \text{ g.cm}^{-3}$). Esta diferença de massa específica entre os dois materiais é significativa para o uso de flocos dos mesmos em reatores de leito expandido/fluidizado, pois, teoricamente, quanto maior for a massa específica do material, maior será a velocidade de sedimentação das partículas (discretas e não-floculentas) (Metcalf e Eddy, 2003) e, conseqüentemente, a velocidade mínima de fluidização (v_{mf}) (Vaid e Sem Gupta, 1978).

4.1.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA

Fotomicrografias de partículas (grãos) da amostra de zeólita natural, obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), são mostradas nas Figuras 13 e 14.

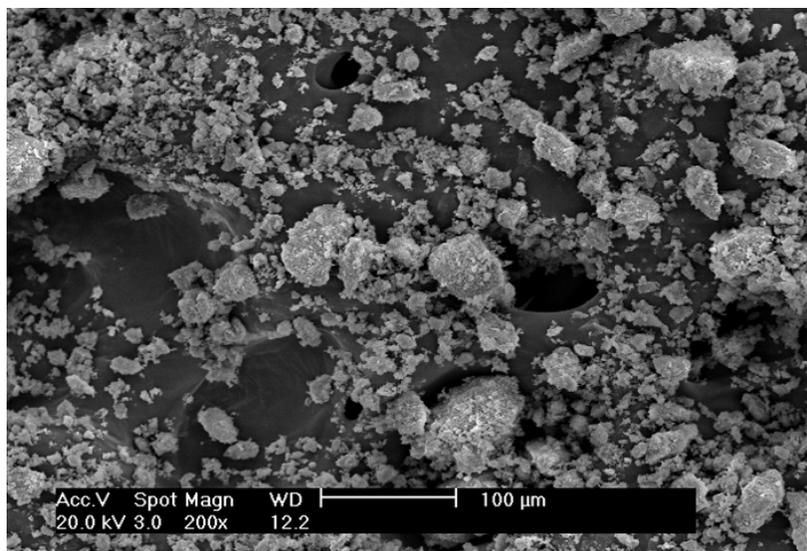


Figura 13. Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para partículas de zeólita natural. O comprimento da barra (escala) equivale a 100 µm e a magnificação é de 200X.



Figura 14. Imagem (MEV) de um grão de zeólita natural. O comprimento da barra (escala) equivale a 50 µm e a magnificação é de 562X.

Uma análise qualitativa aproximada (obtida por EDX) da composição química elementar para o grão de zeólita natural, mostrado na Figura 14, pode ser visualizada na Figura 15.

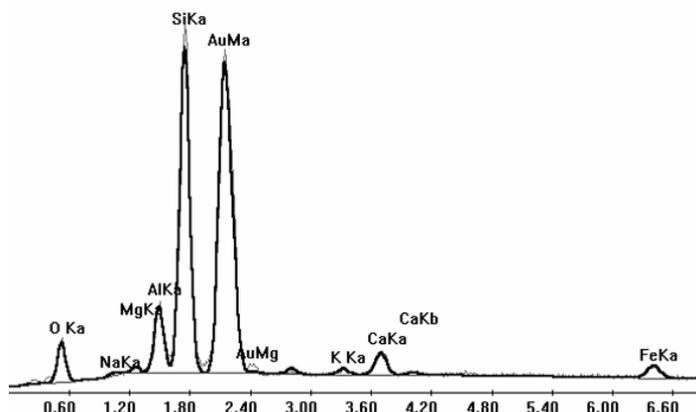


Figura 15. Análise química qualitativa (obtida por EDX) para grão de zeólita natural (ver Figura 14).

A Figura 15 mostra, além do pico referente à fina camada de ouro (Au) necessária para obtenção das fotomicrografias, que os principais elementos químicos (Al, Si, O, Na, Mg, K, Ca e Fe) estão presentes na estrutura da amostra de zeólita natural, em acordo com a análise química fornecida pelo fabricante (Tabela 4).

4.1.6 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

A capacidade de troca catiônica obtida para a amostra de zeólita natural através de modificação química com NaCl (homoionização) foi $18,3 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$ ($1,02 \text{ meq NH}_4^+.\text{g}^{-1}$). Os resultados obtidos para a amostra natural sem tratamento e para a amostra lavada com água deionizada foram $13,4$ e $15,3 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$ ($0,74$ e $0,85 \text{ meq NH}_4^+.\text{g}^{-1}$), respectivamente. O erro experimental foi de $\pm 1,0 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$ ($\pm 0,055 \text{ meq NH}_4^+.\text{g}^{-1}$).

O processo de homoionização da zeólita aumenta claramente a sua capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal em aproximadamente 37%, sendo também observado um aumento de capacidade devido à lavagem com água deionizada (14%). Este último fato deve-se à presença de poeira e outras contaminações superficiais (sais precipitados e demais impurezas obstruindo parte das aberturas dos poros na estrutura da zeólita) que são removidas da amostra durante o processo de lavagem (Inglezakis *et al.*, 2001).

Os valores de capacidade obtidos, expressos em número de equivalentes (meq.g^{-1}), foram calculados de acordo com o número de equivalentes-gramas do cátion amônio ($18 \text{ mg NH}_3\text{-N.meq}^{-1} \text{ NH}_4^+$) adsorvidos, já que este é o principal íon participante da reação de troca

iônica (Demir *et al.*, 2002). Os resultados obtidos são similares àqueles encontrados na literatura especializada para outras zeólitas naturais disponíveis comercialmente e outros materiais de troca iônica comumente usados no tratamento de águas e efluentes contendo nitrogênio amoniacal (Klieve e Semmens, 1980; Metcalf e Eddy, 2003). Embora ocorra um aumento da capacidade de adsorção, o tratamento e a modificação química (“ativação”) da zeólita natural, com a finalidade de melhorar suas características de material adsorvente, devem passar primeiramente por uma análise econômica e ambiental dos seus benefícios reais. Além disto, de acordo com Klieve e Semmens (1980), a própria etapa de regeneração do material, posterior à etapa de adsorção do nitrogênio amoniacal, propicia ganhos na capacidade de troca catiônica, pois normalmente as soluções regenerantes são “salmouras” com alta concentração de NaCl e tornam o material cada vez mais homoiônico ao longo dos ciclos de adsorção-regeneração.

4.1.7 UMIDADE

A estimativa do conteúdo de água no interior da zeólita natural forneceu um valor médio de umidade de 4,6 % (em massa - base seca; Erro exp. < 0,1 %). A cinética de absorção da umidade do ar pelo material é mostrada na Figura 16.

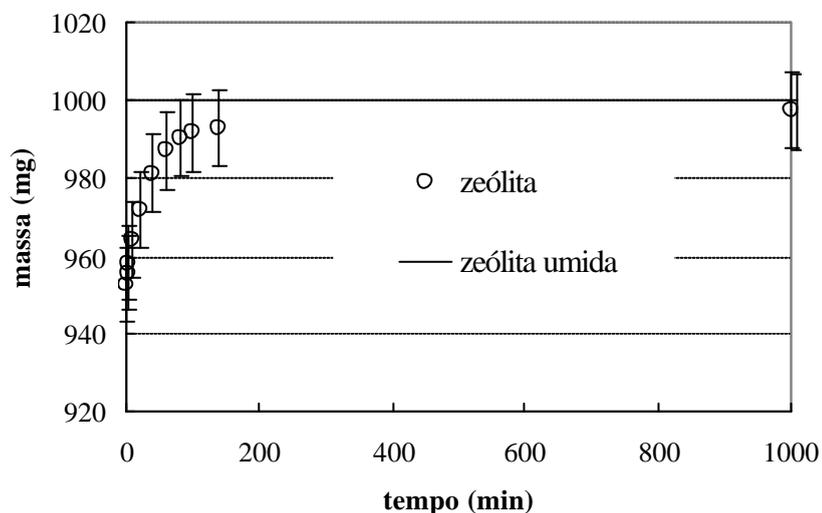


Figura 16. Cinética de absorção de umidade do ar pela zeólita natural. Erro exp.: ± 10 mg.

Conforme observado pela Figura 16, a zeólita natural absorve a umidade do ar em uma baixa velocidade, sendo necessários mais que 200 minutos para atingir o equilíbrio com a atmosfera presente.

O baixo conteúdo de umidade da zeólita torna mínimo o erro experimental envolvido na determinação da capacidade de troca catiônica e nos ensaios de adsorção em escala de bancada (procedimentos de pesagem), facilitando a comparação com os dados de capacidade encontrados na literatura (Klieve e Semmens, 1980).

4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS (ENSAIOS EM BATELADA: FRASCOS AGITADOS)

Os resultados obtidos para a avaliação da influência do pH na adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5. Influência do pH na adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; t_{cont} : 120 min; [ZNP]: 2,5 g.L⁻¹; T: 22°C; Erro exp.: ± 1 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($\pm 0,4$ mg $\text{NH}_3\text{-N.g}^{-1}$).

pH	q (mg $\text{NH}_3\text{-N.g}^{-1}$)
4	10,6
6	11,5
9	8,9

Os resultados obtidos indicam um valor ótimo de pH em 6 (próximo da neutralidade). Este resultado é conveniente para o processo de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural para aplicações de tratamento e descarte de efluentes líquidos (exigência de neutralidade do corpos receptores d'água). Ainda, os menores valores de capacidade obtidos nas condições ácida e básica estão de acordo com Inglezakis *et al.* (2001), segundo o qual em baixos valores de pH existe uma adsorção simultânea do íon H^+ pela zeólita (competição entre cátions H^+ e NH_4^+ – ver Figura 1), e em valores altos de pH (aproximadamente 10) há um aumento considerável da concentração de amônia (NH_3) devido à reação ácido-base existente entre esta substância e seu correspondente ácido NH_4^+ (ver Figura 1 e Eq. 7).

A influência do pH na adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado mostrou-se desprezível nas condições experimentais estabelecidas (pH: 4, 7 e 10; C_0 : 100 mg.L⁻¹; [CAP]: 2,5 g.L⁻¹; t_{cont} : 120 min; T: 22°C, Erro exp.: $\pm 0,9$ mg.L⁻¹ (fenol), $\pm 0,06$ (pH)). Este fato indica que a interação existente entre o fenol e o carvão ativado dá-se predominantemente pela parte orgânica (aromática) da molécula de fenol, e não por uma ligação eletrostática com o íon fenolato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$), cuja concentração depende do pH do meio (Li *et al.*, 2000).

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural são mostrados na Figura 17, juntamente com um modelo matemático (RRPO) adequadamente ajustado aos dados (Eq. 5).

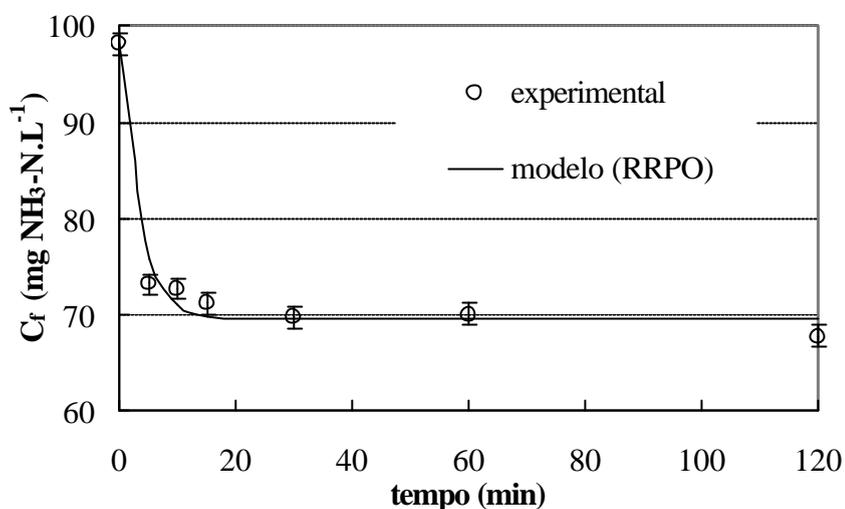


Figura 17. Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural. [ZNP]: 2,5 g.L⁻¹; T: 25°C; pH: 6,0; Erro exp.: ± 1 mg NH₃-N.L⁻¹.

A constante global da reação k' (Eq. 5), obtida pelo ajuste dos dados ao modelo cinético proposto, foi de $0,3 \text{ min}^{-1}$, indicando uma rápida aproximação do sistema ao equilíbrio químico (aproximadamente 15 minutos). Este fato é particularmente importante para a operação do processo na forma contínua, devido aos menores tempos de residência necessários ao reator/equipamento e à conseqüente redução de suas dimensões. A concentração de equilíbrio (C_{eq}), obtida também pelo ajuste ao modelo Eq. 5, foi determinada em $69 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$, resultando numa capacidade de adsorção de $11,4 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$ (remoção de 29 %) nas condições experimentais estabelecidas.

A alta cinética apresentada pelo processo deve-se em grande parte à granulometria altamente fina do material (diâmetro volumétrico médio = $12,5 \mu\text{m}$), em acordo com a relação inversamente proporcional existente entre estas duas características relatada na literatura (Weber, 1971; Klieve e Semmens, 1980).

Resultados cinéticos similares foram obtidos por Demir *et al.* (2002) com uma clinoptilolita proveniente do noroeste da Turquia (tamanho de partículas entre 125 e 1000 μm), onde um tempo de contato entre 5 e 15 minutos mostrou-se suficiente para o sistema alcançar o equilíbrio (estudos em batelada), independentemente da concentração inicial de amônio (10 a 80 $\text{mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$).

Ainda, observou-se nos ensaios de cinética um pequeno aumento no valor do pH do meio devido à adição de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ da zeólita natural, passando de um valor médio de 5,4 para um valor médio de 6,2.

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado são mostrados na Figura 18 juntamente com um modelo matemático (RRPO) adequadamente ajustado aos dados (Eq. 5).

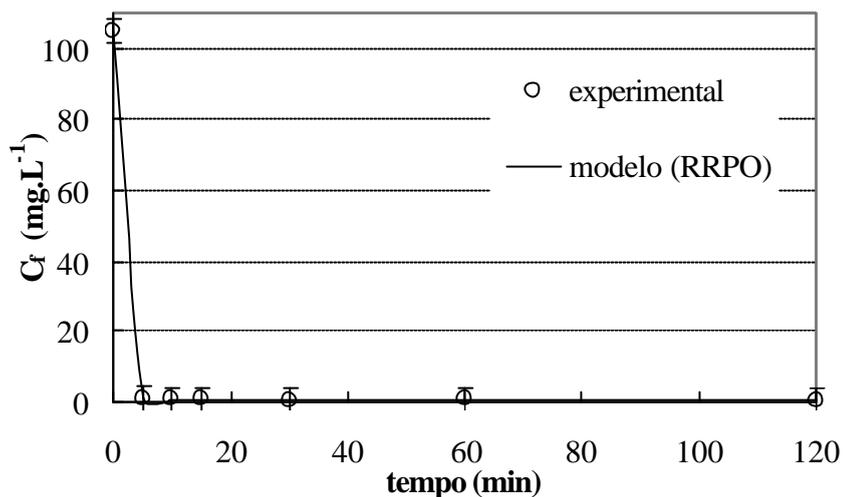


Figura 18. Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado. [CAP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; T: 21°C . Erro exp.: $\pm 3,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

De acordo com a Figura 18, um tempo mínimo de contato de 5 minutos é suficiente para alcançar a máxima adsorção de fenol (remoção de 99% da solução aquosa) nas condições experimentais estabelecidas. A partir do ajuste do modelo cinético de reações reversíveis de primeira ordem (RRPO), dado pela Eq. 5, a constante global de taxa (k') e a concentração de equilíbrio (C_{eq}) do processo foram determinadas em $1,0 \text{ min}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. A concentração final obtida (equilíbrio) ficou muito próxima do limite de descarte do poluente permitida pela legislação ambiental estadual ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ / RIO GRANDE DO SUL, 1989). Assim como para a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural, a alta cinética obtida para a adsorção do fenol em carvão ativado deve-se principalmente à fina granulometria apresentada pelo material sólido (diâmetro volumétrico médio = $12,0 \mu\text{m}$).

O resultado da obtenção da isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural é mostrado na Figura 19, juntamente com os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

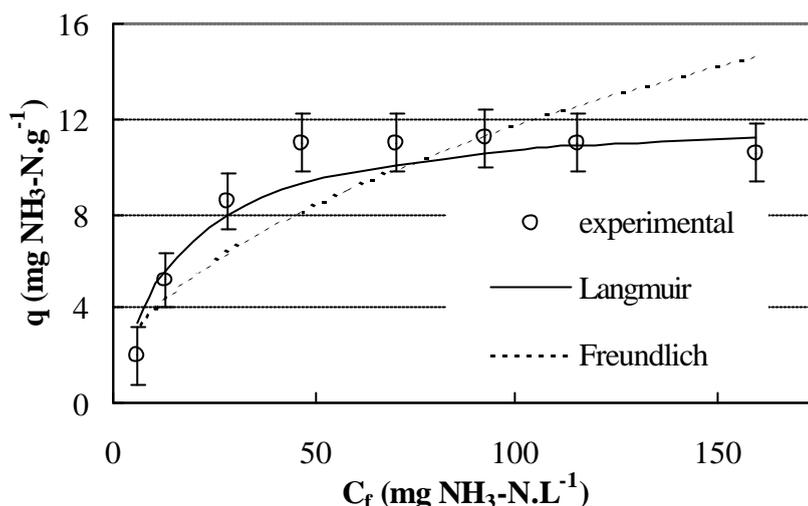


Figura 19. Isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural. [ZNP]: 2,5 g.L⁻¹; T: 24°C; t_{cont}: 120 min; pH: 5,8 ± 0,2; Erro exp.: ± 3,0 mg NH₃-N.L⁻¹ (± 1,2 mg NH₃-N.g⁻¹).

