

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO  
SANTO CENTRO TECNOLÓGICO  
PPGES - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

RODRIGO FIGUEIREDO VASCONCELOS

**ANTRACITOS ELETRICAMENTE CALCINADOS NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES CONTAMINADOS COM NAFTALENO EM COLUNA DE LEITO  
FIXO**

VITÓRIA – ES  
2021

RODRIGO FIGUEIREDO VASCONCELOS

**ANTRACITOS ELETRICAMENTE CALCINADOS NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES CONTAMINADOS COM NAFTALENO EM COLUNA DE LEITO  
FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini

VITÓRIA- ES

2021

**ANTRACITOS ELETRICAMENTE CALCINADOS NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES CONTAMINADOS COM NAFTALENO EM COLUNA DE LEITO  
FIXO**

**RODRIGO FIGUEIREDO VASCONCELOS**

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Desenvolvimento Sustentável.**

---

**Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador**

---

**Dr. João Eduardo Addad  
Centro de Pesquisa, Inovação e  
Desenvolvimento/CPID  
Co-orientador**

---

**Prof. Dr. Ricardo Franci  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Examinador Interno**

---

**Dr. Gustavo dos Reis Gonçalves  
Labpetro/UFES  
Examinador Externo**

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha esposa  
Ludmila, meus pais Darci e Vilany e aos  
meus irmão Douglas e Viviani.*

*“A maior prova de amor que o ser humano  
pode dar aos seus antepassados é a  
dedicação”*

*Meishu Sama*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Sévio Túlio Alves Cassini, pela confiança e pelos ensinamentos.

Ao co-orientador Dr. João Eduardo Adaad pela dedicação e incentivo na concretização deste estudo.

À Universidade Federal do Espírito Santo e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

À indústria carboquímica que disponibilizou espaço para instalação do experimento, os substrato utilizado no testes e ao acesso a equipamentos de seu laboratório.

Ao LabPetro (UFES) pela disponibilidade e caracterização necessárias.

Ao professor Ricardo Franci (UFES) e ao colega Gustavo dos Reis Gonçalves (Labpetro) que aceitaram prontamente em paticipar da banca de defesa deste trabalho.

À minha gerente Simone Silva pela compreensão e apoio durante minhas ausências.

## RESUMO

Neste trabalho, materiais carbonosos porosos à base do carvão mineral antracito e carvão ativado comercial foram caracterizados e aplicados na remoção do hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) naftaleno presente em amostra de água contaminada por meio da adsorção em colunas de leito fixo. O antracito foi submetido à tratamento térmico em forno elétrico industrial em temperaturas entre 1700 à 3000°C, sendo posteriormente chamado de Antracito Eletricamente Calcinado (AEC). Também utilizou neste trabalho, como material adsorvente, o antracito bruto (AB), carvão ativado granular (CAG) comercial e Areia como o branco do experimento. Os substratos foram caracterizados pelas técnicas: área superficial específica utilizando o modelo proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET) por adsorção de gás N<sub>2</sub> a 77K, relação ao tamanho dos poros obtida pelo método computacional de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), análise granulométrica, análise de concentração de hidrocarbonetos via cromatografia gasosa e análise quantitativa de biofilmes através método Take3. O experimento contou com 3 blocos onde os 4 diferentes substratos em triplicata foram submetidos ao delineamento de blocos causalizados. O efluente contaminado com naftaleno alimentava as colunas de leito fixo no sentido ascendente, com vazão de saída de cada seção de 2,0 ml/seg. Durante a extração líquido-líquido do efluente com solvente hexano constatou-se a presença de biomassa a partir de 104 horas de tratamento. Entretanto, não houve por parte do autor bioestimulação do crescimento de microorganismos. A concentração de naftaleno do efluente tratado com CAG não foi detectada durante as 248 horas de tratamento tornando este o melhor resultado. O AEC apresentou sua maior capacidade de adsorção de 5,17 µ.g de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> por grama de substrato no tempo de 72 horas. O AB apresentou sua melhor capacidade de adsorção com 3,17 µ.g de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> por grama de substrato no tempo de 32 horas. A partir de 176 horas de tratamento, o teor de naftaleno apresentou queda em ambas colunas de leito fixo, fortalecendo a tese de que os microorganismos utilizaram o naftaleno como fonte de carbono e energia para seu crescimento.

Palavras chave: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; Naftaleno; Antracito; Antracito Eletricamente Calcinados; Carvão ativado; Adsorvente; Coluna de leito fixo.

## ABSTRACT

In this work, porous carbonaceous materials based on coal, anthracite and commercial activated carbon were characterized and applied on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and naphthalene present in a contaminated water samples through adsorption on fixed-bed columns. The anthracite was subjected to a heat treatment in an industrial electric furnace at temperatures between 1700 and 3000°C, being later called Electrically Calcined Anthracite (ECA). Also in this work, the crude anthracite (CA), granular activated carbon (GAC) commercially available for sale and sand were used as adsorbent material for the experiment. The substrates were characterized by following some techniques, such as: specific surface area using the model proposed by Brunauer-Emmett-Teller (BET) through adsorption of N<sub>2</sub> gas at 77K, pore size ratio obtained by the computational method of Barrett, Joyner and Halenda (BJH), particle size analysis, hydrocarbon concentration analysis via gas chromatography and quantitative analysis of biofilms using the Take3 method.

