



## ESTUDO DE REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SATURADO UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO COMO FLUIDO SUPERCRÍTICO

RITA DE CÁSSIA DE ARAÚJO AZEVEDO

### RESUMO

O efluente da indústria de refino de petróleo contém algumas particularidades, como presença de compostos orgânicos não biodegradáveis. A tecnologia de adsorção do poluente na superfície dos poros do carvão ativado desponta então como uma alternativa na remoção de matéria orgânica, porém o carvão alcança rapidamente a saturação. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a regeneração do carvão ativado saturado, utilizando o processo de oxidação com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como fluido supercrítico. Primeiramente, foi escolhido o fluido supercrítico a ser usado no processo de oxidação, CO<sub>2</sub>, por ser um bom solvente alternativo, barato, biocompatível e pouco agressivo. A amostra de carvão saturado, então, foi colocada no reator, por onde passou o fluido por 30 min, a 60 °C e 100 bar. Em seguida, as amostras de carvão regenerado, virgem e saturado foram moídas e peneiradas com peneira de 325 mesh, e 15 erlenmeyers de 500 mL, 5 com cada tipo de carvão e diferentes concentrações do adsorvente, foram incubados a 27,5°C e 200 rpm por 2h com o efluente a ser tratado, sendo 100 mL de efluente em cada *erlenmeyer*. Alíquotas de 40 mL de cada *erlenmeyer* foram filtradas para a análise de Carbono Orgânico Total após a incubação, e a isoterma de Freundlich foi escolhida para obtenção dos gráficos de análise, por ser a mais precisa em ensaios de adsorção. Como resultado, as isotermas não se mostraram favoráveis como o esperado, pois houve sobreposição. No entanto, observou-se que houve uma pequena regeneração do carvão ativado, suficiente para que ele tivesse uma eficiência maior que o carvão saturado. A partir dos experimentos realizados e dos resultados obtidos, pode-se perceber que não houve êxito na regeneração do carvão nas condições previamente propostas, sendo necessário analisar as variáveis do processo, alterar alguns parâmetros, como temperatura, pressão do reator e concentrações de adsorvente para a incubação, ou mesmo mudança de metodologia.

**Palavras-chave:** adsorção; isoterma; oxidação; petróleo; tratamento de água.

### 1 INTRODUÇÃO

Os efluentes da indústria de refino de petróleo apresentam diversos poluentes, como compostos orgânicos não biodegradáveis ou de difícil degradação biológica. No projeto de reuso da refinaria Gabriel Passos, localizada em Betim, Minas Gerais (REGAP), o processo de adsorção em carvão ativado é uma das etapas do tratamento, visando à remoção de matéria orgânica. O sistema de remoção de compostos orgânicos dissolvidos é composto de três filtros de carvão ativado que operam em série, no sistema carrossel com fluxo descendente, sendo dois em operação em série e um em retrolavagem.

A concentração de Carbono Orgânico Total (COT) varia de 15 a 25 m/L, com menos de 30 dias de operação. Os filtros de carvão ativado apresentam uma eficiência de remoção de

COT inferior a 50%, considerando dois filtros em série. Este tempo é considerado relativamente curto e, a partir desse resultado, surgiram algumas alternativas, tanto para aumentar a vida útil dos filtros de carvão, quanto a facilidade para a troca dos leitos e, principalmente, o reaproveitamento do carvão ativado pelo processo de reativação.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar uma dessas alternativas: o uso do processo de oxidação com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como fluido supercrítico, para regeneração do carvão ativado saturado de efluentes da indústria de petróleo, de modo a extrair a matéria orgânica presente em seus macro e mesoporos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de carvão utilizadas para as análises foram Carvão Brascarbo Saturado e Carvão Brascarbo Virgem, e o efluente utilizado para a adsorção foi o Efluente de Entrada EDR.

O método de regeneração utilizado foi o de oxidação por fluido supercrítico, e o fluido escolhido foi o CO<sub>2</sub>, por ser barato, inerte e pouco tóxico (CARRATALÁ-ABRIL *et al.*, 2009). A amostra de carvão saturado, então, foi colocada num reator de volume igual a 300 m, com CO<sub>2</sub> em condições supercríticas. Sabendo que suas temperatura e pressão críticas são, respectivamente, 31°C e 73,8 bar (DAL PIVA *et al.*, 2011), as condições usadas foram 60°C e 100 bar, por 30 min.

Após passar pelo tratamento com fluido supercrítico, a amostra de carvão, agora regenerada, foi moída e peneirada a 325 mesh, bem como as amostras de carvão saturado e virgem.