Os dados experimentais de equilíbrio, adequadamente linearizados para a obtenção dos parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir - Eq. 8 - e Freundlich - Eq. 9 -), são mostrados na Figura 20.

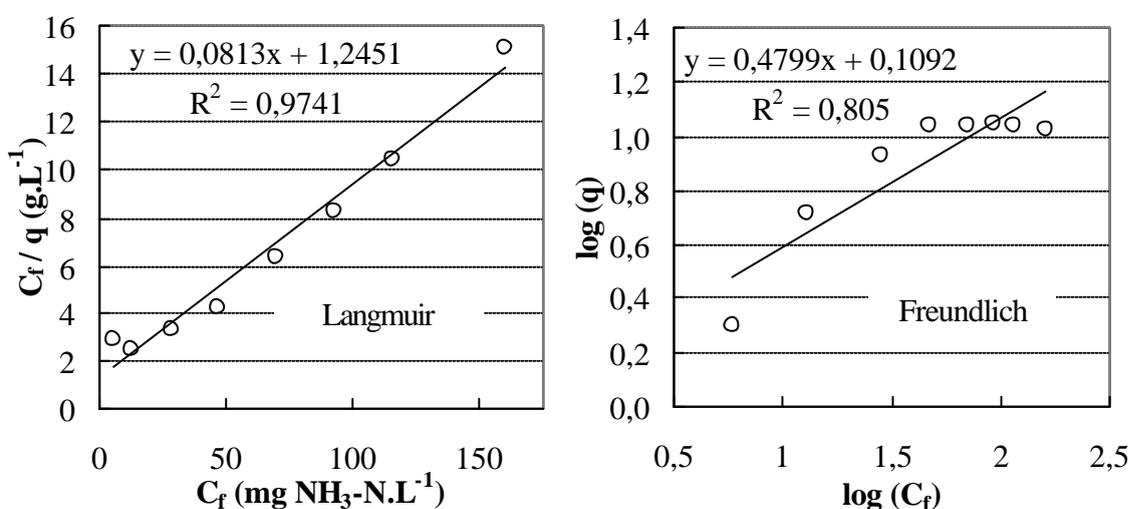


Figura 20. Linearização de isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural – Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZNP]: 2,5 g.L⁻¹; T: 24°C; t_{cont}: 120 min; pH: 5,8 ± 0,2; Erro exp.: ± 3,0 mg NH₃-N.L⁻¹ (± 1,2 mg NH₃-N.g⁻¹).

Conforme as Figuras 19 e 20, o modelo de Langmuir ajusta-se melhor aos dados experimentais ($R^2=0,97$) do que o modelo de Freundlich ($R^2=0,805$). Segundo o ajuste de Langmuir, a máxima capacidade (q_{max}) de adsorção de nitrogênio amoniacal foi calculada em 12,3 mg NH₃-N.g⁻¹ (0,68 meq NH₃-N.g⁻¹). O conhecimento dos dados de equilíbrio e uma

adequada descrição matemática para os mesmos são de grande importância para projetos de processos de adsorção (Perry e Green, 1999).

O resultado da obtenção da isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado é mostrado na Figura 21, juntamente com os modelos de isoterma de Langmuir (Eq. 2) e Freundlich (Eq. 3) ajustados aos dados experimentais.

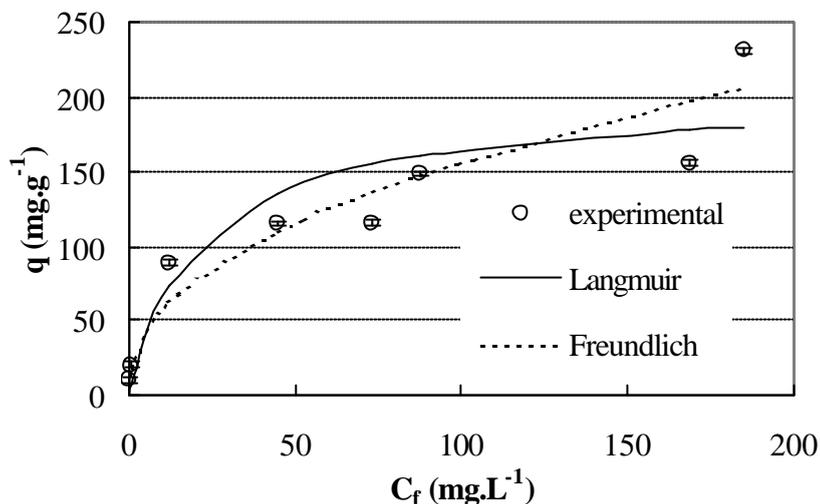


Figura 21. Isotherma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado. C_0 : 100 e 200 mg.L⁻¹; T: 21°C; t_{cont} : 120 min; Erro exp.: $\pm 4,3$ mg.L⁻¹ ($\pm 1,7$ mg.g⁻¹).

Nos ensaios para obtenção dos dados de equilíbrio, foi observado um aumento no pH do meio aquoso (solução 100 mg.L⁻¹ fenol) de 4,5 para 6,9 com o aumento da concentração de carvão ativado na suspensão (0 a 10 g.L⁻¹).

Os dados experimentais de equilíbrio, adequadamente linearizados para a obtenção dos parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir - Eq. 8 - e Freundlich - Eq. 9 -), são mostrados na Figura 22.

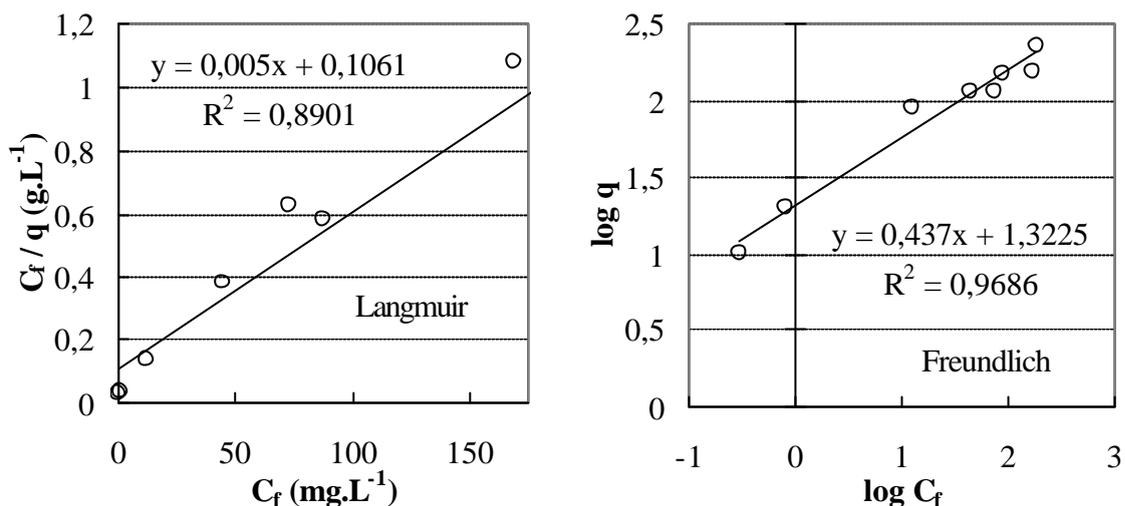


Figura 22. Linearização de isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado – Modelos de Langmuir e Freundlich. C_0 : 100 e 200 mg.L⁻¹; T: 21°C; t_{cont} : 120 min; Erro exp.: $\pm 4,3$ mg.L⁻¹ ($\pm 1,7$ mg.g⁻¹).

As Figuras 21 e 22 mostram que o modelo de Freundlich ($R^2=0,97$) ajusta-se melhor aos dados experimentais do que o modelo de Langmuir ($R^2=0,89$). Os valores obtidos para o fator de capacidade (K_F) e o parâmetro de intensidade ($1/n$) do modelo de Freundlich (Eq. 3) foram 21 mg.g⁻¹. (L.mg⁻¹)^{1/n} e 0,4, respectivamente. Estes valores encontram-se muito próximos daqueles encontrados na literatura ($K_F = 21$ mg.g⁻¹. (L.mg⁻¹)^{1/n}; $1/n = 0,5$) para a adsorção de fenol em carvão ativado, verificando-se também a melhor modelagem dos dados de equilíbrio pela isoterma de Freundlich (Metcalf e Eddy, 2003).

As comparações entre os dados cinéticos e de equilíbrio (isotermas) de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) podem ser visualizadas nas Figuras 23 e 24.

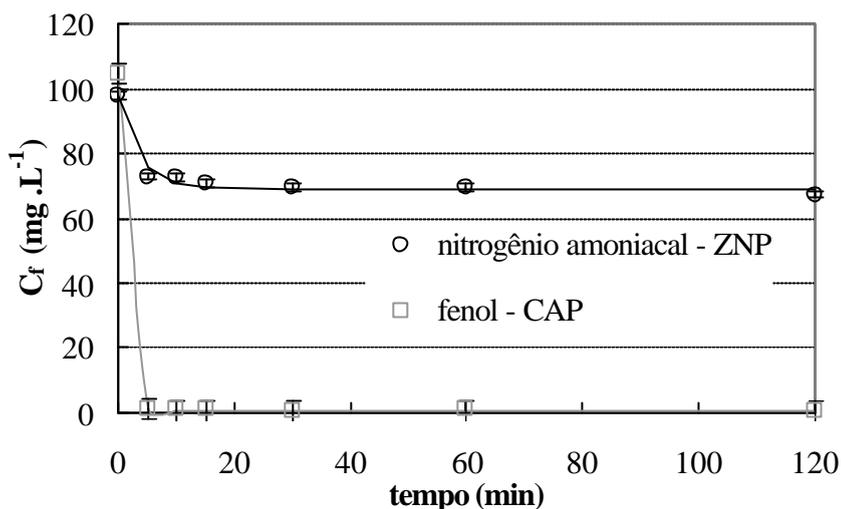


Figura 23. Cinéticas de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP).

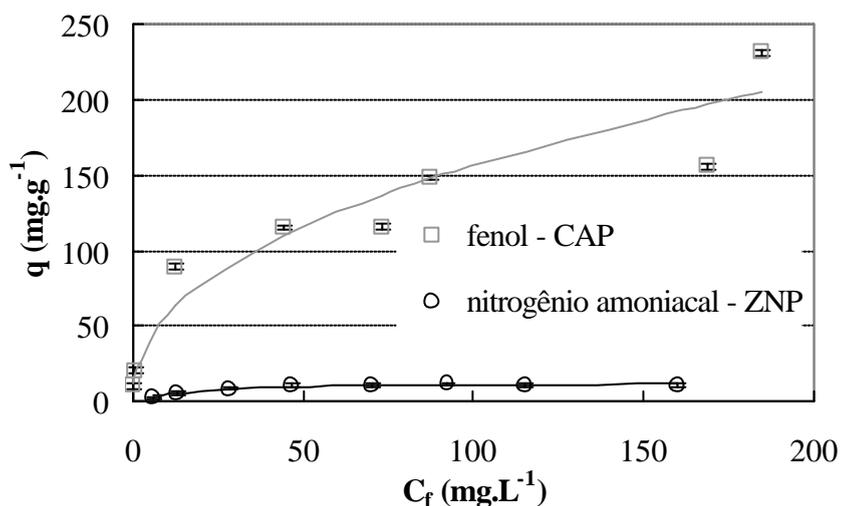


Figura 24. Isotermas de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural (ZNP).

De acordo com a Figura 23, ambos os processos de adsorção possuem elevada cinética, propiciando teoricamente o uso simultâneo de ambos em um único reator ou equipamento. Na Figura 24, observa-se que o carvão ativado possui maior capacidade de adsorção de fenol em comparação à capacidade da zeólita natural na adsorção de nitrogênio amoniacal, fato este que pode ocasionar problemas relativos a pontos de ruptura (*breakthrough*) bastante afastados na aplicação de misturas de flocos dos materiais (leito misto) na adsorção de ambos os poluentes em reator de leito expandido/fluidizado.

A linha de operação resultante de um balanço de massa para reator em batelada (Eq. 1), plotada em conjunto com as isotermas (modelos) obtidas para ambos os processos de adsorção com os materiais adsorventes, é mostrada na Figura 25.

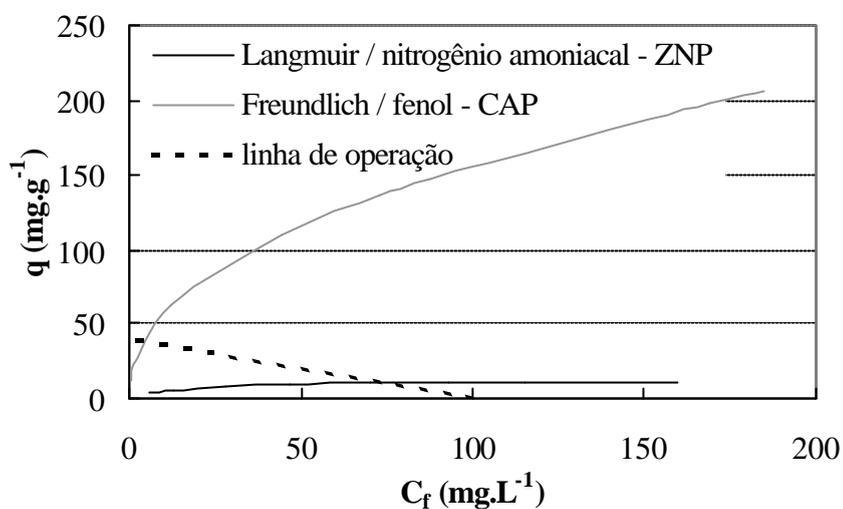


Figura 25. Linha de operação (balanço de massa) para reator em batelada (C_o :100 mg.L⁻¹; m : 0,25 g; V : 0,1 L) e linhas de equilíbrio (modelos de isotermas) obtidas para ambos os processos de adsorção de poluentes nos materiais adsorventes.

As intersecções entre as linhas de equilíbrio e a linha de operação na Figura 25 fornecem os seguintes valores de concentração final para os poluentes:

Fenol – carvão ativado pulverizado: $C_f = 4$ mg.L⁻¹

Nitrogênio amoniacal – zeólita natural: $C_f = 75$ mg NH₃-N.L⁻¹

Ainda, analisando-se a Figura 25 e os dados experimentais obtidos em frascos agitados na adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado e nitrogênio amoniacal em zeólita natural, observa-se que ambos os resultados (experimentais e teóricos) estão em concordância, mostrando a utilidade deste procedimento para a previsão da eficiência de adsorção dos poluentes via materiais adsorventes em reatores do tipo batelada.

A Tabela 6 estabelece um resumo dos principais dados obtidos nos experimentos em batelada (frascos agitados) para a adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado e a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural.

Tabela 6. Adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural (ZNP) – Estudos em batelada.

	Fenol / CAP	Nitrogênio Amoniacal / ZNP
pH ótimo	-	6
Constante global de taxa k' (min^{-1})	1,0	0,3
Modelo ótimo de isoterma	Freundlich	Langmuir
Langmuir - máxima capacidade de adsorção q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	-	12,3
Langmuir – constante de equilíbrio K ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	-	0,07
Freundlich - fator de capacidade K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$)	21	-
Freundlich - parâmetro de intensidade $1/n$	0,4	-

A adsorção de fenol em zeólita natural mostrou-se desprezível nas condições experimentais estabelecidas (C_0 : $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; [ZNP]: 2,5, 10 e $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; t_{cont} : 240 min; T: 21°C , Erro exp.: $\pm 2,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Este resultado é coerente com estudos similares relatados na literatura (Li *et al.*, 2000; García *et al.*, 1993), onde foi mostrado que o processo somente é eficaz via modificação química apropriada da superfície da zeólita (surfactantes, NH_4^+ , respectivamente).

A adsorção de nitrogênio amoniacal em carvão ativado pulverizado mostrou-se desprezível nas condições experimentais estabelecidas (C_0 : $100 \text{ mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{L}^{-1}$; [CAP]: 0,1, 1 e $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; t_{cont} : 120 min; T: 18°C , Erro exp.: $\pm 1,6 \text{ mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{L}^{-1}$).

Os resultados obtidos na adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal pelos materiais (carvão ativado pulverizado e zeólita natural) separados e misturados, são mostrados na Figura 26.