The experiment had 3 blocks in which the 4 different substrates in triplicate were submitted to the design of causal blocks. The effluent contaminated with naphthalene fed the fixed-bed columns upwards, with an outflow of each section of 2.0 ml/sec. During the liquid-liquid extraction of the effluent with hexane solvent, the presence of biomass was found after 104 hours of treatment. However, the author did not bio stimulate the growth of microorganisms. The naphthalene concentration of the CAG treated effluent was not detected during the 248 hours of treatment making this the best result. AEC had its highest adsorption capacity of 5.17 µg of C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> per gram of substrate in 72 hours. AB presented its best adsorption capacity with 3.17 µg of C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> per gram of substrate in 32 hours. After 176 hours of treatment, the naphthalene content decreased in both fixed bed columns, strengthening the thesis that the microorganisms used naphthalene as a source of carbon and energy for their growth.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons; Naphthalene; Anthracite; Electrically Calcined Anthracite; Activated charcoal; Adsorbent; Fixed bed column.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura química dos 16 HPAs prioritários.....	21
<b>Figura 2</b> - Estrutura molecular do naftaleno .....	22
<b>Figura 3</b> - Cristais de naftaleno.....	23
<b>Figura 4</b> - Ilustração do fenômeno de adsorção .....	26
<b>Figura 5</b> - Carvão Antracito.....	28
<b>Figura 6</b> - Modelo estrutural do carvão antracito após tratamento térmico.....	29
<b>Figura 7</b> - Esquema de um calcinador elétrico com eletrodo superior e inferior .....	30
<b>Figura 8</b> - Carvão ativado granular .....	30
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática de um carvão ativado contendo macro, meso e microporos.....	32
<b>Figura 10</b> - Curva de Ruptura em coluna de leito fixo em função da saturação .....	33
<b>Figura 11</b> - Esquema didático da classificação do tamanho dos poros de um CA. ...	37
<b>Figura 12</b> - Seis tipos básicos de isotermas .....	39
<b>Figura 13</b> - Esquema didático dos modelos clássicos de adsorção .....	41
<b>Figura 14</b> - Montagem da estrutura do sistema piloto .....	43
<b>Figura 15</b> - Materias utilizados no sistema piloto.....	44
<b>Figura 16</b> - Representação esquemática do sistema piloto .....	44
<b>Figura 17</b> - Coluna Leito fixo: 17a_vista externa e 17b_vista interna .....	45
<b>Figura 18</b> - Fotos dos materias adsorventes .....	46
<b>Figura 19</b> - Vista interior das colunas com o material adsorvente .....	46
<b>Figura 20</b> - Naftalinas em Bolas .....	48
<b>Figura 21</b> - Reservatório do efluente .....	49
<b>Figura 22</b> - Entrada de efluente e saída do efluente tratado .....	50
<b>Figura 23</b> - Aparatos para determinação de análise granulométrica .....	51
<b>Figura 24</b> - Amostras enviadas ao LabPetro (UFES) .....	51
<b>Figura 25</b> - Equipamento da Quantachorme, modelo Autosorb-1 .....	52
<b>Figura 26</b> - Preparo das amostras para caracterização microtextural .....	52
<b>Figura 27</b> - Medidor de pH Metrohm 781.....	53
<b>Figura 28</b> - Coleta de amostras na saída de cada seção de leito fixo .....	54
<b>Figura 29</b> - Agitação do efluente com solvente de extração (Hexano) .....	55
<b>Figura 30</b> - Acessórios utilizados durante extração líquido-líquido.....	56
<b>Figura 31</b> - Método cromatográfico adotado para quantificação de naftaleno.....	56

<b>Figura 32</b> - Cromatógrafo GC-FID marca Agilent utilizado nas análises .....	57
<b>Figura 33</b> - Kit de isolamento de DNA genômico DNAeasy power soil.....	58
<b>Figura 34</b> - Emulsão gerada durante extração Líquido-Líquido .....	68
<b>Figura 35</b> - Aparecimento de Biomassa durante extração Líquido-Líquido .....	70
<b>Figura 36</b> - Evolução no aparecimento de Biomassa ao longo do tratamento .....	71
<b>Figura 37</b> - DNA extraído a partir da biomassa .....	77

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1</b> - Isoterma de adsorção e dessorção para amostra AB.....	61
<b>Gráfico 2</b> - Distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra AB..	62
<b>Gráfico 3</b> - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra AEC .....	63
<b>Gráfico 4</b> - Distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra AEC .....	63
<b>Gráfico 5</b> - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra CAG.....	64
<b>Gráfico 6</b> - Distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra CAG .....	65
<b>Gráfico 7</b> - Resultados de pH por substratos (Média da triplicata) .....	67
<b>Gráfico 8</b> - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo AREIA.....	68
<b>Gráfico 9</b> - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo AB.....	69
<b>Gráfico 10</b> - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo AEC .....	71
<b>Gráfico 11</b> - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo CAG.....	72
<b>Gráfico 12</b> - Evolução média na concentração de naftaleno para AREIA, AB, AEC e CAG. ....	73
<b>Gráfico 13</b> - Saturação dos substratos de AB e AEC em relação ao Branco (AREIA) .....	73
<b>Gráfico 14</b> - Capacidade de Adsorção de naftaleno por grama de substrato.....	74
<b>Gráfico 15</b> - Volume total de poros no leito fixo por quantificação de biomassa .....	76
<b>Gráfico 16</b> – Análise de regressão entre o volume total de poros por quantificação de biomassa .....	77
<b>Gráfico 17</b> - Curva cromatográfica .....	87

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físico-química do naftaleno (CAS 91-20-3).....	23
<b>Tabela 2</b> - Padrões e valores orientadores de naftaleno .....	24
<b>Tabela 3</b> - Determinação dos parâmetros da coluna de leito fixo .....	34
<b>Tabela 4</b> - Classificação do tamanho de poro segundo seu diâmetro .....	36
<b>Tabela 5</b> - Massa de adsorvente por seção de leito fixo .....	47
<b>Tabela 6</b> - Valores típicos da água da concessionária (Cesan).....	47
<b>Tabela 7</b> - Delineamento em blocos causalizados.....	50
<b>Tabela 8</b> - Rampa de aquecimento da análise cromatográfica.....	57
<b>Tabela 9</b> - Distribuição granulométrica dos substratos .....	60
<b>Tabela 10</b> - Resumos das propriedades texturais das amostras de AB, AEC e CAG .....	65
<b>Tabela 11</b> - Resultado de pH do efluente tratado .....	66
<b>Tabela 12</b> - Quantificação de Biomassa .....	75