Para a etapa de incubação, cada tipo de carvão (regenerado, saturado e virgem) foi separado em 5 erlenmeyers de 500 mL, com quantidades crescentes de adsorvente; 0,02, 0,04, 0,20, 1,0 e 2,0 g, em 100 mL de efluente. A incubação foi feita em um agitador rotatório, sob as condições de 27,5 °C e 200 rpm, por 2h.

Depois da incubação, foi feita uma sedimentação no tempo de 30 min, para então serem filtradas as alíquotas.

Foram retiradas 15 alíquotas, uma de cada erlenmeyer, de 40 mL para a análise COT. A medição do COT envolve medir o CO<sub>2</sub> inicial (carbono inorgânico, CIT), oxidar completamente todos os orgânicos para a forma de CO<sub>2</sub> e, então, medir a concentração total de CO<sub>2</sub> após a oxidação (carbono total, CT) (DAL PIVA *et al.*, 2011).

A determinação da quantidade de constituinte adsorvido, X, é feita da seguinte forma:

$$X = C_0.V - C.V$$

Onde:

X = quantidade do constituinte adsorvido, em mg.

C<sub>0</sub> = concentração dos constituintes antes do tratamento do carvão, em mg/L. C = concentração dos constituintes após o tratamento do carvão, em mg/L.

V = volume de efluente usado em cada erlenmeyer, em L.

A determinação da quantidade de constituinte adsorvido por unidade de massa de carvão, X/M, é:

$$X/M = (C_0.V - C.V) / M$$

Onde M é a massa de carvão, em g (CHARINPANITKUL &

TANTHAPANICHAKOON, 2011).

## 2.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH

É empírica e muito utilizada, pois descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sua maioria em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assumir a adsorção em monocamada. Apresenta a seguinte forma:

$$\log q_e = \log K_{ad} + \frac{1}{n} \log .C_e \quad (\text{forma linear})$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente (mg/g).  $C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

$K_{ad}$ ,  $n$  = coeficientes a serem determinados empiricamente, referentes à capacidade de adsorção (CHUNG-SUNG & PEI-LUN, 2008).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a incubação dos *erlenmeyers* com as amostras de carvão saturado, regenerado e virgem, foram tiradas alíquotas filtradas do efluente para a medição do COT.

O efluente analisado continha 10,05 mg/L de COT. Esse valor foi usado como  $C_0$ .

Carvão saturado					Carvão virgem					Carvão regenerado				
CT	CIT	COT	Diluição	COT final	CT	CIT	COT	Diluição	COT final	CT	CIT	COT	Diluição	COT final
9,01	2,07	6,94	1	6,94	8,93	2,81	6,12	1	6,12	9,27	2,76	6,51	1	6,51
8,98	1,77	7,21	1	7,21	8,47	1,52	6,95	1	6,95	9,75	2,68	7,07	1	7,07
7,57	0,02	7,55	1	7,55	9,33	2,31	7,02	1	7,02	7,98	0,70	7,28	1	7,28
7,95	0,06	7,89	1	7,89	7,89	0,54	7,35	1	7,35	7,97	0,31	7,66	1	7,66
8,43	0,00	8,43	1	8,43	7,68	0,05	7,63	1	7,63	8,25	0,24	8,01	1	8,01

A partir daí, foram feitos os cálculos para a construção das isotermas, a fim de se comparar o poder de adsorção de cada uma.

### 3.1 A ISOTERMA

Observando os dados e aplicando nas fórmulas previamente vistas temos:

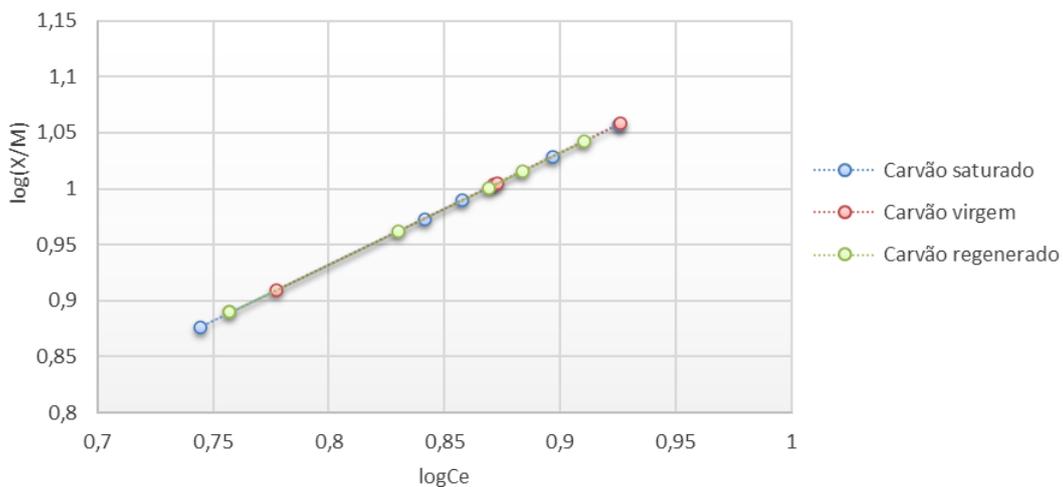
Quantidade adsorvida X (mg)			X/M (mg/g)		
carvão saturado	carvão virgem	carvão regenerado	carvão saturado	carvão virgem	carvão regenerado
0,311	0,393	0,354	15,550	19,650	17,700
0,284	0,310	0,298	7,100	7,750	7,450