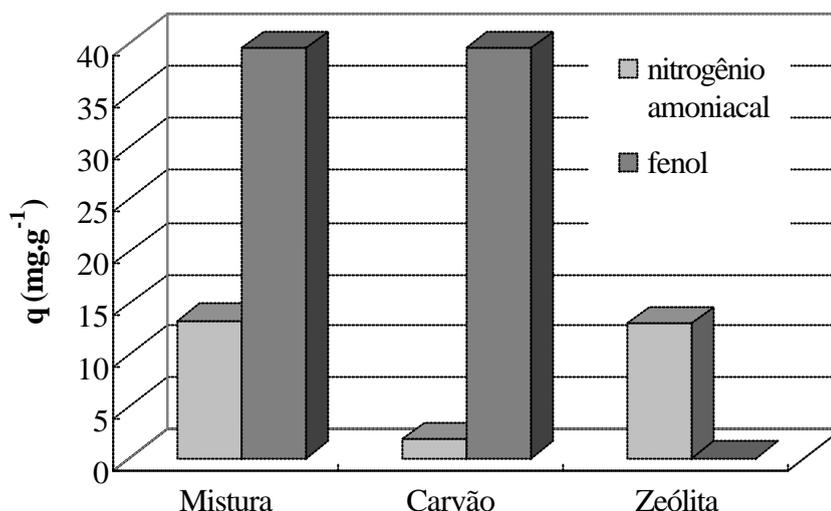


Figura 26. Estudos de adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em materiais pulverizados separados e em mistura. [Mistura]: 2,5 g.L⁻¹ CAP + 2,5 g.L⁻¹ ZNP; [CAP]: 2,5 g.L⁻¹; [ZNP]: 2,5 g.L⁻¹; T: 25°C; Erro exp. (NH₃-N): ± 0,7 mg NH₃-N.L⁻¹ (± 0,28 mg NH₃-N.g⁻¹); Erro exp. (fenol): ± 0,9 mg.L⁻¹ (± 0,3 mg.g⁻¹)

Conforme observa-se na Figura 26, não há aumento significativo na adsorção de nenhum dos poluentes devido à mistura dos dois materiais (hipótese de sinergismo). Somente para o caso da adsorção de nitrogênio amoniacal observa-se um pequeno aumento de capacidade de 0,33 mg NH₃-N.g⁻¹ devido à mistura, em comparação a zeólita separada. É possível também observar uma pequena adsorção de nitrogênio amoniacal (1,8 mg NH₃-N.g⁻¹) pelo carvão ativado na presença de fenol (solução bi-componente).

A vantagem da utilização de uma mistura física dos dois materiais adsorventes consiste em operar em uma única etapa ou em um único reator a adsorção de ambos poluentes presentes em uma solução aquosa.

4.3 ESTUDOS DE FLOCULAÇÃO

A Figura 27 mostra os resultados obtidos para a floculação da zeólita natural com diversos tipos de flocculantes.

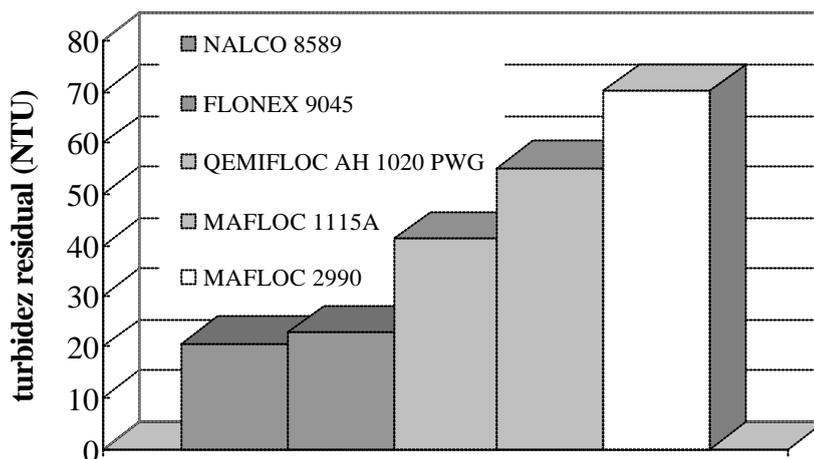


Figura 27. Flocculação de zeólita natural – Escolha do tipo de floculante. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; $[\text{ZNP}]$: 2,5 g.L⁻¹; Turbidez inicial: 265 ± 21 NTU; T: 22°C; Erro exp.: ± 2,6 NTU.

De acordo com a Figura 27, os polímeros floculantes de melhor desempenho relativos à redução de turbidez da mistura inicial (zeólita e solução 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ de nitrogênio amoniacal) foram aqueles do tipo catiônico (NALCO 8589 e FLONEX 9045). No entanto, não é possível estabelecer uma diferença significativa entre os desempenhos destes dois floculantes, sendo escolhido aquele de maior viabilidade econômica e ambiental. Como o floculante NALCO 8589 é mais caro (US\$ 12 / kg) do que o floculante FLONEX 9045 (US\$ 5 / kg) (dados obtidos pelos representantes dos fabricantes em 07/2003) e, já que ambos os materiais adsorventes possuem cargas superficiais (potencial zeta negativo) similares na faixa de pH utilizada nos ensaios de adsorção (neutralidade), o floculante FLONEX 9045 foi escolhido para utilização nos estudos de flocculação posteriores.

Os resultados obtidos para o estudo da influência da concentração do polímero floculante (FLONEX 9045) na flocculação da zeólita natural, obtidos em ensaios de testes de jarros, são mostrados na Figura 28.

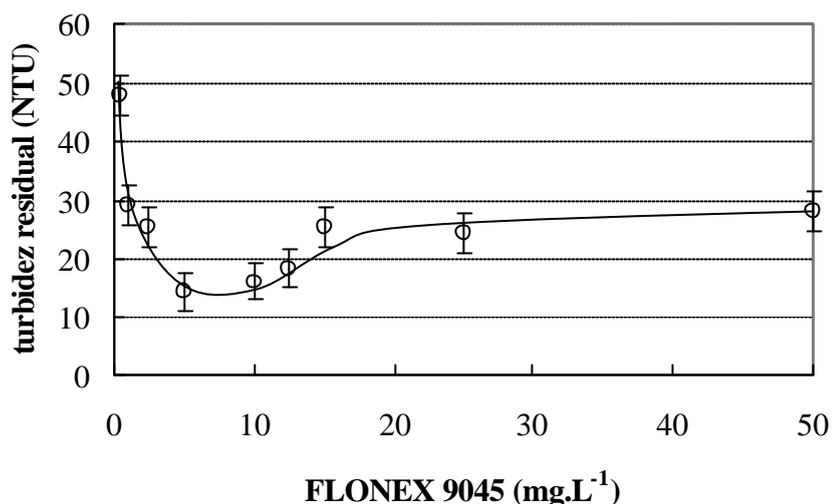


Figura 28. Floculação de zeólita natural – Teste de Jarros. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [ZNP]: 2,5 g.L^{-1} ; Turbidez inicial: 317 ± 38 NTU; T: 22°C; Erro exp.: $\pm 3,3$ NTU.

De acordo com a Figura 28, as melhores concentrações de floculante encontram-se no intervalo entre 5 e 12,5 mg.L^{-1} . No entanto, para a finalidade de utilização dos flocos formados em reatores de leito expandido/fluidizado, torna-se necessário determinar qual destas condições experimentais fornece flocos maiores e mais pesados (maior resistência). A Figura 29 mostra os resultados obtidos para a velocidade de sedimentação dos flocos formados.

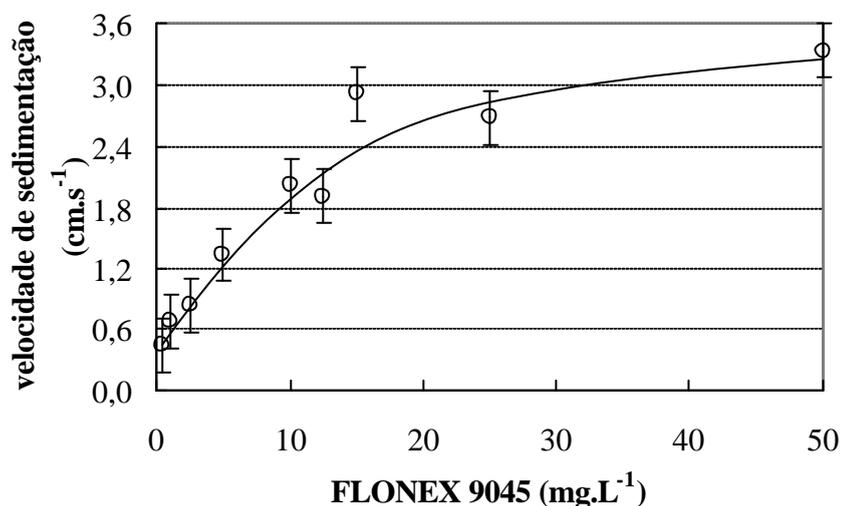


Figura 29. Velocidade de sedimentação de flocos de zeólita natural. C_0 : 100 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [ZNP]: 2,5 g.L^{-1} ; T: 22°C; Erro exp.: $\pm 0,26$ cm.s^{-1} .

A Figura 29 mostra um significativo aumento da velocidade de sedimentação dos flocos formados em concentrações de floculante de até 20 mg.L^{-1} (8 mg.g^{-1}). No entanto, os

flocos formados com 10 mg.L^{-1} (4 mg.g^{-1}) são suficientemente resistentes à turbulência e produzem também um meio bastante clarificado (Figura 28), sendo portanto adequados à aplicação proposta em reator de leito expandido/fluidizado. Além disto, a velocidade de sedimentação (2 cm.s^{-1}) dos flocos obtidos nestas condições experimentais pode ser utilizada no cálculo da vazão necessária para uma expansão/fluidização no referido equipamento (a partir da v_{mf}). Na condição otimizada relatada, o volume de flocos sedimentados foi determinado em 14 mL (Erro exp.: $\pm 0,9 \text{ mL}$) para cada litro de suspensão floculada de zeólita natural ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$), dando uma estimativa de volume dos flocos em $5,4 \text{ mL.g}^{-1}$ (Erro exp.: $\pm 0,4 \text{ mL.g}^{-1}$).

Os resultados obtidos para a influência da concentração do polímero floculante (FLONEX 9045) na floculação do carvão ativado em testes de jarros são mostrados na Figura 30.

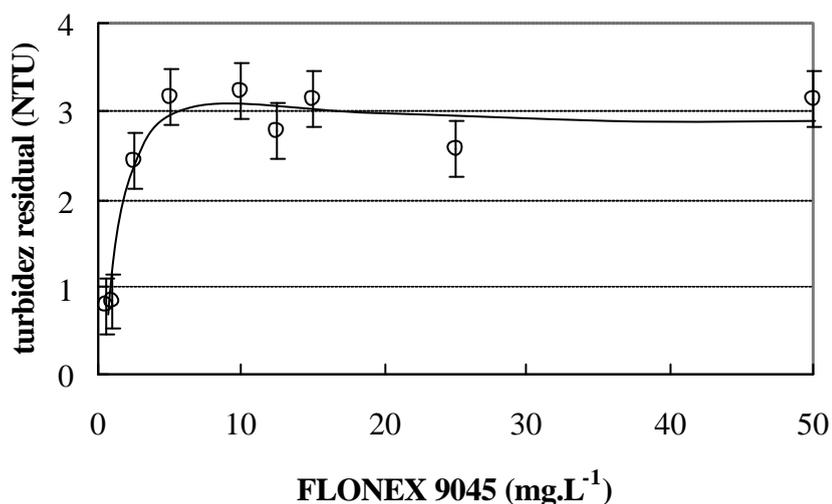


Figura 30. Floculação de carvão ativado – Teste de Jarros. C_0 : 100 mg.L^{-1} ; [CAP]: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; Turbidez inicial: 8; T: 24°C ; Erro exp.: $\pm 0,32 \text{ NTU}$.

De acordo com a Figura 30, as melhores concentrações do polímero floculante seriam $0,5$ e 1 mg.L^{-1} , pois levam a uma menor turbidez residual. No entanto, em todas as concentrações testadas houve a formação de sobrenadantes praticamente límpidos ($< 4 \text{ NTU}$). A Figura 31 mostra os resultados obtidos para a velocidade de sedimentação dos flocos de carvão formados nos testes de jarros.

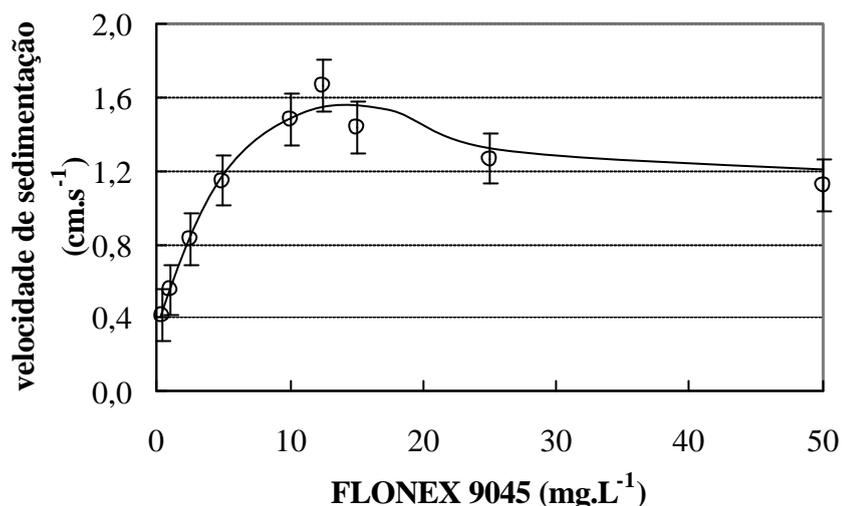


Figura 31. Velocidade de sedimentação de flocos de carvão ativado. C_0 : 100 mg.L⁻¹; [CAP]: 2,5 g.L⁻¹; T: 24°C; Erro exp.: $\pm 0,14$ cm.s⁻¹.

A Figura 31 mostra que os maiores valores de velocidade de sedimentação obtidos para os flocos formados ocorrem em concentrações de floculante entre 10 e 15 mg.L⁻¹ (4 e 6 mg.g⁻¹). No entanto, os flocos formados com 10 mg.L⁻¹ (4 mg.g⁻¹) são suficientemente resistentes à turbulência e produzem também uma suspensão final bastante clarificada (Figura 30), sendo portanto adequados à aplicação proposta em reator de leito expandido/fluidizado. A velocidade de sedimentação dos flocos obtidos nestas condições experimentais (1,5 cm.s⁻¹) pode ser utilizada para calcular a vazão necessária a fluidização no referido equipamento (a partir da v_{mf}). Na ótima condição experimental relatada ([floculante]: 4 mg.g⁻¹), o volume de flocos sedimentados foi determinado em 36 mL (Erro exp.: $\pm 1,0$ mL) para cada litro de suspensão floculada de carvão ativado (2,5 g.L⁻¹), dando uma estimativa de volume dos flocos de 14,2 mL.g⁻¹ (Erro exp.: $\pm 0,4$ mL.g⁻¹).

Os resultados obtidos para verificação da influência da concentração do polímero floculante (FLONEX 9045) na floculação da mistura entre carvão ativado e zeólita natural em testes de jarros são mostrados na Figura 32.

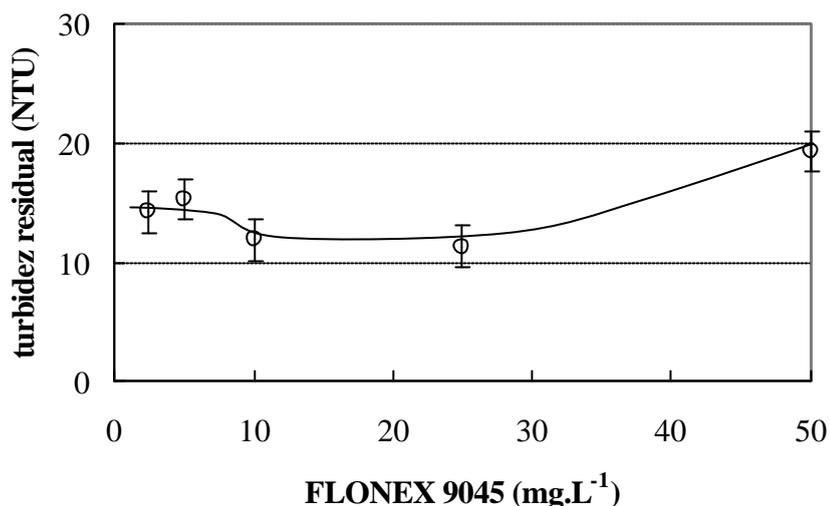


Figura 32. Flocculação de mistura de partículas de carvão ativado e zeólita natural – Teste de Jarros. C_0 (fenol): 100 mg.L^{-1} ; C_0 ($\text{NH}_3\text{-N}$): $100 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [Mistura]: 5 g.L^{-1} (50% de cada material); Turbidez inicial: 202 ± 19 ; T: 24°C ; Erro exp.: $\pm 1,7 \text{ NTU}$.

De acordo com a Figura 32, as melhores concentrações do flocculante são 10 e 25 mg.L^{-1} , pois levam aos menores valores de turbidez residual. A Figura 33 mostra os resultados obtidos para a velocidade de sedimentação dos flocos da mistura formados nos testes de jarros.