## LISTA DE SIGLAS

AB	-	Antracito Bruto
AEC	-	Antracito Eletricamente Calcinado
ASE	-	Área Superficial Específica
APM	-	Alto Peso Molecular
ATM	-	Pressão Atmosférica
BET	-	Brunauer, Emmett, Teller
BPM	-	Baixo Peso Molecular
CA	-	Carvão Ativado
CAG	-	Carvão Ativado Granular
CAP	-	Carvão Ativado em Pó
Cal/g	-	Calorias por grama
CAPES-		Programa de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CC	-	Centímetro Cúbico
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	-	Naftaleno
°C	-	Temperatura em Graus Celsius
ETA	-	Estação de Tratamento de Água
EPA	-	Environmental Protection Agency
FS	-	Fluxo de Superfície
FSS	-	Fluxo Subsuperfície
HPA	-	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IUPAC	-	International Union of Pure and Applied Chemistry
LABSAN-		Laboratório de Saneamento
LABPETRO-		Laboratório de Análises de Óleos Pesados
PPGES	-	Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	OBJETIVOS .....	18
2.1	Objetivo Geral .....	18
2.2	Objetivos Específicos .....	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	19
3.1	Aspectos gerais sobre a água e o saneamento básico.....	19
3.2	Contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos .....	20
3.2.1	<i>Contaminação por naftaleno</i> .....	22
3.3	Adsorção em meios filtrantes .....	25
3.3.1	<i>Fatores que influenciam a adsorção</i> .....	26
3.3.2	<i>Adsorventes</i> .....	27
3.4	Adsorção em Leito Fixo .....	33
3.5	Biotransformação Microbiana .....	35
3.6	Técnicas de Caracterização.....	36
3.6.1	<i>Análise Textural</i> .....	36
3.6.2	<i>Análise das concentrações de hidrocarbonetos</i> .....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	43
4.1	Montagens das Colunas de Leito Fixo .....	43
4.2	Escolha e preparo do Material Adsorvente .....	45
4.3	Efluente Contaminado.....	47
4.4	Desenvolvimento de Protocolos de Operação.....	48
4.5	Delineamento Experimental.....	49
4.6	Análise Físico-químicas .....	50
4.6.1	<i>Análise Textural dos Substratos</i> .....	50
4.6.2	<i>Potencial Hidrogeniônico</i> .....	53

<b>4.6.3</b>	<b><i>Extração de Naftaleno do efluente</i></b> .....	<b>54</b>
<b>4.6.4</b>	<b><i>Análise de Concentrações de Hidrocarbonetos</i></b> .....	<b>56</b>
<b>4.7</b>	<b>Análise Biológica</b> .....	<b>58</b>
<b>4.7.1</b>	<b><i>Detecção de Bactérias patogênicas</i></b> .....	<b>58</b>
<b>5</b>	<b>ANÁLISE DOS DADOS</b> .....	<b>59</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>60</b>
<b>6.1</b>	<b>Avaliação Textural dos substratos</b> .....	<b>60</b>
<b>6.1.1</b>	<b><i>Análise Granulométrica dos substratos</i></b> .....	<b>60</b>
<b>6.1.2</b>	<b><i>Isotermas de Adsorção</i></b> .....	<b>61</b>
<b>6.2</b>	<b>Análise de pH</b> .....	<b>66</b>
<b>6.3</b>	<b>Análises das concentrações de hidrocarbonetos</b> .....	<b>67</b>
<b>6.4</b>	<b>Análises de Quantificação de Biomassa</b> .....	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>80</b>
	<b>APÊNDICE</b> .....	<b>87</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda por recursos hídricos e as ocorrências de situações de lançamento de poluentes apresentaram aumentos significativos nas últimas décadas. A falta de tratamento adequado de efluentes, os acidentes ambientais, as ocupações de áreas de mananciais, somam-se à falta de conscientização e à legislação insuficiente.

Mais especificamente a descarga de águas residuais de processos industriais diretamente em corpos d'água, sejam não tratadas ou parcialmente tratadas, contribui para perturbação ecológica e aumenta os riscos à saúde humana (KUMAR et al., 2018). Algumas centenas de poluentes orgânicos são encontrados contaminando recursos hídricos. A contaminação por poluentes orgânicos é muito perigosa devido aos seus diversos efeitos colaterais e natureza cancerígena (Yang, 2011). Entre as consequências da contaminação deste recurso estão as perdas de biodiversidade e a queda na qualidade de vida.

Um dos primeiros conjuntos de poluentes antropogênicos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem ser transferidos por longas distâncias no ar e na água de acordo com sua natureza semi-volátil (RAD et al., 2014). As principais fontes HPAs ocorrem principalmente devido à produção industrial, em especial, a fabricação de corantes, de fibras sintéticas, a extração do carvão mineral e aos processos de extração, transporte, refino, transformação e utilização do petróleo e de seus derivados (MARIANO; ANGELIS; BONOTTO, 2007).

Diante das constatações citadas anteriormente, políticas de desenvolvimento sustentável têm surgido com direcionamento à preservação ambiental. Assim, há a necessidade de busca por tecnologias mais eficientes na remoção dos contaminantes e por processos que apresentem menor custo de instalação, operação, compactos e que operem com maior flexibilidade. (LUZ, 2012).

Há inúmeras tecnologias de tratamento para remoção de compostos orgânicos em efluentes aquosos, dentre os quais podemos citar os processos biológicos, oxidação e adsorção. Cada um desses processos apresentam vantagens e desvantagens. Além disso, alguns processos são mais caros e não conseguem alcançar os limites estabelecidos para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água. (LIN et al., 1999).



A adsorção é um método de tratamento de efluentes muito utilizado, devido ao seu caráter universal, baixo custo e facilidade de operação. A adsorção pode remover poluentes orgânicos solúveis e insolúveis, chegando a níveis elevados de remoção. Devido a esses fatos, a adsorção tem sido usada para a remoção de uma variedade de poluentes orgânicos de várias fontes de águas contaminadas. Basicamente, a adsorção é o acúmulo de uma substância em uma superfície ou interface. No caso do tratamento de água, o processo ocorre em uma interface entre o adsorvente sólido e a água contaminada. O poluente sendo adsorvido é denominado adsorvato e a fase adsorvente como adsorvente. (ALI et al., 2012)

A adsorção de moléculas orgânicas diluídas em soluções aquosas em materiais de carbono é considerada uma ação combinada complexa entre interação não-eletrostática e interações eletrostática. Interações não-eletrostática ocorrem devido à dispersão e interações hidrofóbicas, enquanto as interações eletrostática ou coulômbicas aparecem com eletrólitos quando são ionizados nas condições experimentais (CASTILLA et al., 2003)

Na adsorção física, os mecanismos que atuam nas superfícies adsorventes incluem: forças de Van der Waals, hidrofobicidade, ligações de hidrogênio, polaridade e interação estérica e interação dipolo induzida por dipolo. (ALI et al., 2012)

A adsorção tem sido praticada como uma tecnologia simples e altamente eficaz para a remoção de contaminantes orgânicos no tratamento de água. Devido à alta capacidade de adsorção resultante da grande área de superfície e forte hidrofobia de superfície, o carvão ativado (CA) tem sido amplamente utilizado como um adsorvente para remover produtos químicos orgânicos indesejáveis da solução aquosa. (GRUPTA et al., 2009)

Além da área de superfície específica, a adsorção de contaminantes orgânicos em CA também é altamente dependente da estrutura dos poros. Para um CA dominado por microporos (<2 nm de tamanho), a adsorção de pequenas moléculas de adsorvato pode ser aumentada pelo efeito de preenchimento de microporos, quando o tamanho molecular está próximo ao tamanho de poro do CA (NAKAGAWA et al., 2004; ZHU; KWON; PIGNATELLO, 2005). Por outro lado, a adsorção de moléculas de adsorvato volumosas em CA microporoso pode ser suprimida devido ao efeito de exclusão por tamanho (PELEKANI; SNOEYINK, 1999).