0,250	0,303	0,277	1,250	1,515	1,385
0,216	0,270	0,239	0,216	0,270	0,239
0,162	0,242	0,204	0,081	0,121	0,102

Sabendo que  $1/n$ , neste caso, varia entre 1 e 10, sendo 1 um sistema com condições favoráveis e 10 um sistema em condições desfavoráveis (CHUNG-SUNG & PEI-LUN, 2008), foram avaliados os extremos. A regressão linear se mostrou mais exata para valores próximos de 10. No entanto, como queremos uma isoterma favorável, escolhemos atribuir  $1/n$  igual a 1. Assim, por regressão linear,  $\log K = 0,307$ .

Carvão saturado		Carvão virgem		Carvão regenerado	
x	y	x	y	x	y
0,841359	1,148803	0,786751	1,094195	0,813581	1,121025
0,857935	1,165379	0,841985	1,149428	0,849419	1,156863
0,877947	1,185391	0,846337	1,153781	0,862131	1,169575
0,897077	1,204521	0,866287	1,173731	0,884229	1,191672
0,925828	1,233271	0,882525	1,189968	0,903633	1,211076

Isoterma linearizada de Freundlich



Onde:

$$x = \log(C_e)$$

$$y = \log(X/M)$$

Como podemos ver, as isotermas não se mostraram favoráveis como o esperado, pois houve sobreposição. No entanto, observou-se que houve uma pequena regeneração do carvão ativado, suficiente para que ele tivesse uma eficiência maior que o carvão saturado.

#### 4 CONCLUSÃO

Como não houve o sucesso esperado na regeneração do carvão ativado sob as condições previamente impostas, há de se analisar as variáveis do processo, de modo que se alcance um resultado satisfatório. Primeiramente, os compostos a serem extraídos devem ser solúveis no

fluido supercrítico; o uso de um cossolvente, como um hidrocarboneto, pode aumentar a eficiência do CO<sub>2</sub> supercrítico, tornando o fluido mais apolar.

Aliando-se ao cossolvente, um aumento de temperatura e pressão também podem auxiliar na eficiência do fluido, aumentando sua densidade e seu poder de solubilização.

Além disso, deve-se avaliar o grau de porosidade do carvão. Um carvão que possui muitos microporos torna inviável o processo de regeneração, uma vez que o fluido supercrítico não consegue chegar a esses poros mais profundos. Neste caso, no entanto, uma outra opção seria mudar o método de regeneração do carvão, de modo que ele seja mais drástico e aja com mais intensidade nos microporos, como uso de hidróxido de sódio (MACHADO, 2013).

## REFERÊNCIAS

CARRATALÁ-ABRIL, J.; LILLO-RÓDENAS, M. A.; LINARES-SOLANO, A.; CAZORLA-AMORÓS, D. Regeneration of Activated Carbons Saturated with Benzene or Toluene Using an Oxygen-Containing Atmosphere. Elsevier, **Chemical Engineering Science**, 2009.

CHARINPANITKUL, T.; TANTHAPANICHAKOON, W. Regeneration of Activated Carbons Saturated with Pyridine or Phenol Using Supercritical Water Oxidation Method Enhanced with Hydrogen Peroxide. Elsevier, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2011.

CHUNG-SUNG; T.; PEI-LUN L. Supercritical CO<sub>2</sub> Desorption of Toluene from Activated Carbon in Rotating Packed Bed. Elsevier, **The Journal of Supercritical Fluids**, 2008.

DAL PIVA, J. A. L.; SANTOS, O.; ANDRADE, C. M. G. Determinação e análise de isotermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology**, 2011.

MACHADO, L. M. O.; Estudo da Regeneração com NaOH em Carvão Ativado Saturado Utilizado no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica & Escola de Química, **Programa de Engenharia Ambiental**, 2013.