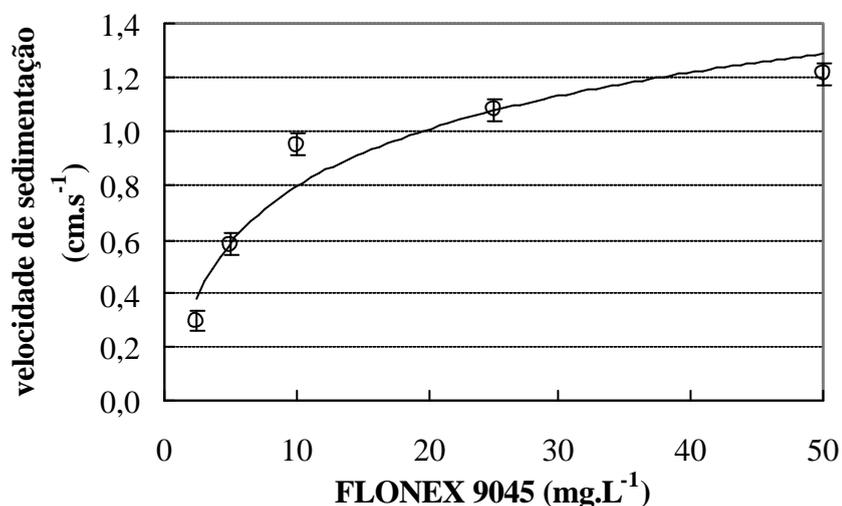


Figura 33. Velocidade de sedimentação de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural. C_0 (fenol): 100 mg.L^{-1} ; C_0 ($\text{NH}_3\text{-N}$): $100 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; [Mistura]: 5 g.L^{-1} (50% cada); T: 24°C ; Erro exp.: $\pm 0,04 \text{ cm.s}^{-1}$.

De acordo com a Figura 33, os maiores valores de velocidade de sedimentação ocorrem em concentrações de flocculante próximas de 25 e 50 mg.L^{-1} (5 e 10 mg.g^{-1}). No entanto, como a turbidez residual no caso de 50 mg.L^{-1} é maior do que com 25 mg.L^{-1} (Figura

32), optou-se pela última condição experimental como ótima para o uso dos flocos em escala semipiloto (reator de leito expandido/fluidizado). Assim, a velocidade de sedimentação dos flocos obtidos nestas condições experimentais ($1,1 \text{ cm.s}^{-1}$) pode ser utilizada para calcular a mínima velocidade de fluidização (v_{mf}). Na condição otimizada (5 mg.g^{-1}), o volume obtido de flocos sedimentados foi de 40 mL (Erro exp.: $\pm 1,6 \text{ mL}$) para cada litro de suspensão floculada da mistura (5 g.L^{-1}), fornecendo um volume dos flocos em $8,0 \text{ mL.g}^{-1}$ (Erro exp.: $\pm 0,3 \text{ mL.g}^{-1}$). Este valor corresponde a uma situação intermediária entre o volume relativo aos flocos de carvão ($14,2 \text{ mL.g}^{-1}$) e o volume dos flocos de zeólita ($5,4 \text{ mL.g}^{-1}$) nas mesmas condições experimentais.

Nas Figuras 34 e 35 e na Tabela 7 são mostrados em conjunto os dados relativos à floculação do carvão ativado, da zeólita natural e da mistura de ambos, obtidos separadamente.

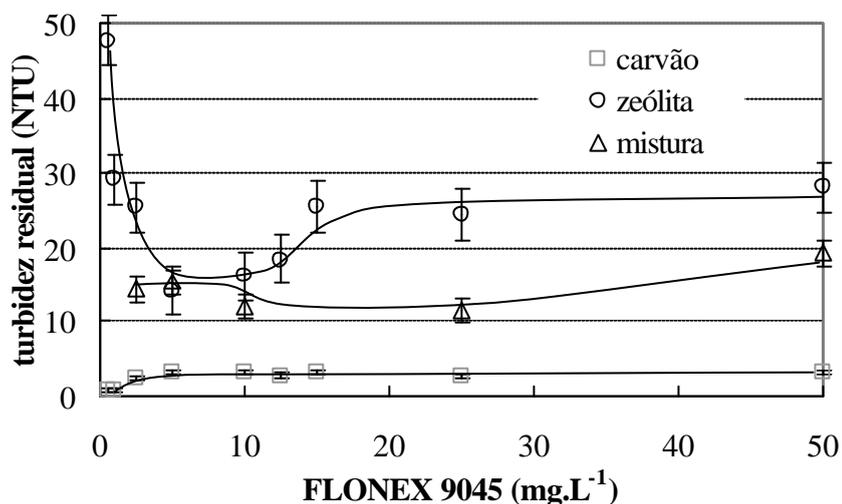


Figura 34. Floculação de partículas de carvão ativado, zeólita natural e da mistura de ambos – Teste de Jarros.

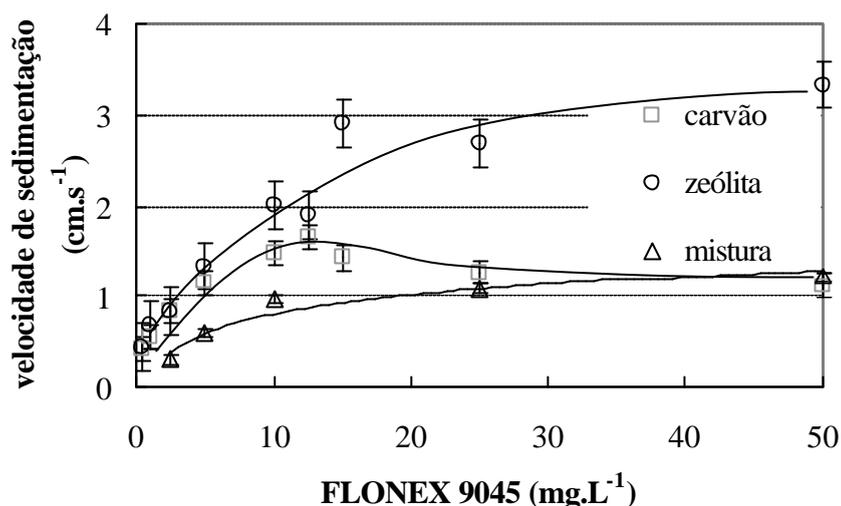


Figura 35. Floculação de partículas de carvão ativado, zeólita natural e da mistura de ambos – Velocidade de sedimentação dos flocos.

Tabela 7. Floculação de partículas de carvão ativado, zeólita natural e da mistura de ambos.

	Carvão ativado	Zeólita natural	Mistura
Concentração ótima de floculante (mg.g ⁻¹)	4	4	5
Velocidade ótima de sedimentação dos flocos (cm.s ⁻¹)	1,5	2	1,1
Volume de flocos sedimentados – Cone de Imhof (mL.g ⁻¹)	14,2	5,4	8,0

Observa-se que os flocos de zeólita e de carvão possuem velocidades de sedimentação semelhantes na condição experimental escolhida (4 mg.g⁻¹). Assim, com o objetivo de comparar o uso de flocos destes materiais em um reator de leito expandido/fluidizado, é possível dimensionar de forma similar para ambos materiais as condições de vazão neste tipo de equipamento (velocidade mínima de fluidização - v_{mf}). No entanto, observa-se uma diminuição da velocidade de sedimentação para os flocos da mistura destes materiais, devendo-se redimensionar as condições de operação para o uso destes flocos no referido reator. Os resultados relativos aos flocos de mistura (menor velocidade de sedimentação e maior turbidez residual) mostraram-se diferentes daqueles obtidos para os flocos de zeólita natural e carvão ativado em separado, pois a concentração de sólidos utilizada foi o dobro (5 g.L⁻¹) da anterior (2,5 g.L⁻¹), gerando conseqüentemente um maior atrito entre os flocos formados e diminuindo seu tamanho final.

As altas concentrações de flocculante (4 e 8 mg.g⁻¹) determinadas para uma ótima flocculação dos materiais e de sua mistura são necessárias para garantir uma boa resistência dos flocos a variações nas condições hidrodinâmicas do meio, além de permitir uma maior persistência ou “durabilidade” dos mesmos em reatores de leito expandido/fluidizado.

4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM FLOCOS DE MATERIAIS ADSORVENTES PULVERIZADOS (ENSAIOS EM BATELADA: FRASCOS AGITADOS)

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado flocculado são mostrados na Figura 36.

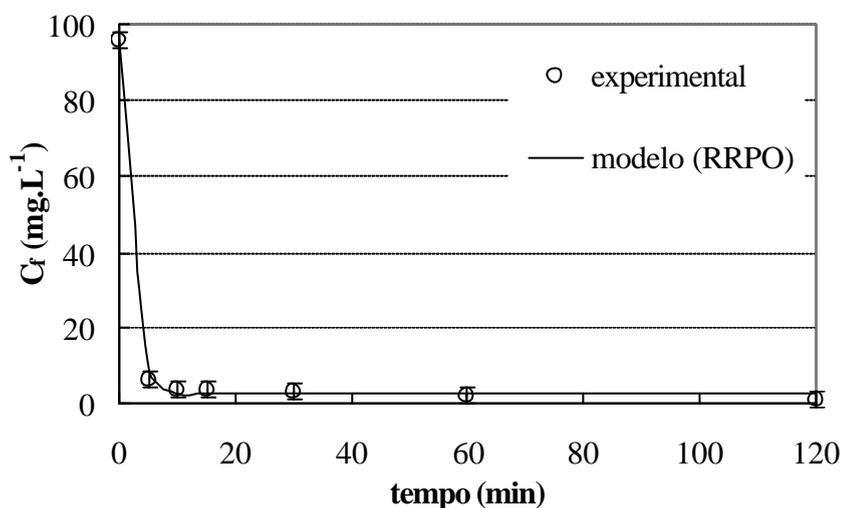


Figura 36. Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado flocculado. [CAPF]: 2,5 g.L⁻¹; FLONEX 9045: 10 mg.L⁻¹; T: 24°C. Erro exp.: ± 2,1 mg.L⁻¹.

A Figura 36 mostra que um tempo mínimo de contato de 10 minutos é suficiente para alcançar a máxima adsorção de fenol (remoção de 97%) nas condições experimentais estabelecidas. A partir do ajuste do modelo cinético de reações reversíveis de primeira ordem (RRPO), dado pela Eq. 5, aos dados obtidos, a constante global de taxa (k') e a concentração de equilíbrio (C_{eq}) do processo foram determinadas em 0,6 min⁻¹ e 2,4 mg.L⁻¹, respectivamente.

A Figura 37 mostra a isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado flocculado, juntamente com os modelos de isoterma de Langmuir (Eq. 2) e Freundlich (Eq. 3) ajustados aos dados experimentais.

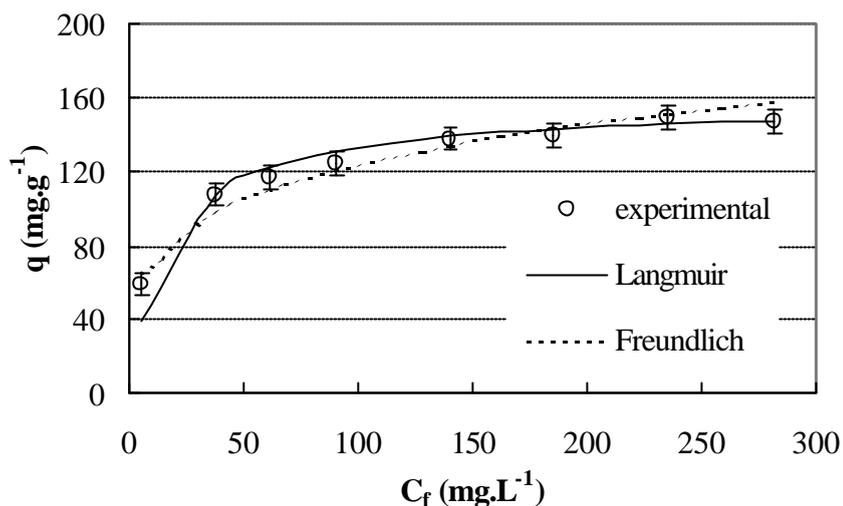


Figura 37. Isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado floculado. [CAPF]: 2,5 g.L⁻¹; FLONEX 9045: 10 mg.L⁻¹; T: 24°C; t_{cont}: 120 min; Erro exp.: ± 15,5 mg.L⁻¹ (± 6,2 mg.g⁻¹).

Os dados experimentais de equilíbrio, adequadamente linearizados para a obtenção dos parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir - Eq. 8 - e Freundlich - Eq. 9), são mostrados na Figura 38.

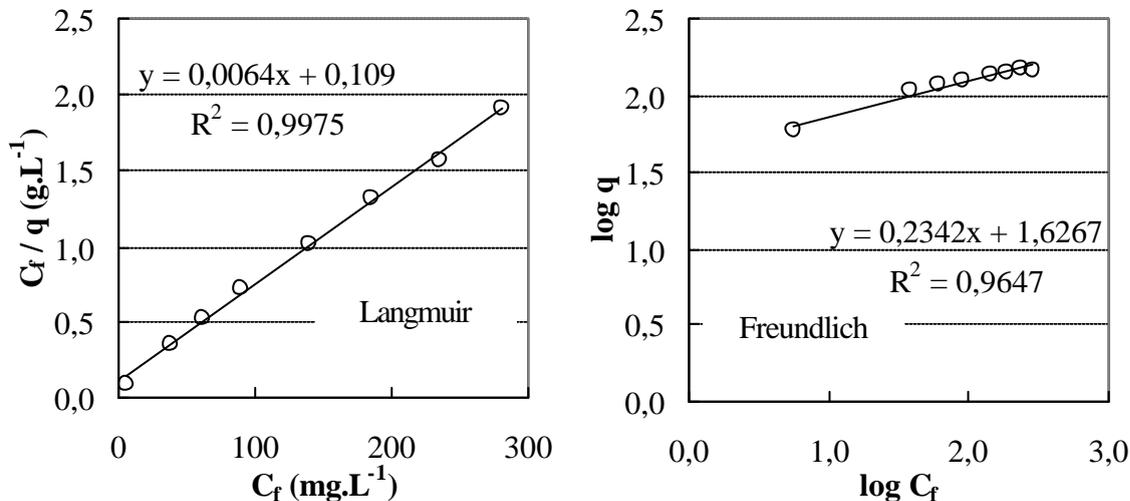


Figura 38. Linearização de isoterma de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado floculado – Modelos de Langmuir e Freundlich. [CAPF]: 2,5 g.L⁻¹; FLONEX 9045: 10 mg.L⁻¹; T: 24°C; t_{cont}: 120 min; Erro exp.: ± 15,5 mg.L⁻¹ (± 6,2 mg.g⁻¹).

Conforme as Figuras 37 e 38, ambos os modelos de Freundlich ($R^2=0,96$) e de Langmuir ($R^2=0,99$) ajustam-se bem aos dados experimentais. Os valores obtidos para o fator de capacidade (K_F) e o parâmetro de intensidade ($1/n$) no modelo de Freundlich (Eq. 3) foram 42 mg.g⁻¹. (L.mg⁻¹)^{1/n} e 0,2, respectivamente. Os valores obtidos para os parâmetros q_{\max} e K

do modelo de Langmuir (Eq. 2) foram 156 mg.g^{-1} e $0,6 \text{ L.mg}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, o modelo de Langmuir mostrou-se levemente melhor que o de Freundlich para a adsorção em carvão ativado pulverizado floculado, diferentemente do caso com carvão ativado pulverizado, onde o modelo de Freundlich mostrou-se o mais adequado. Valores similares de capacidade de adsorção de fenol em flocos de carvão ativado pulverizado (aproximadamente 132 mg.g^{-1} para a concentração de equilíbrio de 300 mg.L^{-1}) foram observados por Serpa (2000).

Os dados cinéticos e de equilíbrio (isoterma) da adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e carvão ativado pulverizado floculado (CAPF) são mostrados em conjunto na Figura 39 e Figura 40, respectivamente.

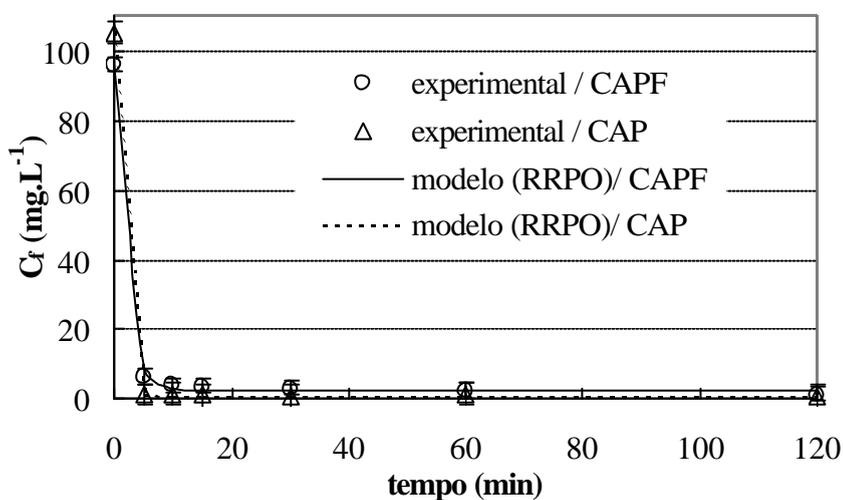


Figura 39. Cinética de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floculado (CAPF).

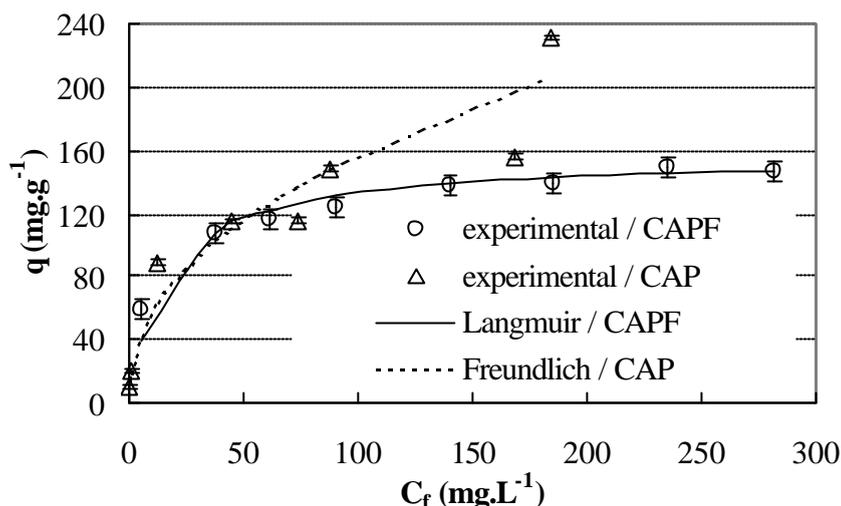


Figura 40. Isotermas de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floclado (CAPF).