A tarefa de selecionar um precursor para o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo depende de muitos fatores. O precursor antes de tudo deve estar disponível, ser

barato e de natureza não perigosa. Além disso, para bons resultados de adsorção, altos teores de carbono ou oxigênio na porção adsorvente são muito necessários. Outras características incluem resistência à abrasão, estabilidade térmica e pequenos diâmetros de poros, o que resulta em maior área de superfície exposta e, portanto, alta capacidade de adsorção. (ALI et al., 2012)

Duas alternativas ao carvão ativado são propostas como adsorventes no presente trabalho tendo o carvão mineral Antracito como base: Antracito Bruto (AB) e, esse mesmo antracito sendo submetido à calcinação elétrica sendo denominado posteriormente de Antracito Eletricamente Calcinado (AEC). O AEC torna-se um material carbonoso mais rico em carbono e com uma estrutura mais ordenada, no qual a porosidade é muito desenvolvida.

A adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente aplicada em muitas áreas de separação e purificação (YUN; CHOI, 1999). A adsorção de poluentes tóxicos em colunas de leito fixo, depende das características físicas e químicas do material adsorvente e, também, das características do processo com aplicação na pré-concentração e determinação de poluentes ambientais (NETO, 2014).

A limitação dos tratamentos físico-químicos estimularam o desenvolvimento de tecnologias alternativas tendo com base nas capacidades de remediação biológica (FARHADIAN et al., 2008). Desta forma, aumentou-se o interesse por pesquisas com microrganismos voltado para a biodegradação de HPAs, já que estes seres podem utilizar os próprios HPAs como fonte de carbono e energia, possibilitando a degradação dos hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água, ou transformados em outras substâncias não tóxicas ou pouco tóxicas (PERELO, 2010). Muitos fatores importantes determinam o desempenho de sistemas de biofiltração, dentre eles, a qualidade do meio suporte, o tamanho das partículas, a diversidade microbiana, a umidade e a presença de nutrientes, associados às condições fluidinâmicas, que incluem o tempo de residência e sua distribuição (FILHO, 2008).

Do ponto de vista ambiental, a regeneração do adsorvente utilizado é recomendada (SABIO et al., 2004). Neste quesito, a utilização de adsorventes como o AB e AEC é interessante, pois após atingida a saturação estes dois adsorventes poderiam ser novamente calcinados eletricamente, com eliminação dos HPAs, sendo possível a reutilização, seja para indústria de carbono ou novamente como material adsorverdor. Considerando o momento atual, é oportuno investigar a aplicabilidade destes sistemas frente à limitação dos recursos hídricos que ocorre no estado do Espírito Santo,

principalmente na estiagem ocorrida no ano hidrológico 2014-2015, que ocasionou a diminuição considerável das vazões dos rios e episódios de racionamento de água. O presente trabalho avaliou a aplicabilidade de antracito eletricamente calcinado (AEC) como substrato em coluna de leito fixo aplicados no tratamento e aproveitamento da água com carga solubilizada de Naftaleno (HPA), por meio da montagem e operação de sistema-piloto de fluxo vertical ascendente.

#### PERGUNTA DE PESQUISA

A presente pesquisa visa responder à pergunta: O antracito eletricamente calcinado apresenta comportamento adsorvente para água contaminada por HPAs em um modelo de substrato de coluna de leito fixo?

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O projeto aqui proposto tem como objetivo avaliar a aplicabilidade de antracito eletricamente calcinado (AEC) como substrato aplicável em coluna de leito fixo, em um modelo experimental para o tratamento de água com carga de HPAs.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar AECs com grau de calcinação como material adsorvedor de HPAs solubilizados e compará-los aos substratos areia quartzosa, antracito bruto e carvão ativado;
- Comparar o comportamento adsorvente-degradativo de AEC e de AEC com presença de biofilme microbiano;
- Determinar as cargas oleosas alifáticas que causariam a saturação dos AECs;
- Verificar os perfis das comunidades procarióticas desenvolvidas sobre os AECs com graus progressivos de calcinação.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Aspectos gerais sobre a água e o saneamento básico**

A água é um recurso de grande valor para qualquer povo ou nação, seja por questões básicas de sobrevivência, seja por razões estratégicas. A contaminação das nascentes por efluentes domésticos e industriais em países subdesenvolvidos constitui uma ameaça grave para o meio ambiente. Os efeitos combinados do aumento populacional, crescimento de renda e expansão das cidades irá causar uma demanda por água exponencialmente, enquanto a oferta tornará mais errático e incerto (ONU, 2016).

Segundo Ramos, o Estado do Espírito Santo fechou o ano hidrológico 2014-2015 com saldo negativo para precipitação pluviométrica, o que implicou em baixa recarga do lençol freático, provocando consequências como o racionamento no consumo de água pela população (RAMOS; THOMAZ, 2016).

Fruto do desenvolvimento científico e empírico ao longo de milênios, há relatos de processos de tratamento de água que datam de pelo menos 4.000 anos a.C. (SECKLER, 2017). Dito isto, é possível afirmar que os povos mais antigos tinham conhecimento da importância de aplicar algum tipo de tratamento na água afim de garantir um nível de qualidade para o consumo e para outras finalidades (BRITO, 2018)

Tendo em vista tal cenário, inovações tecnológicas no tratamento de água para o consumo humano são de fundamental importância para garantia do cumprimento dos padrões de potabilidade mais rigorosos, à medida que novos estudos são feitos para remoção progressiva de contaminantes, em concentrações cada vez menores, capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde (GONÇALVES, 2015).

Considerando o aumento do consumo de produtos geradores de resíduos tóxicos e que muitos deles não são removidos das águas eficientemente pelos tratamentos convencionais, torna-se necessário o uso de tratamentos que removam esses microcontaminantes. Dentre os vários tipos de tratamentos existentes, tais como a filtração lenta, processos de separação por membranas, oxidação com ozônio e processos oxidativos avançados, destaca-se o tratamento por coluna de leito fixo principalmente por ser de simples operação e de baixo custo.