De acordo com a Figura 39, não há significativa diferença entre a cinética do processo de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado ou floclado. Este resultado está de acordo com Serpa (2000), a qual conclui que a cinética de adsorção de fenol não é afetada pela floclação do carvão ativado pulverizado. Ainda, este fato é importante para a utilização de flocos de carvão ativado em reatores de leito expandido/fluidizado, pois a cinética do processo continua a ser elevada, sendo necessários ainda pequenos tempos de residência da massa líquida na zona de adsorção.

A Figura 40 mostra que não houve diferença significativa entre as duas isotermas até valores de concentração de equilíbrio em aproximadamente 150 mg.L⁻¹. Este fato é favorável ao uso do material floclado na adsorção de fenol de soluções aquosas com concentrações de até 150 mg.L⁻¹, não havendo perda de capacidade de adsorção dos flocos em comparação com o material pulverizado, conforme observado também por Serpa (2000). Este resultado é de grande importância para verificação da reprodutibilidade e validação da técnica de adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados, cujo princípio baseia-se justamente no fato de que a capacidade de adsorção dos flocos não é afetada significativamente pelo uso do polímero floclante, devido à desprezível área ocupada pelo mesmo na superfície externa do material pulverizado. Entretanto, para concentrações de fenol acima de 150 mg.L⁻¹, torna-se necessária ainda a obtenção de um maior número de pontos experimentais para a adsorção do poluente em carvão ativado pulverizado, a fim de se confirmar a reprodutibilidade dos mesmos e de sua descrição matemática (confirmação ou descarte do modelo de Freundlich).

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada são mostrados na Figura 41.

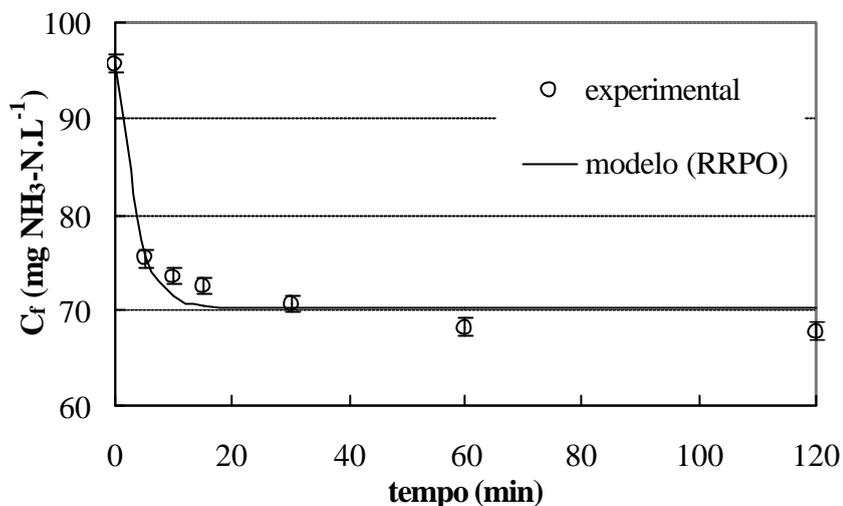


Figura 41. Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada. $[\text{ZNPF}]$: $2,5 \text{ g.L}^{-1}$; FLONEX 9045: 10 mg.L^{-1} ; T: 23°C . Erro exp.: $\pm 0,9 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$.

A Figura 41 mostra que um tempo mínimo de contato de 30 minutos é suficiente para alcançar a máxima adsorção de nitrogênio amoniacal (remoção $> 27\%$) nas condições experimentais estabelecidas. A partir do ajuste do modelo cinético de reações reversíveis de primeira ordem (RRPO), dado pela Eq. 5, aos dados obtidos, determinou-se a constante global de taxa (k') e a concentração de equilíbrio (C_{eq}) do processo em $0,3 \text{ min}^{-1}$ e $70 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$, respectivamente.

O resultado da obtenção da isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada é mostrado na Figura 42, juntamente com os modelos de isoterma de Langmuir (Eq. 2) e Freundlich (Eq. 3) ajustados aos dados experimentais.

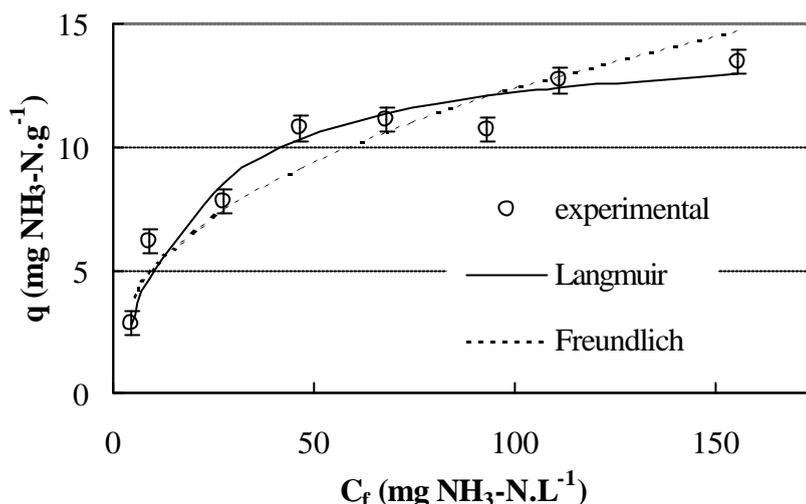


Figura 42. Isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada. [ZNPf]: 2,5 g.L⁻¹; FLONEX 9045: 10 mg.L⁻¹; T: 24°C; t_{cont}: 120 min; Erro exp.: ± 1,2 mg.L⁻¹ (± 0,5 mg.g⁻¹).

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos, adequadamente linearizados para a obtenção dos parâmetros de ajuste de cada modelo matemático (Langmuir - Eq. 8 - e Freundlich - Eq. 9), são mostrados na Figura 43.

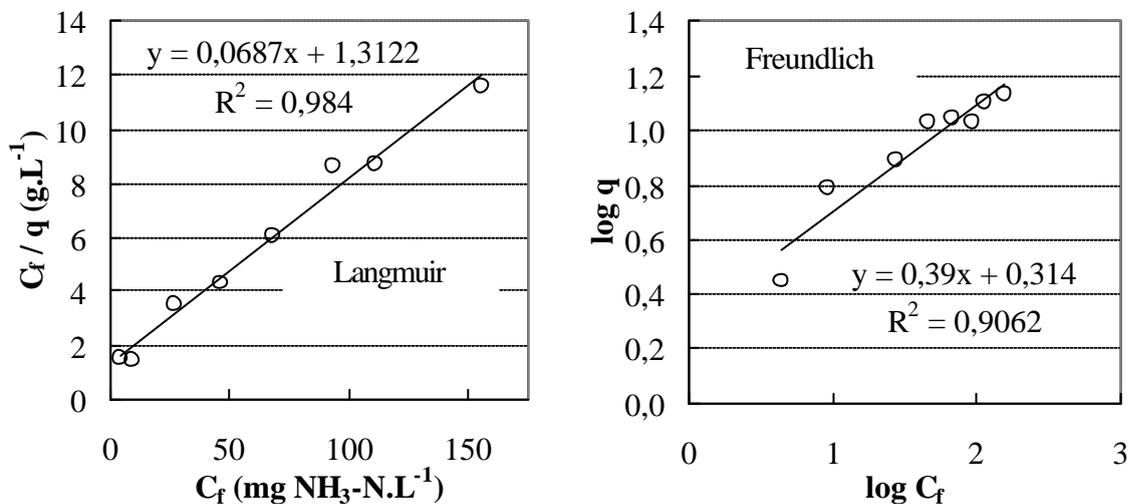


Figura 43. Linearização de isoterma de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada – Modelos de Langmuir e Freundlich. [ZNPf]: 2,5 g.L⁻¹; FLONEX 9045: 10 mg.L⁻¹; T: 24°C; t_{cont}: 120 min; Erro exp.: ± 1,2 mg.L⁻¹ (± 0,5 mg.g⁻¹).

De acordo com as Figuras 42 e 43, o modelo de Langmuir ($R^2=0,98$) ajusta-se melhor aos dados experimentais do que o modelo de Freundlich ($R^2=0,91$), sendo que ambos modelos proporcionam um bom ajuste a estes dados. Segundo o ajuste de Langmuir (Eq. 2), foi obtida

uma máxima capacidade (q_{\max}) de adsorção de nitrogênio amoniacal de $14,6 \text{ mg.g}^{-1}$ ($0,81 \text{ meq.g}^{-1}$) e uma constante de equilíbrio (K) de $0,05$.

Os dados cinéticos e de equilíbrio (isoterma) de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e zeólita natural pulverizada floculada (ZNPF) são mostrados em conjunto na Figura 44 e Figura 45, respectivamente.

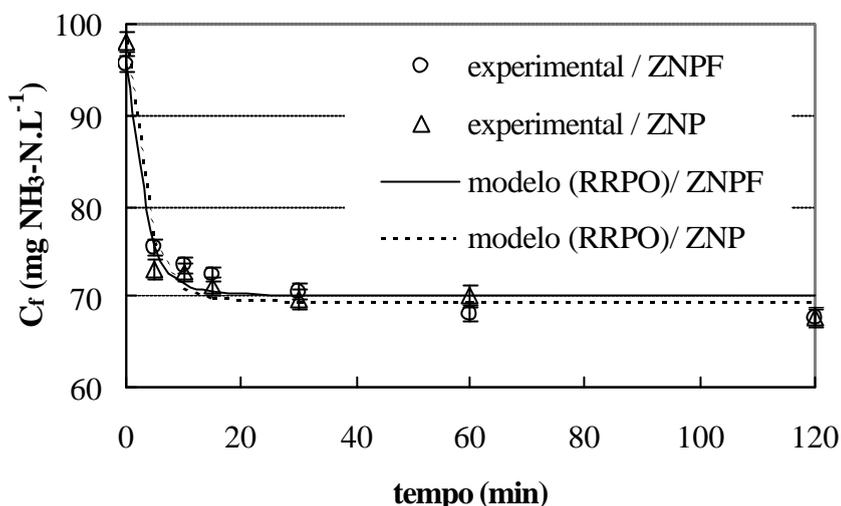


Figura 44. Cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF).

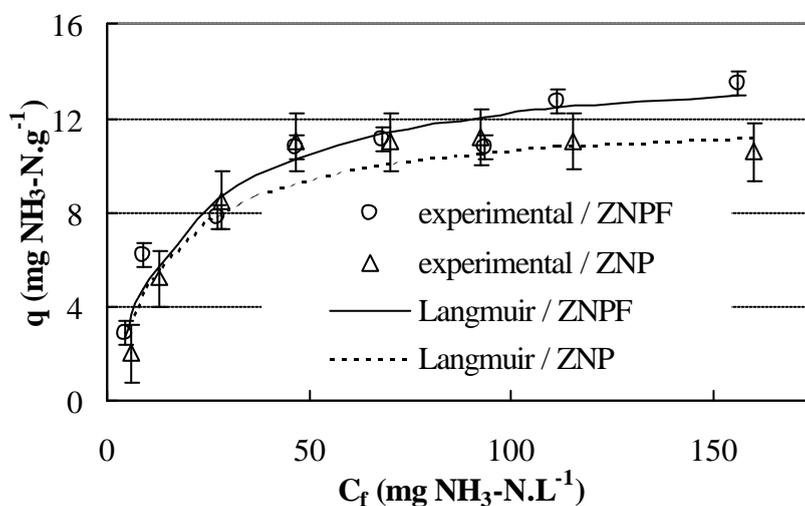


Figura 45. Isotermas de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF).

A Figura 44 mostra que não há uma diferença significativa entre a cinética dos processos de adsorção de nitrogênio amoniacal com zeólita natural não floculada e floculada. Este fato é importante na utilização de flocos de zeólita natural em reatores de leito expandido/fluidizado, pois a cinética do processo continua a ser elevada, necessitando

pequenos tempos de residência da massa líquida na zona de adsorção. Este resultado também confirma e amplia o fato da cinética de adsorção de solutos de pequeno tamanho (fenol e nitrogênio amoniacal) em flocos de materiais adsorventes pulverizados não ser afetada significativamente pela floculação dos mesmos com polímeros floculantes (Serpa, 2000).

Na Figura 45, observa-se que também não há qualquer diferença importante entre as duas isotermas até valores de concentração de equilíbrio em aproximadamente 100 mg NH₃-N.L⁻¹. Este fato é favorável ao uso do material floculado para a adsorção de nitrogênio amoniacal de soluções aquosas com concentrações de até 100 mg NH₃-N.L⁻¹, não havendo perda de capacidade em comparação com o material pulverizado (zeólita natural). Este resultado expande a conclusão de Serpa (2000) (mesma capacidade de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado e floculado) para a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada, demonstrando-se assim a abrangência da técnica de floculação de materiais adsorventes pulverizados.

A Tabela 8 estabelece um resumo dos principais dados obtidos nos ensaios em batelada para a adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado floculado (CAPF) e a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada (ZNPF).

Tabela 8. Adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado floculado (CAPF) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada floculada (ZNPF) – Estudos em batelada.

	Fenol / CAPF	Nitrogênio amoniacal / ZNPF
pH ótimo	-	6
Constante global de taxa k' (min ⁻¹)	0,6	0,3
Modelo ótimo de isoterma	Langmuir	Langmuir
Langmuir - máxima capacidade de remoção q_{max} (mg.g ⁻¹)	156	14,6
Langmuir – constante de equilíbrio K (L.mg ⁻¹)	0,6	0,05

A Tabela 9 resume os principais resultados obtidos nos estudos em batelada de adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floculado (CAPF), assim como para a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF).

Tabela 9. Resumo - Adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado (CAP) e floculado (CAPF) e de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada (ZNP) e floculada (ZNPF) – Estudos em batelada.

	Fenol / CAP	Fenol / CAPF	Nitrogênio amoniacal / ZNP	Nitrogênio amoniacal / ZNPF
pH ótimo	-	-	6	6
Constante global de taxa k' (min^{-1})	1,0	0,6	0,3	0,3
Modelo ótimo de isoterma	Freundlich	Langmuir	Langmuir	Langmuir
Langmuir - máxima capacidade de remoção q_{max} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	-	156	12,3	14,6
Langmuir – constante de equilíbrio K ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	-	0,6	0,07	0,05
Freundlich - fator de capacidade K_F ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$)	21	-	-	-
Freundlich - parâmetro de intensidade $1/n$	0,4	-	-	-

Os resultados obtidos para a adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em carvão ativado pulverizado floculado (CAPF) e zeólita natural pulverizada floculada (ZNPF) em separado, assim como em mistura floculada, são mostrados na Figura 46.

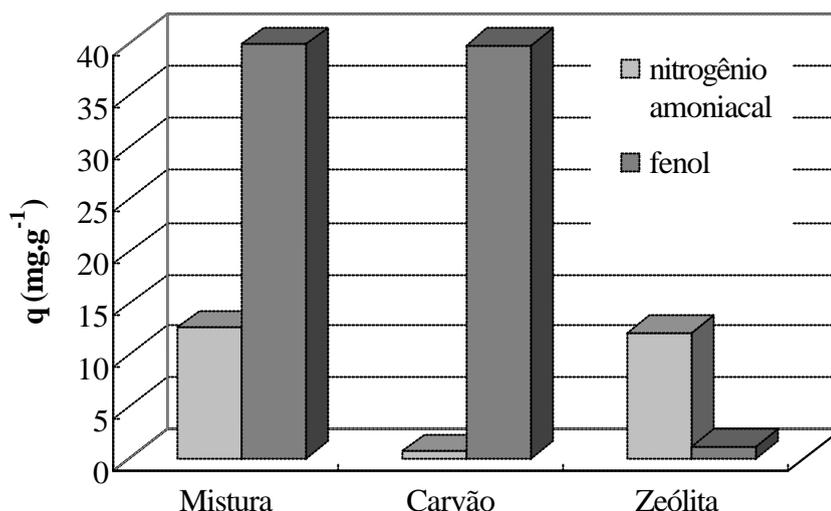


Figura 46. Estudo de adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em materiais pulverizados flocculados isolados e em mistura. [Mistura]: 2,5 g.L⁻¹ CAP + 2,5 g.L⁻¹ ZNP; [CAP]: 2,5 g.L⁻¹; [ZNP]: 2,5 g.L⁻¹; FLONEX 9045: 25 mg.L⁻¹; T: 24°C; Erro exp. (NH₃-N): ± 2,4 mg NH₃-N.L⁻¹ (± 1 mg NH₃-N.g⁻¹); Erro exp. (fenol): ± 1,6 mg.L⁻¹ (± 0,6 mg.g⁻¹).

Conforme observa-se na Figura 46, não há aumento significativo na adsorção de nenhum dos poluentes devido à mistura dos dois materiais flocculados (hipótese da sinergia), conforme também observado na adsorção com os materiais pulverizados. Observa-se, no entanto, uma pequena adsorção de fenol (1,2 mg.g⁻¹) na presença de nitrogênio amoniacal (solução bi-componente) pela zeólita flocculada. Este fato está de acordo com o trabalho de García *et al.* (1993), segundo o qual zeólitas naturais podem adsorver fenol quando saturadas com o cátion amônio.

Pequenos valores de capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal em carvão ativado e de fenol em zeólita natural (pulverizados e flocculados), obtidos com misturas dos poluentes, são também relatados na literatura especializada (García *et al.*, 1993; El-Nabarawy *et al.*, 1996). Entretanto, por mostrarem-se de pequena magnitude, não podem conferir propriamente um significativo sinergismo quando comparados com valores (maiores) de capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural e de fenol em carvão ativado.

4.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE POLUENTES EM REATOR DE LEITO EXPANDIDO/FLUIDIZADO DE FLOCOS ADSORVENTES

Os resultados das curvas de ruptura obtidas para a adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural, em duas condições distintas de vazão volumétrica, são mostrados na Figura 47.

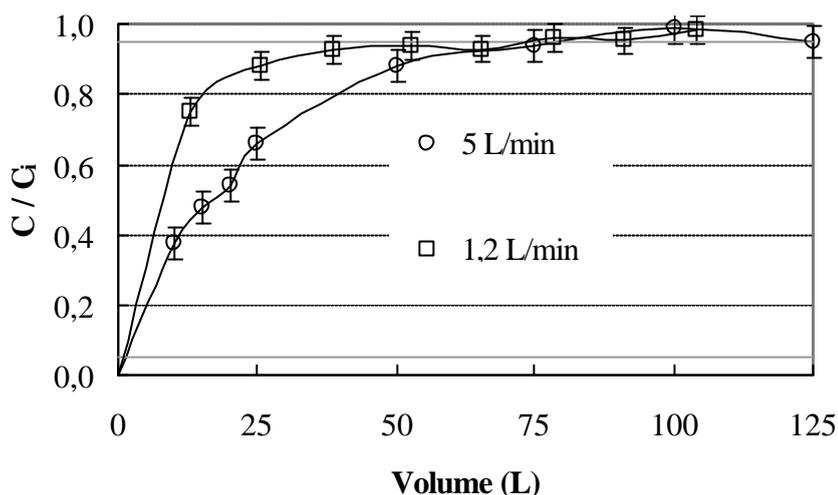


Figura 47. Curvas de ruptura da adsorção de nitrogênio amoniacal em leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural. m : 200 g; C_i : 104 ± 4 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; T : 25°C ; FLONEX 9045: 4 mg. g^{-1} ; Erro exp. (5 L. min^{-1}): $\pm 4,7$ mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($\pm 0,0452 - C/C_i$); Erro exp. ($1,2$ L. min^{-1}): $\pm 4,1$ mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($\pm 0,039 - C/C_i$).

Conforme a Figura 47, a exaustão do leito de flocos ($C/C_i = 0,95$), nas condições de vazão volumétrica de $1,2$ e 5 L. min^{-1} , ocorre após 78 e 100 L de volume de efluente tratado, respectivamente. As razões (M/m) obtidas entre a massa total de nitrogênio amoniacal adsorvida (M - Eq. 10) e a massa de zeólita utilizada no leito (m) para as vazões de $1,2$ e 5 L. min^{-1} foram de 5 e 10 mg $\text{NH}_3\text{-N.g}^{-1}$, respectivamente. O último valor, referente à condição expandida/fluidizada do leito, encontra-se mais próximo da capacidade de adsorção da zeólita floculada ($12,2$ mg $\text{NH}_3\text{-N.g}^{-1}$) quando em equilíbrio com uma concentração de 104 mg $\text{NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ (C_i), prevista pelo modelo de Langmuir (Eq. 2) obtido nos estudos em bancada (ver item 4.4). As alturas do leito de flocos nas condições de vazão utilizadas foram de 11 ± 1 cm (Leito fixo - $1,2$ L. min^{-1}) e 47 ± 22 cm (Leito fluidizado - 5 L. min^{-1}), ambas para uma altura inicial (sedimentada) de 14 ± 3 cm. Os dados obtidos nestas condições experimentais demonstram a maior eficiência do processo de adsorção (quase o dobro) quando o leito de flocos está no seu estado fluidizado (Q : 5 L. min^{-1} ; $M/m = 10$ mg $\text{NH}_3\text{-N.g}^{-1}$) do que quando o mesmo está

empacotado ou fixo ($Q: 1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; $M/m = 5 \text{ mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{g}^{-1}$). Este fato está relacionado a uma maior probabilidade de existência de caminhos preferenciais (*bypass*) e de zonas mortas no leito fixo, conforme mostrado na Figura 48, o que ocasiona um aproveitamento parcial da massa de zeólita empregada. O leito de flocos de zeólita natural no estado expandido/fluidizado é mostrado na Figura 49.



Figura 48. Caminho preferencial (*bypass*) e zonas mortas – Leito fixo de flocos de zeólita natural. $m: 200 \text{ g}$; FLONEX 9045: $4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $Q: 1,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figura 49. Leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural. $m: 200 \text{ g}$; FLONEX 9045: $4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; $Q: 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os resultados obtidos para os estudos de regeneração do leito de zeólita floculada saturada são mostrados nas Figuras 50 e 51.

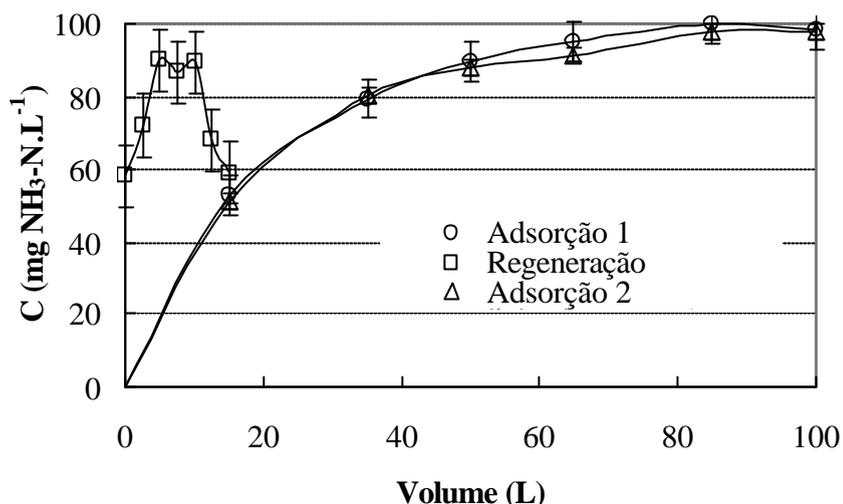


Figura 50. Estudo de regeneração do leito de zeólita natural floculada saturada - Curvas de ruptura e eluição. m: 200 g; C_i (Adsorção): $105 \pm 3 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Q (Adsorção): 5 L.min^{-1} ; C_i (Regeneração): $1230 \text{ mg Na}^+\text{.L}^{-1}$; Q (Regeneração): $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T: 26°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp. (Adsorção 1): $\pm 5,4 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Erro exp. (Regeneração): $\pm 8,5 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Erro exp. (Adsorção 2): $\pm 2,0 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$.

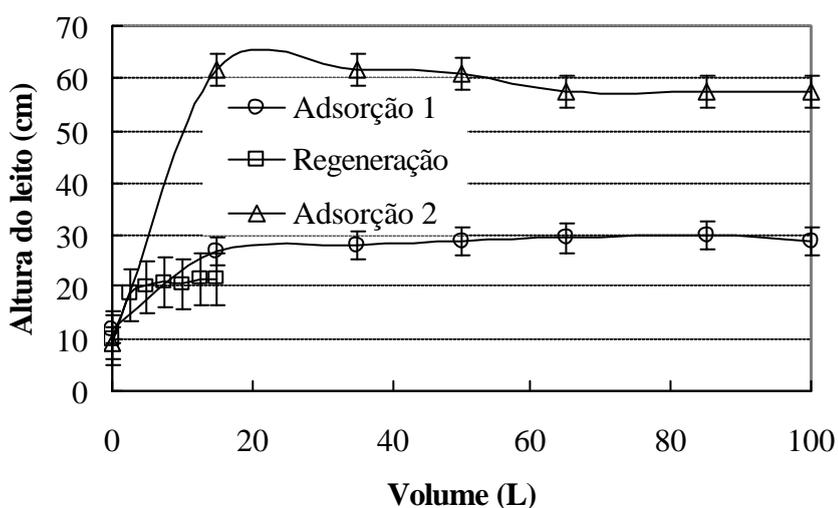


Figura 51. Estudo de regeneração do leito de zeólita floculada saturada – Altura do leito. m: 200 g; Q (Adsorção): 5 L.min^{-1} ; Q (Regeneração): $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T: 26°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp. (Adsorção 1): $\pm 2,7 \text{ cm}$; Erro exp. (Regeneração): $\pm 5,0 \text{ cm}$; Erro exp. (Adsorção 2): $\pm 3,0 \text{ cm}$.

A Figura 50 mostra que a regeneração do leito de zeólita floculada saturada tornou possível o reciclo do material para um novo ensaio de adsorção de nitrogênio amoniacal sem perda significativa da sua capacidade (curvas de ruptura estatisticamente iguais). O valor obtido para a razão M/m nos dois ensaios de adsorção foi de $11 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$, ocorrendo a exaustão do leito após 100 L de volume de efluente tratado. A dessorção ou liberação de

nitrogênio amoniacal na etapa de regeneração, obtida através do cálculo da área abaixo da curva de eluição ($C \times V$) e do cálculo com o volume final de eluente coletado, foi de $5 \text{ mg NH}_3\text{-N.g}^{-1}$.

Estes valores mostram, aparentemente, que a regeneração não foi completa, já que a quantidade de nitrogênio amoniacal liberada (dessorvida) não foi igual à quantidade de nitrogênio amoniacal adsorvida no primeiro ensaio (Adsorção 1). Isto deve-se à liberação de nitrogênio amoniacal do leito exausto pela lavagem do mesmo (2,5 L) anteriormente à passagem da solução regenerante e pela lavagem após sua regeneração (10 L). O volume de solução regenerante utilizado foi de 15 L.

De acordo com a Figura 51, o leito de flocos expande-se cada vez mais ao longo do ciclo de adsorção-regeneração (exceto para a etapa de regeneração, onde a vazão de operação é a metade daquela das etapas de adsorção), devido principalmente a uma pequena perda gradativa de floculante do leito pela passagem do efluente. Uma compensação desta “desfloculação” pode ser realizada através da injeção em linha de solução do polímero floculante durante o ensaio ou através de re-adição do mesmo entre os ciclos de adsorção-regeneração.

A taxa de aplicação (razão entre vazão volumétrica e área da seção transversal da coluna cilíndrica do reator) calculada para os ensaios de adsorção de nitrogênio amoniacal foi de 38 m.h^{-1} ($Q: 5\text{L.min}^{-1}$; área da seção transversal: $78,5.10^{-4} \text{ m}^2$). A concentração de sólido adsorvente no reator foi estimada em 40 g.L^{-1} (massa de zeólita: 200 g; volume da zona de adsorção: 5 L).

Os resultados das curvas de ruptura obtidas para a adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado virgem e regenerado são mostrados nas Figuras 52 e 53.

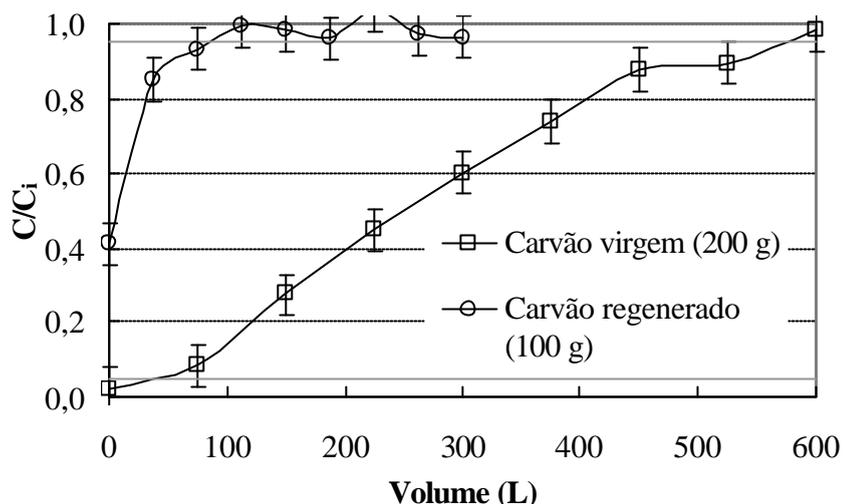


Figura 52. Curvas de ruptura da adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado virgem e regenerado. C_i : $100 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$; Q : $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T : 27°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp.: $\pm 5,6 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,056 - C/C_i$).

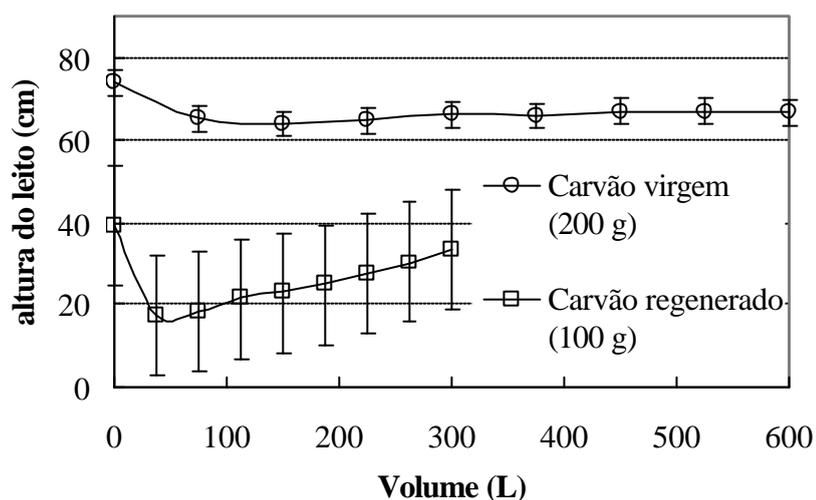


Figura 53. Adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado virgem e regenerado - Altura do leito. C_i : $100 \pm 4 \text{ mg.L}^{-1}$; Q : $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; T : 27°C ; FLONEX 9045: 4 mg.g^{-1} ; Erro exp. (virgem): $\pm 3 \text{ cm}$; Erro exp. (regenerado): $\pm 15 \text{ cm}$.

Conforme a Figura 52, a exaustão do leito de flocos ($C/C_i = 0,95$) para a adsorção de fenol com carvão ativado virgem ocorre após 600 L de volume de efluente tratado. A razão (M/m) obtida entre a massa total de fenol adsorvida (M - Eq. 10) e a massa de carvão utilizada no leito (m) foi de 132 mg.g^{-1} . Este valor encontra-se muito próximo da capacidade de adsorção de fenol do carvão ativado floculado (134 mg.g^{-1}) quando em equilíbrio com uma concentração de 100 mg.L^{-1} (C_i), prevista pelo modelo de Langmuir (Eq. 2) nos estudos em bancada (ver item 4.4). De acordo com a Figura 53, observa-se ainda que a altura do leito

expandido/fluidizado está diretamente relacionada (proporcional) com a massa de material adsorvente floculado presente no reator.

Ainda, conforme a Figura 52, o leito de flocos de carvão regenerado foi exaurido rapidamente após a passagem de 113 L de efluente tratado, mostrando uma capacidade de adsorção de fenol de 19 mg.g^{-1} (M/m). Desta forma, a regeneração do leito de carvão ativado floculado saturado não foi satisfatória, resultando numa perda de capacidade de 86% em comparação ao leito de carvão virgem. Esta regeneração ineficiente deve-se principalmente ao fato da maioria das moléculas de fenol serem adsorvidas quimicamente no carvão ativado (evidenciado pela isoterma de alta capacidade e pela alta cinética do processo, ver 4.2 e 4.4), conforme indicado na literatura especializada (Magne e Walker, 1986). O processo de regeneração estudado levou ainda a uma perda de massa de material adsorvente de 9%.

A taxa de aplicação (razão entre vazão volumétrica e área da seção transversal da coluna cilíndrica do reator) calculada para os ensaios de adsorção de fenol foi de 19 m.h^{-1} (Q : $2,5 \text{ L.min}^{-1}$; área da seção transversal: $78,5.10^{-4} \text{ m}^2$). Este valor é maior do que os valores tipicamente encontrados na literatura (Metcalf e Eddy, 2003) para reatores convencionais de leito fixo ($10 - 14 \text{ m.h}^{-1}$) com carvão ativado granular, indicando a alta capacidade de processamento da técnica estudada. A concentração de sólido adsorvente no reator foi estimada em 40 g.L^{-1} (massa de carvão virgem: 200 g; volume da zona de adsorção: 5 L).

Os resultados das curvas de ruptura obtidas para a adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural são mostrados na Figura 54.