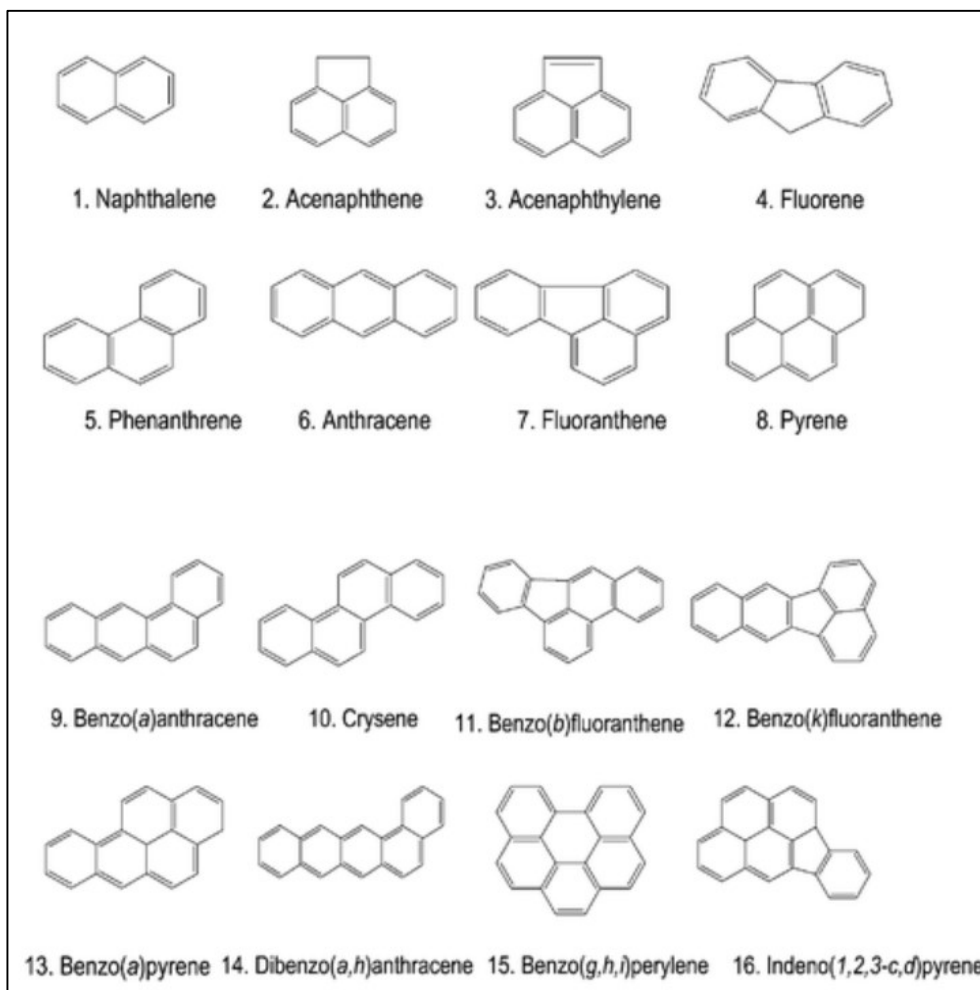
### 3.2 Contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HAPs) são compostos químicos constituídos unicamente de átomos de carbono e hidrogênio, arranjados na forma de dois ou mais anéis aromáticos. Eles são compostos persistentes no meio ambiente devido à sua estrutura quimicamente estável e baixa biodisponibilidade. Os HAPs são categorizados como de baixo peso molecular (BPM) e alto peso molecular (APM) com base em sua estrutura molecular. Os HAPs de baixo peso molecular incluem dois e três anéis na estrutura enquanto os HAPs de alto peso molecular compreendem quatro e mais anéis na estrutura e a solubilidade aquosa dos HAPs diminui quase linearmente com aumento na massa molecular (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

Devido à possibilidade da fusão de um número variável de anéis e das várias posições em que estes anéis podem se ligar entre si, há atualmente mais de 100 HAPs reconhecidos pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Apesar disso, somente 16 HAPs (Figura 1) são considerados em função de sua importância industrial, ambiental e toxicológica. São eles: acenaftaleno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno e pireno (JACQUES et al., 2007).

Outro fator importante é que a maioria dos HAPs é de natureza hidrofóbica, com elevado ponto de ebulição e fusão, além de elevada estabilidade eletroquímica, o que significa que eles podem existir e se acumular no ambiente (SHI et al., 2013).

Os HAPs são produzidos pela combustão incompleta de material orgânico, tais como combustível fóssil ou lixo, e também pode ter origem por parte do derramamento de produtos petrolíferos ou de fontes naturais, como incêndios florestais e erupções vulcânicas (CRAMPON; BODILIS; PORTET-KOLTALO, 2018). Assim, a atividade antropogênica é responsável por grande parte da contaminação por hidrocarbonetos em solos, água e ar (JACQUES et al., 2007).

**Figura 1** - Estrutura química dos 16 HPAs prioritários

Fonte: *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*

Nos últimos anos, a ocorrência generalizada de contaminação por HPAs no meio aquático tornou-se uma das principais preocupações (VIDAL et al., 2011). Dentre as sérias preocupações ambientais globais que têm surgido são devido ao potencial de toxicidade e carcinogenicidade causados pelos HAPs tanto no ecossistema quanto na saúde humana (YAVAR et al., 2018).

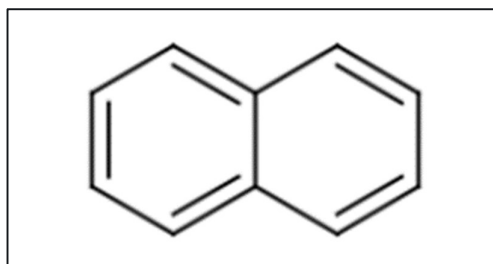
Em águas contaminadas pelos HAPs, o uso de metodologias para minimizar os danos ambientais são necessários. Assim, muitas abordagens (tecnologias tradicionais e avançadas) têm sido usadas para tratar e remediar essas contaminações e afim de reduzir os custos. Dentre essas tecnologias usuais temos a utilização de tratamentos biológicos, filtração por membranas e processos de adsorção para remoção de compostos orgânicos (VIDAL et al., 2011). Um dos métodos amplamente utilizados é

a sorção, já que os HPAs possuem a propriedade de baixa solubilidade aquosa. Deste modo, inúmeros adsorventes sólidos são utilizados na remoção deste contaminante (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

### 3.2.1 Contaminação por naftaleno

O naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) é um composto hidrocarboneto policíclico aromático relativamente simples formado por dois anéis benzênicos fundidos conforme representado na Figura 2, é encontrado a temperatura ambiente na forma de cristais brancos (Figura 3).

**Figura 2** - Estrutura molecular do naftaleno



Fonte: *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*

Encontrado naturalmente em combustíveis fósseis (carvão e óleo), o naftaleno pode ser liberado naturalmente ao ambiente em episódios de incêndios florestais através da combustão de madeira. Entretanto, a principal fonte de emissão do composto é antropogênica, seja através da combustão lenta da madeira em aquecimento residencial, fumaça de cigarro, vazamentos de óleos, e principalmente seu uso na indústria como intermediária na fabricação de anidrido ftálico, naftaleno sulfonado, repelentes de insetos entre outros.(CETESB, 2020).

Segundo Perfil toxicológico da Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas (ATSDR), o cheiro do naftaleno pode ser percebido no ar quando concentrações estão a partir de 84 partes por bilhão (ppb), já na água é possível perceber o cheiro a partir de 21 ppb. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2014).



**Figura 3** - Cristais de naftaleno

Fonte: CAREX Canada (Carcinogen Exposure), 2021

<https://www.carexcanada.ca/profile/naphthalene/>

O naftaleno sublima facilmente em temperatura ambiente e tende a ser fortemente adsorvido pelo solo, sendo um composto que atinge rapidamente o lençol freático em caso de contaminação do solo com o mesmo. Especificamente o naftaleno pode causar diferentes efeitos no homem em casos de inalação ou ingestão como: anemia hemolítica, catarata, aumento do baço, além de danos aos rins e cérebro (PEREIRA, 2009). A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas referente ao Naftaleno caracterizados pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

**Tabela 1** - Propriedades físico-química do naftaleno (CAS 91-20-3)

PROPRIEDADE	VALOR	PROPRIEDADE	VALOR
<b>Fórmula Molecular</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	<b>Peso Molecular</b>	128,17
<b>Ponto de Ebulição</b>	218°C	<b>Ponto de Fusão</b>	81,2°C
<b>Temperatura Crítica</b>	475,2°C	<b>Pressão Crítica</b>	40 atm
<b>Densidade relativa a 20°C</b>	1,14 g/ml	<b>Pressão de Vapor a 20°C</b>	6500 mPa
<b>Calor Latente Vaporização</b>	80,7 cal/g	<b>Calor de Combustão</b>	-9,287 cal/g
<b>Viscosidade</b>	3,4 cP	<b>Solubilidade em água a 20°C</b>	31,0 mg/L

Fonte: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1312.htm>

Os HPAs são solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. De modo geral, quanto maior o peso molecular, mais baixa a solubilidade em água (MARIANO; ANGELIS; BONOTTO, 2007). Naftaleno pode ser degradado na água por fotólise e processos biológicos. A meia-vida para fotólise do naftaleno na superfície água é cerca de 71 h, mas em águas mais profundas (5 m) é estimado em 550 dias (OMS, 2002).

A hemólise intravascular aguda é efeito característicos da toxicidade do naftaleno em humanos, principalmente em indivíduos com deficiência da enzima glicose 6-fosfato desidrogenase, acompanhada de anemia, leucocitose, febre, hematúria, icterícia e disfunção renal e hepática. (CETESB, 2020)

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o naftaleno como possível cancerígeno humano (Grupo 2B), com base na evidência de neuroblastomas olfativos e adenomas do epitélio nasal de roedores exposto por inalação.

Na Tabela 02 é possível verificar o Padrão e Valores Orientadores contido na Ficha de Informação Toxicológica elaborada pelo CETESB para o naftaleno e os efeitos à saúde humana na exposição ambiental.

**Tabela 2 - Padrões e valores orientadores de naftaleno**

Meio	Concentração	Comentário	Referência
<b>Solo</b>	0,12 mg/Kg*	Valor de Prevenção	CONAMA 420/2009
	30 mg/Kg*	VI cenário agrícola- APMax	
	60 mg/Kg*	VI cenário residencial	
	90 mg/Kg*	VI cenário industrial	
<b>Solo</b>	0,7 mg/Kg*	Valor de Prevenção	Valores orientadores para solo e água subterrâneos no Estado de São Paulo – CETESB- DD 256/2016/E
	1,1 mg/Kg*	VI cenário agrícola- APMax	
	1,8 mg/Kg*	VI cenário residencial	
	5,9 mg/Kg*	VI cenário industrial	
<b>Água Subterrânea</b>	140µg/L	VI	CONAMA 420/2009
<b>Água Subterrânea</b>	60µg/L	VI	Valores orientadores para solo e água subterrâneos no Estado de São Paulo – CETESB- DD 256/2016/E

\* = peso seco; VI= Valor de Investigação (CONAMA)/ Valor de Intervenção (CETESB)

Fonte: Ficha de Informação Toxicológica para o naftaleno (CETESB)

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Naftaleno.pdf>

De natureza apolar e de estrutura aromática, as moléculas do naftaleno podem sofrer interações com a superfície do adsorbato através de forças dispersivas entre regiões ricas em elétrons  $\pi$  localizadas nas camadas do carbono e, assim variações do pH podem sim influenciar na adsorção (SHI et al., 2013).

### 3.3 Adsorção em meios filtrantes

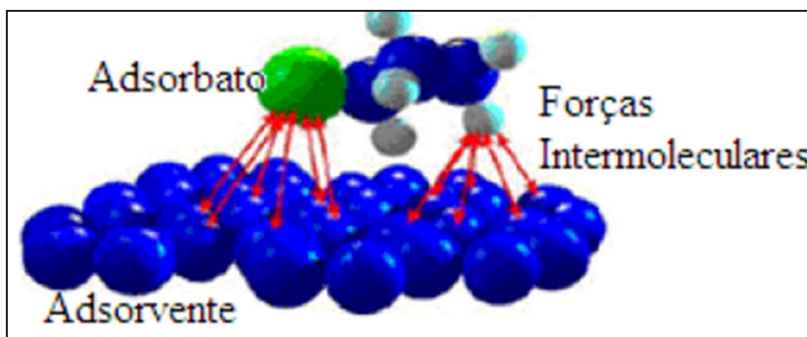
O fenômeno no qual ocorre a remoção de um soluto de uma fase fluida e é acumulado na superfície de uma fase sólida é conhecido por adsorção (RUTHVEN, 1984). Para que ocorra, há uma força motriz na forma de diferença de potencial químico que permite que ocorra a migração de uma fase para outra (LUZ, 2012).