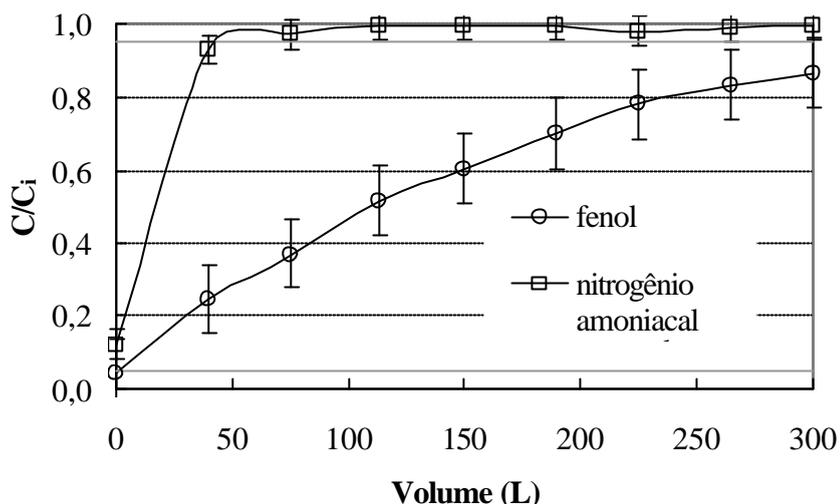


Figura 54. Curvas de ruptura da adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural. m (CAP): 100 g; m (ZNP): 100 g; C_i (fenol): $99 \pm 9 \text{ mg.L}^{-1}$; C_i ($\text{NH}_3\text{-N}$): $103 \pm 1 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$; Q : 5 L.min^{-1} ; T : 26°C ; FLONEX 9045: 5 mg.g^{-1} ; Erro exp. (fenol): $\pm 9,51 \text{ mg.L}^{-1}$ ($0,1 - C/C_i$); Erro exp. ($\text{NH}_3\text{-N}$): $\pm 4,05 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$ ($0,04 - C/C_i$).

Conforme a Figura 54, a exaustão do leito de flocos ($C/C_i = 0,95$) com relação ao fenol ocorre após 300 L de volume de efluente tratado. A razão (M/m) obtida entre a massa total de fenol adsorvida (M - Eq. 10) e a massa de carvão utilizada no leito (m) foi de 125 mg.g^{-1} . Este valor encontra-se muito próximo daquele encontrado para o ensaio com leito “puro” de flocos de carvão ativado (132 mg.g^{-1}), principalmente levando-se em consideração que o leito de mistura não ficou completamente exausto de fenol ($C/C_i < 0,95$). Isto indica que não houve um sinergismo decorrente da mistura entre os dois materiais adsorventes para a adsorção de fenol, conforme resultados obtidos também nos ensaios em batelada (item 4.4).

A exaustão do leito de flocos relativamente ao nitrogênio amoniacal ocorre após 75 L de volume de efluente tratado. A razão (M/m) obtida entre a massa total de nitrogênio amoniacal adsorvida (M - Eq. 10) e a massa de zeólita utilizada no leito (m) foi de 18 mg.g^{-1} , sendo um pouco maior do que o valor obtido para o mesmo material puro em leito de flocos (10 a $11 \text{ mg NH}_3\text{-N.L}^{-1}$). Esta pequena diferença pode ser ocasionada em função de imprecisões no cálculo do parâmetro M/m quando existem poucos pontos na curva de ruptura antes da exaustão (três pontos experimentais para o caso do nitrogênio amoniacal). Desta forma, assim como para o fenol, também não foi observada uma melhoria significativa na capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal devido a um possível sinergismo entre os dois materiais adsorventes.

A altura do leito de mistura de flocos adsorventes mostrou um valor médio de 71 ± 8 cm, sendo bastante estável ao longo do ensaio (não ocorrendo desfloculação). Este fato mostra que não ocorre uma segregação entre os dois materiais floculados misturados em operação no reator de leito expandido/fluidizado, conforme poderia se esperar teoricamente para uma mistura de materiais com massas específicas e características distintas (Vaid e Sem Gupta, 1978 – ver item 2.4.3). Desta forma, as partículas de carvão ativado (material menos denso que a zeólita) ficam “agregadas” às partículas de zeólita na formação dos flocos, possuindo o floco resultante uma massa específica intermediária entre os dois materiais. Desta forma, maiores taxas de aplicação (velocidade de escoamento) podem ser utilizadas para a adsorção de fenol em misturas floculadas de carvão ativado e zeólita natural do que aquela limitada para o uso de carvão em leito puro (necessidade de baixas vazões para evitar arraste dos flocos).

Com a finalidade de obter curvas de ruptura com pontos de exaustão similares para ambos os poluentes, a proporção mássica entre os dois materiais adsorventes presentes no leito foi alterada, levando-se em consideração os distintos valores de capacidade de adsorção obtidos para cada sistema poluente-adsorvente. Os resultados deste ensaio são mostrados na Figura 55.

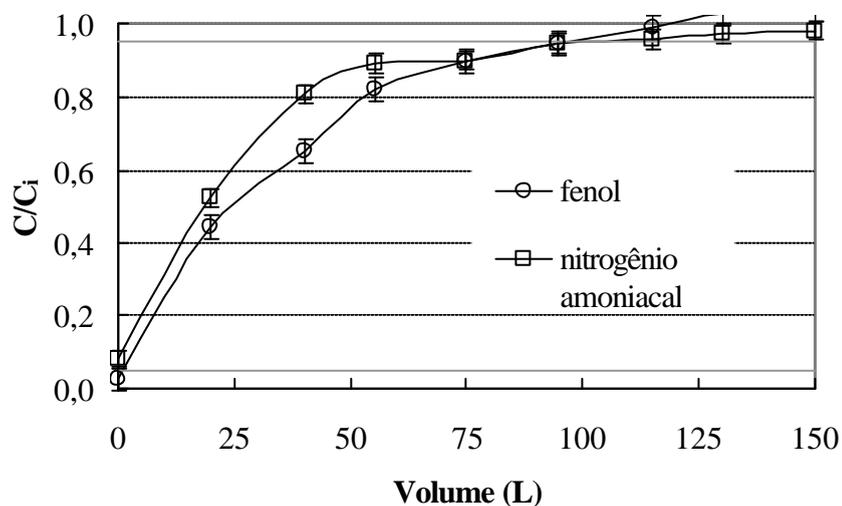


Figura 55. Curvas de ruptura da adsorção simultânea de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de mistura de carvão ativado e zeólita natural. m (CAP): 20 g; m (ZNP): 180 g; C_i (fenol): 100 ± 3 mg.L⁻¹; C_i (NH₃-N): 108 ± 3 mg NH₃-N.L⁻¹; Vazão: 5 L.min⁻¹; T: 28°C; FLONEX 9045: 5 mg.g⁻¹; Erro exp. (fenol): $\pm 3,27$ mg.L⁻¹ (0,03 – C/C_i); Erro exp. (NH₃-N): $\pm 2,72$ mg NH₃-N.L⁻¹ (0,03 – C/C_i).

A Figura 55 mostra que a exaustão do leito de flocos ($C/C_i = 0,95$) tanto para o fenol quanto para o nitrogênio amoniacal ocorre após 95 L de volume de efluente tratado. As razões

(M/m) obtidas entre as massas totais de fenol e nitrogênio amoniacal adsorvidas (M - Eq. 10) e as respectivas massas de adsorventes utilizadas (carvão e zeólita) no leito (m) foram de 138 mg.g⁻¹ e 13 mg NH₃-N.L⁻¹, respectivamente. Estes valores são bastante similares àqueles encontrados com os leitos puros dos materiais adsorventes (132 mg.g⁻¹ para fenol-carvão e 11 mg NH₃-N.L⁻¹ para nitrogênio amoniacal-zeólita). Assim, novamente verifica-se a inexistência de um sinergismo de adsorção ocasionado por uma mistura entre os materiais adsorventes.

Com um ponto de exaustão similar para ambos os poluentes, torna-se possível a retirada do leito exausto sem que um dos materiais esteja ainda com capacidade de adsorver algum poluente. Assim, o descarte ou a regeneração do leito torna-se mais viável tecnicamente e economicamente. O uso de materiais adsorventes misturados em distintas proporções em leito de flocos permite ainda que sejam utilizadas pequenas quantidades de um dos materiais adsorventes (no presente caso, carvão ativado pulverizado), o que não seria possível quando o material está puro no leito devido a problemas tais como floculação ineficiente em baixas concentrações de sólidos e aumento expressivo de espaços vazios do leito).

A Tabela 10 mostra um resumo dos principais resultados obtidos nos estudos de adsorção de poluentes em reator de leito expandido/fluidizado de flocos adsorventes.

Tabela 10. Resumo - Estudos de adsorção de poluentes em reator de leito expandido/fluidizado de flocos adsorventes.

	Nitrogênio amoniacal - Zeólita natural (200 g)	Fenol – Carvão ativado (200 g)	Fenol e Nitrogênio amoniacal – Mistura (200 g) Carvão (50%) e Zeólita (50%)	Fenol e Nitrogênio amoniacal – Mistura (200 g) Carvão (10%) e Zeólita (90%)
Volume de efluente tratado / fenol (L)	-	600	300	95
Volume de efluente tratado / nitrogênio amoniacal (L)	100	-	75	95
Adsorção de fenol – M/m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	-	132	125	138
Adsorção de nitrogênio amoniacal – M/m ($\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{g}^{-1}$)	11	-	18	13

4.6 CONSIDERAÇÕES ECONÔMICAS E AMBIENTAIS

O presente item mostra uma estimativa dos custos operacionais envolvidos para o uso de flocos de materiais adsorventes (carvão ativado e zeólita natural) na adsorção de poluentes (fenol e nitrogênio amoniacal) em reator de leito expandido/fluidizado, baseada nos resultados obtidos no presente trabalho. Os custos são expressos em dólares por metro cúbico de efluente (solução sintética de poluente) tratado no reator até o ponto de exaustão do leito ($\text{US}\$.\text{m}^3$). Entretanto, os valores obtidos de custos não se referem ao tratamento de efluentes visando o descarte dos mesmos ao meio ambiente (cumprimento da legislação ambiental para emissão dos poluentes estudados).

Para o caso do uso de leito de flocos de zeólita natural em reator de leito expandido/fluidizado para a adsorção de nitrogênio amoniacal, foram considerados somente os custos relativos ao material adsorvente, ao material regenerante e ao floculante, levando-se em conta uma suposta aplicação em reatores em série (com retirada do leito no ponto de exaustão) e uma única etapa de regeneração (Figura 50). Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11. Adsorção de nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de zeólita natural – Considerações econômicas.

Volume de efluente tratado até exaustão (m ³)	0,200
Massa de zeólita utilizada (kg)	0,200
Relação massa zeólita / volume tratado (kg.m ⁻³)	1,0
Preço da zeólita (US\$.kg ⁻¹)	0,65
<i>Custo da zeólita (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,65</i>
Massa de floculante utilizada (kg)	8.10 ⁻⁴
Relação massa floculante / volume tratado (kg.m ⁻³)	4.10 ⁻³
Preço do floculante (US\$.kg ⁻¹)	5
<i>Custo do floculante (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,02</i>
Massa de regenerante utilizada – Na ₂ SO ₄ (kg)	0,046
Relação massa regenerante / volume tratado (kg.m ⁻³)	0,23
Preço do regenerante (US\$.kg ⁻¹)	2,1
<i>Custo do regenerante (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,48</i>
Massa de NaOH utilizada (kg)	0,012
Relação massa NaOH / volume tratado (kg.m ⁻³)	0,06
Preço de NaOH (US\$.kg ⁻¹)	0,2
<i>Custo de NaOH (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,01</i>
<i>Custo total (US\$.m⁻³)</i>	<i>1,16</i>

Para o caso do uso de leito de flocos de carvão ativado em reator de leito expandido/fluidizado na adsorção de fenol, foram considerados somente os custos relativos ao material adsorvente e ao floculante, levando-se em conta uma suposta aplicação em reatores em série (retirada do leito no ponto de exaustão) sem etapa de regeneração (ver Figura 52), já que esta última mostrou-se ineficiente nas condições experimentais estabelecidas. Os resultados são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Adsorção de fenol em reator de leito expandido/fluidizado de flocos de carvão ativado – Considerações econômicas.

Volume de efluente tratado até exaustão (m ³)	0,600
Massa de carvão ativado utilizada (kg)	0,200
Relação massa carvão / volume tratado (kg.m ⁻³)	0,3
Preço do carvão ativado (US\$.kg ⁻¹)	0,93
<i>Custo do carvão ativado (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,31</i>
Massa de floculante utilizada (kg)	8.10 ⁻⁴
Relação massa floculante / volume tratado (kg.m ⁻³)	1.10 ⁻³
Preço do floculante (US\$.kg ⁻¹)	5
<i>Custo do floculante (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,01</i>
<i>Custo total (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,32</i>

No que se refere ao uso de leito de flocos mistos de carvão ativado (10%) e zeólita natural (90%) em reator de leito expandido/fluidizado para a adsorção de fenol e nitrogênio amoniacal, foram considerados somente os custos relativos aos materiais adsorventes (20 g de carvão ativado e 180 g de zeólita natural) e floculante utilizados, levando-se em conta uma suposta aplicação em reatores em série (retirada do leito no ponto de exaustão) sem regeneração (ver Figura 55), já que esta última não foi estudada no presente trabalho. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Adsorção de fenol e nitrogênio amoniacal em reator de leito expandido/fluidizado de flocos mistos de carvão ativado (10%) e zeólita natural (90%) – Considerações econômicas.

Volume de efluente tratado até exaustão (m ³)	0,095
Massa de carvão ativado utilizada (kg)	0,020
Relação massa carvão / volume tratado (kg.m ⁻³)	0,2
Preço do carvão ativado (US\$.kg ⁻¹)	0,93
<i>Custo do carvão ativado (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,19</i>
Massa de zeólita utilizada (kg)	0,180
Relação massa zeólita / volume tratado (kg.m ⁻³)	1,9
Preço da zeólita (US\$.kg ⁻¹)	0,65
<i>Custo da zeólita (US\$.m⁻³)</i>	<i>1,23</i>
Massa de floculante utilizada (kg)	1.10 ⁻³
Relação massa floculante / volume tratado (kg.m ⁻³)	0,011
Preço do floculante (US\$.kg ⁻¹)	5
<i>Custo do floculante (US\$.m⁻³)</i>	<i>0,053</i>
<i>Custo total (US\$.m⁻³)</i>	<i>1,48</i>

As Tabelas 11, 12 e 13 mostram que a nova técnica de adsorção de poluentes (fenol e nitrogênio amoniacal) em flocos de materiais adsorventes pulverizados (carvão ativado e zeólita natural) e seu uso em reator de leito expandido/fluidizado possui um custo operacional estimado entre 0,32 e 1,48 US\$.m⁻³. Ainda, é possível observar que os custos referentes ao uso do polímero floculante representam menos de 4% dos custos operacionais totais, sendo os materiais adsorventes responsáveis pela maior parte destes. Desta forma, como o preço de materiais adsorventes pulverizados é significativamente menor do que o preço dos respectivos materiais granulares (carvão ativado pulverizado possui aproximadamente a metade do preço do carvão ativado granular; Cheremisinoff, 1980) e o custo do polímero floculante é desprezível frente ao custo destes materiais, torna-se possível estimar que a nova técnica possui menores custos operacionais do que tecnologias convencionais de adsorção com os respectivos materiais granulares (levando em consideração somente custos de materiais e reagentes).

O valor de custo operacional referente ao uso do leito misturado de flocos foi igual (1,48 US\$.m⁻³; Tabela 13) ao valor correspondente a um uso separado dos mesmos, ou seja,

com reatores em série de leitos puros (1,16 US\$.m³; Tabela 11; 0,32 US\$.m³; Tabela 12; total = 1,48 US\$.m³). Embora esta estimativa de custos seja aproximada, a utilização de leitos de flocos dos materiais adsorventes misturados mostra-se igualmente viável (economicamente) do que o uso separado (convencional) dos mesmos. No entanto, os custos operacionais relativos ao uso de leitos puros de flocos de zeólita natural na adsorção de nitrogênio amoniacal podem ser diminuídos utilizando-se sucessivas etapas de regeneração, viáveis tecnicamente.

Sob o ponto de vista ambiental, a nova técnica de adsorção de poluentes (fenol e nitrogênio amoniacal) em flocos de materiais adsorventes pulverizados não-misturados (carvão ativado e zeólita natural) e seu uso em reator de leito expandido/fluidizado mostra-se viável, já que ambas as possibilidades de regeneração e/ou descarte dos leitos exaustos de flocos podem ser efetivadas (no caso do leito de flocos de carvão ativado saturado em fenol, novas condições experimentais de regeneração necessitam ainda ser estudadas).