Geralmente a adsorção envolve interface de duas fases, como a interface líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. As propriedades dos adsorbatos e adsorventes são bastante específicas e dependem de seus constituintes. Assim sendo, quando a interação entre a superfície sólida e as moléculas adsorvidas tem uma natureza física, o processo é denominado de fisissorção. Nesse caso, as interações de atração são devidas à forças de Van der Waals e, como são fracas, os resultados do processo são reversíveis, além de ser característico a ocorrência em temperatura próximo ou menor à temperatura crítica da substância adsorvida . (DE GISI et al., 2016). Durante a fisissorção há um decréscimo de energia livre e entropia, pois trata-se de um processo exotérmico (KARGE; WEITKAMP, 2008).

O contato entre as moléculas do adsorbato com a superfície do adsorvente provoca um desequilíbrio das forças de Van der Waals, forças essas presentes na superfície da fase sólida. Assim, a junção das forças residuais cria-se um campo de força capaz de atrair e aprisionar as moléculas do adsorbato. Portanto, essa energia que mantém a molécula aprisionada é dependente tanto do campo de forças da superfície sobre o adsorbato como pela interação das forças de campo gerado pelas moléculas vizinhas (RUTHVEN, 1984).

A Figura 4 ilustra o fenômeno da adsorção entre o adsorvente e o adsorbato e suas forças de interações entre as moléculas.

**Figura 4** - Ilustração do fenômeno de adsorção



Fonte: (LUZ, 2012).

Quando a origem das forças de atração entre moléculas do adsorbato e a superfície sólida é de natureza química, o processo de adsorção é chamado de quimissorção. Neste caso, a ligação ocorre devido a troca ou compartilhamento de elétrons do adsorbato com os elementos químicos (complexos ou íons metálicos) presentes na superfície do adsorvente (LUZ, 2012).

Em condições favoráveis, os processo de fisissorção e quimissorção podem ocorrer simultaneamente ou alternativamente. Entretanto, é de conhecimento que a quimissorção ocorre apenas em um nível de camada (monocamada) ao contrário da fisissorção, mas como as forças envolvidas serem mais fortes, dificilmente o adsorbato é liberado. (DE GISI et al., 2016).

Para um melhor entendimento do processo de adsorção e e torná-los mais eficientes, são usados dados de equilíbrio de adsorção em modelos de cinética e transferência de massa afim de prever o comportamento e mecanismos envolvidos (VIDAL et al., 2011). Para isso, em laboratório, são avaliadas as taxas do processo de adsorção em função de modelos consolidados independente da estrutura porosa analisada.

### **3.3.1 Fatores que influenciam a adsorção**

Os fatores que interferem no processo de adsorção podem ser inúmeros entre internos e externos. Dentre eles, destaca-se a área superficial do adsorvente, a distribuição e tamanho de poros, a temperatura, a velocidade do fluxo da fase fluida, o pH, além das características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato (RUTHVEN, 1984). Especificamente sobre a capacidade de remoção de HPAs, vários

parâmetros influenciam na adsorção dentre eles o tamanho da partícula do adsorvente, pH, temperatura, solubilidade, salinidade.

Normalmente, o primeiro parâmetro avaliado para medir a eficiência de adsorção é a área superficial específica da qual é diretamente proporcional a capacidade de adsorção. Entretanto, o tamanho dos poros irá caracterizar a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, bem como os poros estão distribuídos no material adsorventes. Outra característica é sobre o aumento de temperatura que diminui a capacidade de adsorção, já que geralmente o processo é exotérmico. A presença de íons na solução ocasionada por alterações no pH influencia fortemente na adsorção, devido o processo ser dependente de forças intermoleculares. Uma condição favorável à adsorção é a dispersão homogênea de partículas influenciado pela velocidade de agitação, já que a espessura da camada limite menor aumenta a taxa de transferência de massa (LUZ, 2012).

Na prática, o adsorvente é acondicionado em um leito fixo por onde a fase fluida passa continuamente até que a eficiência de adsorção seja alcançada, ou seja, não haja mais transferência de massa (RUTHVEN, 1984). Considerada de baixo custo e com facilidade de operação, a adsorção têm sido amplamente aplicados na remoção de poluentes orgânicos solúveis e insolúveis. (ALI; ASIM; KHAN, 2012).

### **3.3.2 Adsorventes**

#### **3.3.2.1 Antracito Bruto**

O carvão mineral de Antracito tem sido historicamente aplicado como fonte de combustível, embora aplicações potenciais tenham sido desenvolvidas, tais como meios filtrantes, adsorventes, matéria-prima para compósitos e materiais grafiticos, síntese de nanotubos de carbono e armazenamento de hidrogênio. Este material pode ser encontrados na natureza a partir de plantas fossilizadas, sendo geoquimicamente classificados como carvão antracito (Figura 5), carvão betuminoso, carvão sub-betuminoso e carvão lignítico (MATTOS et al., 2018).

**Figura 5 - Carvão Antracito**



Fonte: Autor

O antracito se destaca entre todas as classes de carvão pelo elevado teor de carbono de aproximadamente 80-90% e o menor número de impurezas. O antracito apresenta uma ordem estrutural considerável, pode ser descrita como uma estrutura macromolecular de anéis aromáticos de carbono, reticulados por grupos alifáticos e com uma ordem estrutural associada a uma ultra-microporosidade por volume e baixo custo (MATTOS et al., 2018).

As análises das propriedades superficiais do carvão mineral antracito fornece informações que auxiliam na interpretação do comportamento e uso deste material como substrato de baixo custo no suporte de crescimento de microorganismos (DAVIDSON et al., 1996).