Entretanto, o uso de flocos de materiais adsorventes misturados possui a desvantagem de não seguir alguns dos preceitos básicos de tecnologias limpas, tais como a segregação de materiais sólidos e a minimização de perdas das suas qualidades ou características (Capra, 2003; Pullar e Pagan, 1998; Reijnders, 2000), dificultando assim a regeneração/reciclo dos adsorventes utilizados. Por outro lado, esta pode se tornar uma alternativa cara e ambientalmente desfavorável (necessidade de unidades extras de tratamento), conforme as dimensões da planta instalada (capacidade de processamento) e os custos dos materiais adsorventes pulverizados. No caso de adsorventes de alta capacidade e baixo custo, a correta disposição final do material exausto e a reposição com material virgem podem constituir a opção mais viável. Ainda, alternativas de uso das misturas flocoadas de materiais adsorventes, tais como a adsorção de elementos extremamente tóxicos ou radioativos em altas concentrações (ver potencialidades e aplicações ambientais do carvão ativado - item 2.2.1 - e zeólita natural - Tabela 1), podem tornar a sua aplicação, com descarte e disposição final apropriada do material exausto, mais viável do ponto de vista ambiental e econômico.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem estabelecer as seguintes conclusões:

1. A nova técnica de adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados, obtidos a partir da floculação de suspensões aquosas dos mesmos, e seu uso em reator de leito expandido/fluidizado foram validados e aperfeiçoados com o estudo da adsorção de fenol e nitrogênio amoniacal (separados e misturados) em flocos de carvão ativado e zeólita natural pulverizados, separados e em mistura, utilizando um reator de leito expandido/fluidizado;
2. Os materiais adsorventes pulverizados apresentaram distribuições granulométricas similares (diâmetro volumétrico médio de 12 μm) e os valores de área superficial específica obtidos para a zeólita natural e o carvão ativado foram de 177 e 702 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (adsorção com N_2), respectivamente;
3. A capacidade de troca catiônica da zeólita natural foi determinada em 1,02 meq $\text{NH}_4^+.\text{g}^{-1}$ (após homoionização com NaCl). O mecanismo de troca iônica para a adsorção de nitrogênio amoniacal na interface zeólita/solução foi evidenciado através de determinações de potencial zeta. O material, proveniente do Chile, mostrou um significativo potencial de aplicação como adsorvente de corantes (como o azul de metileno) e, principalmente, de nitrogênio amoniacal;
4. A floculação dos materiais adsorventes, separados e em mistura, foi otimizada (testes de jarros) com um polímero floculante do tipo poliácridamida catiônica nas concentrações de 4 e 5 $\text{mg}.\text{g}^{-1}$, respectivamente;
5. A adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita natural pulverizada e floculada (estudos em batelada) mostrou elevada cinética (valor médio de 0,3 min^{-1}) e alta capacidade (valor médio de 13,4 $\text{mg NH}_3\text{-N}.\text{g}^{-1}$) em pH neutro (aproximadamente 6). Cinética (valor médio de 0,8 min^{-1}) e capacidade (156 $\text{mg}.\text{g}^{-1}$) elevadas foram obtidas também para a adsorção de fenol em carvão ativado pulverizado e floculado;
6. Tanto a cinética quanto a capacidade de adsorção (estudos em batelada) não foram afetadas significativamente pelo uso do polímero floculante, sendo os dados experimentais adequadamente descritos por um modelo cinético para reações reversíveis de primeira ordem e pelas isothermas de Langmuir e Freundlich;

7. Não houve sinergismo na adsorção dos poluentes devido à mistura dos dois materiais adsorventes, tanto pulverizados quanto floculados;
8. A utilização de flocos de zeólita natural e carvão ativado pulverizados (não-misturados) em reator de leito expandido/fluidizado mostrou-se eficaz na adsorção de nitrogênio amoniacal ($11 \text{ mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{g}^{-1}$) e fenol ($132 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivamente, dentro das condições experimentais estabelecidas (taxas de aplicação de 38 e 19 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$, respectivamente);
9. A regeneração/reciclo do leito puro de zeólita floculada saturada em nitrogênio amoniacal mostrou-se viável no reator de leito expandido/fluidizado a partir da utilização de uma solução regenerante alcalina (Na_2SO_4), não havendo perda significativa da sua capacidade de adsorção do poluente. No entanto, a regeneração térmica do leito puro de carvão ativado floculado saturado em fenol não foi satisfatória nas condições experimentais estabelecidas;
10. O uso de misturas de materiais adsorventes pulverizados floculados em reator de leito expandido/fluidizado apresentou vantagens tais como a adsorção de múltiplos poluentes em uma única etapa e a possibilidade de aumento da taxa de aplicação no uso de materiais adsorventes menos densos (carvão ativado) misturados com materiais adsorventes de maior massa específica (zeólita natural). Além disto, permitiu a utilização de pequenas quantidades de materiais adsorventes quando em mistura (menor proporção) no leito;
11. A técnica de adsorção de poluentes (fenol e nitrogênio amoniacal) em flocos obtidos a partir de suspensões aquosas de materiais adsorventes pulverizados (carvão ativado e zeólita natural), utilizando reator de leito expandido/fluidizado, possui um custo operacional estimado entre 0,32 e 1,48 $\text{US}\$\cdot\text{m}^{-3}$ (levando em consideração somente custos dos reagentes e materiais adsorventes), mostrando viabilidade econômica e ambiental.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo teórico-experimental em escala de bancada da formação e estabilidade de flocos de materiais adsorventes pulverizados, obtidos a partir da floculação de suspensões aquosas dos mesmos (modelos matemáticos de floculação, novas técnicas experimentais de caracterização de flocos - tamanho, dimensão fractal, velocidade de sedimentação - , etc);
2. Estudo teórico-experimental em escala de bancada de regeneração dos materiais adsorventes misturados saturados com múltiplos poluentes;
3. Estudo experimental em escala semipiloto da formação de leitos mistos de flocos adsorventes (floculação das suspensões aquosas dos materiais adsorventes em recipientes separados);
4. Estudo teórico-experimental em escala semipiloto das condições hidrodinâmicas de fluidização de leitos de flocos adsorventes (obtenção da curva de queda de pressão versus velocidade de ascensão do fluido, avaliação de números adimensionais, determinação do tipo de escoamento do reator e de sua não-idealidade, etc) e obtenção de parâmetros operacionais;
5. Aplicação da técnica de adsorção em flocos de materiais adsorventes pulverizados em reatores de leito expandido/fluidizado na remoção de poluentes específicos presentes em efluentes líquidos industriais (refinarias de petróleo, etc) e domésticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUSAFSA, A.; YUCEL, H. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite. **Separation and Purification Technology**, v. 28, n. 2, p. 103-116, 2002.
- ANDRADE, C.P.; DE ANDRADE, M.C. O uso de minerais industriais como adsorvente na recuperação de água dos processos de mineração. **Anais... XI Jornada de Iniciação Científica, CETEM**, 2003.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19^a ed., Washington, D.C: American Public Health Association, 1074 p., 1995.
- ASIF, M.; IBRAHIM, A.A. Minimum fluidization velocity and defluidization behavior of binary-solid liquid-fluidized beds. **Powder Technology**, v. 126, n. 3, p. 241-254, 2002.
- ATKINS, P. W. **Atkins' physical chemistry**. 7^a ed., Oxford: Oxford University, 1149 p., 2002.
- BALCI, S.; DINÇEL, Y. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, n. 1, p. 79-85, 2002.
- BAYKAL, B.B. Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads. **Water Science and Technology**, v. 37, n. 9, p. 235-242, 1998.
- BERCIC, G.; PINTAR, A.; LEVEC, J. Desorption of phenol from activated carbon by hot water regeneration. Desorption isotherms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 12, p. 4619-4625, 1996.
- BEREKET, G.; AROGUZ, A.Z.; OZEL, M.Z. Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 187, n. 2, p. 338-343, 1997.
- BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4795-4800, 2002.
- BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de Junho de 1986**. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 1986. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>. Acesso em: 06 fev. 2004.
- CAPRA, F. **As conexões ocultas: ciência para uma vida sustentável**. São Paulo: Editora Cultrix, 296 p., 2003.
- CHEREMISINOFF, P.N.; ELLERBUSCH, F. **Carbon Adsorption Handbook**. 2^a ed., Editores: Cheremisinoff, P.N.; Ellerbusch, F., Michigan: Ann Arbor Science Publishers, Inc., 1054 p., 1980.
- CHOWDIAH, V.N.; FOUTCH, G.L.; LEE, G. C. Binary liquid-phase mass transport in mixed-bed ion exchange at low solute concentration. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 7, p. 1485-1494, 2003.

CINCOTTI, A.; LAI, N.; ORRÚ, R.; CAO, G. Sardinian natural clinoptilolites for heavy metals and ammonium removal: experimental and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 84, n. 3, p. 275-282, 2001.

COSTA, C.A. **Remoção de amônia de efluentes líquidos com o uso de microbolhas: Fundamentos e aplicações**. Tese de doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 112 p., 2004;

DA LUZ, A.B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Série Tecnologia Mineral, n. 68, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 35 p., 1995.

DE LEÓN, A.B.T. **Modificação estrutural de bentonitas nacionais modificadas: Caracterização e estudos de adsorção**. Tese de doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 129 p., 2002;

DEMIR, A.; GÜNAY, A.; DEBIK, E. Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite. **Water SA**, v. 28, n. 3, p. 329-336, 2002.

DÍAZ, M.; RENDUELES, M.; FERNÁNDEZ, A.; SÚAREZ, C. Hydrometallurgy wastewater split-up by fluidized-bed ion-exchange continuous equipment. **Separation Science and Technology**, v. 33, n. 7, p. 1025-1042, 1998.

DYER, A. Ion-exchange capacity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, n. 4-6, p. 543-545, 1998.

DYER, A.; WHITE, K.J. Cation diffusion in the natural zeolite clinoptilolite. **Thermochimica Acta**, v. 340-341, p. 341-348, 1999.

DYER, A.; ZUBAIR, M. Ion-exchange in chabazite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, n. 1-3, p. 135-150, 1998.

EL-NABARAWY, T.; FAGAL, G.A.; KHALIL, L.B. Removal of ammonia from aqueous solution using activated carbons. **Adsorption Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 7-13, 1996.

GARCÍA HERNÁNDEZ, J.E.; DIAZ DIAZ, R.; NOTARIO DEL PINO, J.S; GONZÁLEZ MARTÍN, M.M. NH_4^+ - Na^+ - exchange and NH_4^+ release studies in natural phillipsite. **Applied Clay Science**, v. 9, n. 2, p. 129-137, 1994.

GARCÍA, J.E.; GONZÁLEZ, M.M.; NOTARIO, J.S. Phenol adsorption on natural phillipsite. **Reactive Polymers**, v. 21, n. 3, p. 171-176, 1993.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed., London: Academic Press, 303 p., 1982;

HARLAND, C.E. **Ion Exchange: Theory and Practice**. 2 ed., Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 302 p., 1994.

HLAVAY, J.; VIGH, G.; OLASZI, V.; INCZÉDY, J. Investigations on natural hungarian zeolite for ammonia removal. **Water Research**, v. 16, n. 4, p. 417-420, 1982.

HO, Y.S.; CHIANG, C.C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. **Adsorption**, v. 7, n. 2, p. 139-147, 2001.

HÓDI, M.; POLYÁK, K.; HLAVAY, J. Removal of pollutants from drinking water by combined ion exchange and adsorption methods. **Environment International**, v. 21, n. 3, p. 325-331, 1995.

HOGG, R. The roles of polymer adsorption kinetics in flocculation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, n. 1-3, p. 253-263, 1999.

HWANG, S.; LU, W. Ion exchange in a semifluidized bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 4, p. 1434-1439, 1995.

INGLEZAKIS, V.J.; HADJIANDREOU, K.J.; LOIZIDOU, M.D.; GRIGOROPOLOU, H.P. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2161-2166, 2001.

JANSEN, K. Characterization of zeolites by scanning electron microscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 22, n. 4-6, p. 531-532, 1998.

JENTYS, A.; LERCHER, J.A. **Techniques of zeolite characterization**. Em: Introduction to Zeolite Science and Practice. Van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C. (editores), 2 ed., Amsterdam: Elsevier Health Sciences, 1070 p., 2001.

JORGENSEN, T.C.; WEATHERLEY, L.R. Ammonia removal from wastewaters by ion exchange in the presence of organic contaminants. **Water Research**, v. 37, n. 8, p. 1723-1728, 2003.

KANG, S.; EGASHIRA, K. Modification of different grades of Korean natural zeolites for increasing cation exchange capacity. **Applied Clay Science**, v. 12, n. 1-2, p. 131-144, 1997.

KESRAOUI-OUKI, S.; CHEESEMAN, C.R.; PERRY, R. Natural zeolite utilization in pollution control: a review of applications to metals' effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 59, n. 2, p. 121-126, 1994.

KLIEVE, J.R.; SEMMENS, M.J. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. **Water Research**, v. 14, n. 2, p. 161-168, 1980.

KOON, J.H.; KAUFMAN, W.J. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion-exchange. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 47, 1975.

KREBS, C.; SMITH, J.M. Desorption kinetics of phenol on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 7, p. 1041-1050, 1985a.

KREBS, C.; SMITH, J.M. Kinetics of steam regeneration of virgin and phenol-loaded activated carbon. **Carbon**, v. 23, n. 2, p. 223-235, 1985b.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 534 p., 1969.

KUNIN, R. **Ion Exchange Resins**. 2 ed., New York: John Wiley & Sons, 466 p., 1958.

LANGELLA, A.; PANSINI, M.; CAPPELLETTI, P.; DE GENNARO, B.; DE GENNARO, M.; COLELLA, C. NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 37, n. 3, p. 337-343, 2000.

LI, Z.; BURT, T.; BOWMAN, R.S. Sorption of ionizable organic solutes by surfactant-modified zeolite. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 17, p. 3756-3760, 2000.

MAES, A.; VREYSEN, S.; RULYOV, N.N. Effect of various parameters on the ultraflocculation of fine sorbent particles, used in the wastewater purification from organic contaminants. **Water Research**, v. 37, n. 9, p. 2090-2096, 2003.

MAGNE, P.; WALKER, P.L. Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol. **Carbon**, v. 24, n. 2, p. 101-107, 1986.

MATTSON, J.S.; MARK, H.B. **Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution**. 1^a ed., New York: Marcel Dekker, Inc., 237 p., 1971.

MERCER, B.W.; AMES, L.L.; TOUHILL, C.J.; VAN SLYKE, W.J.; DEAN, R.B. Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 42, n. 2 (2), 1970.

METCALF E EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4^a ed., Editores: Tchobanoglous, G.; Burton, F. L.; Stensel, H. D. Metcalf e Eddy, Inc., McGraw Hill, 1819 p., 2003.

MONDALE, K.D.; CARLAND, R.M.; APLAN, F.F. The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. **Minerals Engineering**, v. 8, n. 4-5, p. 535-548, 1995.

PANAYOTOVA, M.I. Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite. **Waste Management**, v. 21, n. 7, p. 671-676, 2001.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7^a ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 3000 p., 1999.

PULLAR, S.; PAGAN, R **A cleaner state: A report on five industry sectors successes in CP approaches to better business**. The United Nations Environment Program (UNEP), Working Group for Cleaner Production in the Food Industry, 2nd Asia-Pacific Conference on Sustainable Energy and Environmental Technology, 1998. Disponível em: http://www.geosp.uq.edu.au/emc/CP/res/ycleaner_state.htm. Acesso em: 16 fev. 2004.

REIJNDERS, L. A normative strategy for sustainable resource choice and recycling. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 28, n. 1-2, p. 121-133, 2000.

RIBEIRO, T.H.; RUBIO, J.; SMITH, R.W. A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions. **Spill Science & Technology**, v. 8, n. 5-6, p. 483-489, 2003.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). **Portaria N°05/89 – SSMA**. Diário Oficial, Secretaria da Saúde e do Meio Ambiente, RS, Brasil, 1989.

ROZIC, M.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; KURAJICA, S.; VANCINA, V.; HODZIC, E. Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites. **Water Research**, v. 34, n. 14, p. 3675-3681, 2000.

SERPA, A.L.W. **Adsorção de Fenol e de Azul de Metileno em Flocos de Carvão Ativado Pulverizado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 58 p., 2000.

SERPA, A.L.W.; SCHNEIDER, I.A.H.; RUBIO, J. Adsorption onto fluidized powdered activated carbon flocs – PACF. 2004 (no prelo).

SIGURDSON, S.P.; ROBINSON, C.W. Substrate-inhibited microbiological regeneration of granular activated carbon. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 56, n. 3, p. 330-339, 1978.

THELEN, T.V.; RAMIREZ, W.F. Bed-height dynamics of expanded beds. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 19, p. 3333-3344, 1997.

VAID, R.P.; SEN GUPTA, P. Minimum fluidization velocities in beds of mixed solids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 56, n. 3, p. 292-296, 1978.

VAN DEN HUL, H.J.; LYKLEMA, J. Determination of specific surface areas of dispersed materials. Comparison of the negative adsorption methods with some other methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 112, p. 3010-3015, 1968.

WEBER, W.J. **Physicochemical Processes for Water Quality Control**. New York: John Wiley & Sons, 639 p., 1972.

WILBERG, K.Q. **Oxidação de compostos fenólicos em solução aquosa com enzima peroxidase de extratos vegetais**. Tese de doutorado em Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 157 p., 2003;

WOINARSKI, A.Z.; SNAPE, I.; STEVENS, G.W.; STARK, S.C. The effects of cold temperature on copper ion exchange by natural zeolite for use in a permeable reactive barrier in Antarctica. **Cold Regions Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 159-168, 2003.

YEUNG, A.; GIBBS, A.; PELTON, R. Effect of shear on the strength of polymer-induced flocs. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 113-115, 1997.

ZHU, H.Y.; VANSANT, E.F.; LU, G.Q. Development of composite adsorbents of carbon and intercalated clay for N_2 and O_2 adsorption: A preliminary study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 210, n. 2, p. 352-359, 1999.

ANEXO

**ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO NA REVISTA “INTERNATIONAL JOURNAL
OF MINERAL PROCESSING” INTITULADO “CHARACTERIZATION AND
ENVIRONMENTAL APPLICATION OF A CHILEAN NATURAL ZEOLITE”,
ESCRITO POR ALEXANDRE H. ENGLERT E J. RUBIO.**