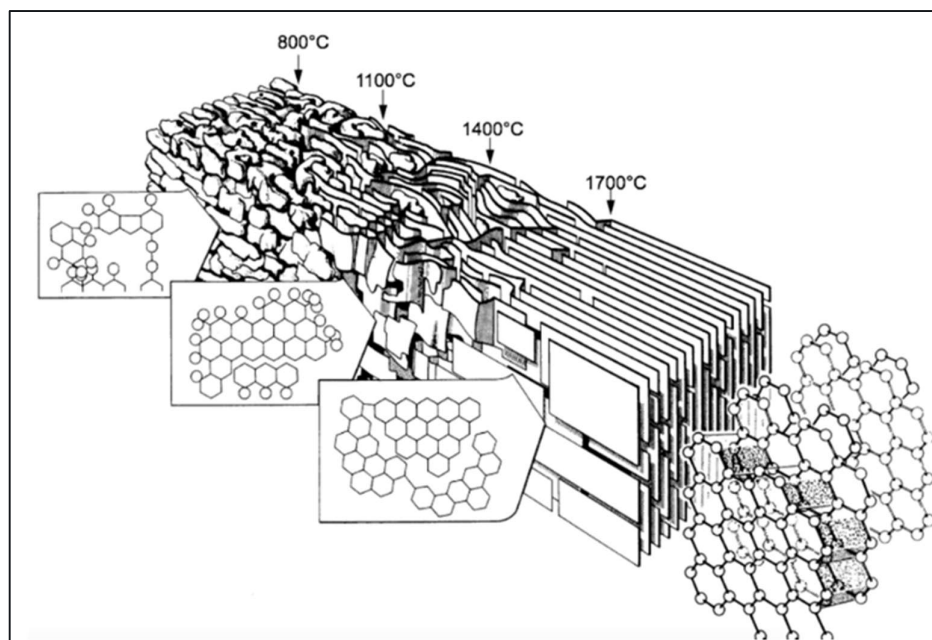
### **3.3.2.2 Antracito Eletricamente Calcinado**

O tratamento térmico do qual o carvão Antracito é submetido consiste em um forno de eixo contínuo com corrente alternada capaz de aquecer a carga em temperaturas que podem variar 1000°C e 3000°C. Ao atingir essas temperaturas, ocorrerá modificação do antracito para uma estrutura semelhante ao grafite. O objetivo deste tratamento térmico é reduzir as impurezas, remover os materiais voláteis, grafitizar (Figura 6) o carbono e estabilizar fisicamente o material. Este processo é referido como um

processo de calcinação e realizado usando um forno elétrico (Figura 7). Após o tratamento de calcinação o antracito denominado antracito eletricamente calcinado (AEC).(HOLM, 2017).

Devido ao processo de calcinação, a modificação da estrutura carbonosa do antracito impactará diretamente em alterações na área superficial específica, volume de poros, tamanho de poros e sua distribuição.

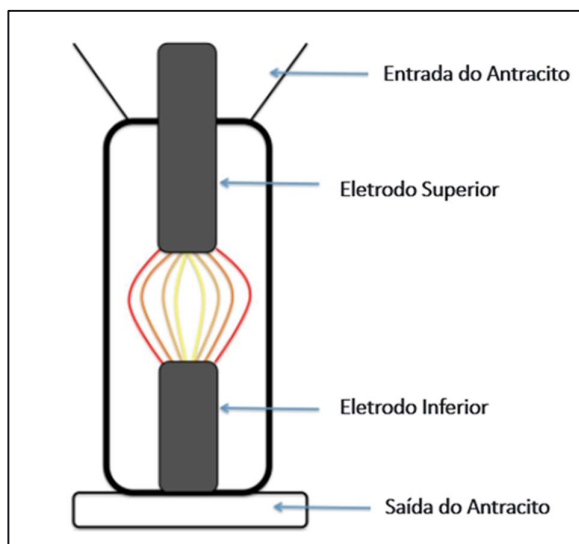
**Figura 6** - Modelo estrutural do carvão antracito após tratamento térmico



Fonte: (HOLM, 2017)

O uso de antracitos pode representar uma alternativa viável e eficaz, já que ao contrário dos carvões ativados, que costumam apresentar quimissorção, o antracito se comporta como uma peneira devido à fisissorção, de modo que sua regeneração ocorre mais rapidamente quando comparada ao CA (MATTOS et al., 2018).

**Figura 7** - Esquema de um calcinador elétrico com eletrodo superior e inferior



Fonte: (HOLM, 2017)

### 3.3.2.3 Carvão Ativado

Os Carvões Ativados (CA) são materiais formados basicamente por átomos de carbono e que possuem poros desordenados além de alguns heteroátomos como oxigênio e hidrogênio (BRITO, 2018). Historicamente, o surgimento do CA são datados desde 1600 a.C. no antigo Egito para fins medicinais através da queima da madeira (SUZUKI, 1990). A Figura 8 mostra o CA na forma granular e utilizada neste experimento.

**Figura 8** - Carvão ativado granular



Fonte: Autor



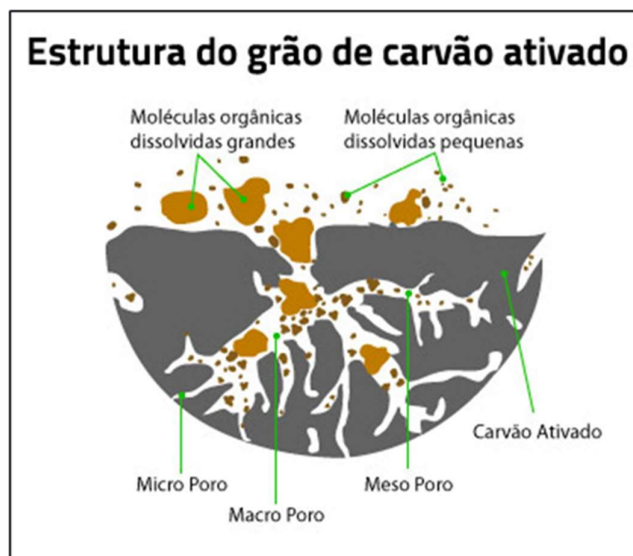
Considerados materiais carbonosos porosos, os CAs apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Estes materiais podem ser produzidos a partir de várias matérias primas de origem natural como: madeiras, bagaço de cana-de-açúcar, sementes de frutas e casca do babaçu ou seu endocarpo, dentre outros. O processo de produção do CA envolve em geral duas etapas principais: a carbonização ou pirólise da matéria-prima e a ativação do material carbonizado. O processo de carbonização consiste na decomposição térmica da matéria orgânica por volta de 400°C, com liberação de produtos voláteis como: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O que sobra são os elementos inorgânicos e o esqueleto carbonizado (GONÇALVES, 2015).

Além da matéria-prima, as propriedades específicas do carvão também dependem do processo de ativação empregado, que pode ser conduzido por processos físicos, por contato com um fluxo de vapor de alta temperatura (800-1000 °C) ou por processo químico com uso de ácidos. (DE GISI et al., 2016). No entanto, tamanho de poro controlado e distribuição de tamanho de poro são necessários para a aplicação desses materiais em um uso final específico. A textura porosa dos carvões ativados depende fortemente tanto do processo de ativação quanto da natureza do precursor (CASTELLÓ et al; 2000).

A densidade aparente pode ser usada para identificar várias classes de carvão ativado. O carbono macroporoso tem uma densidade aparente  $> 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (volume de poros espaciais por grama de carbono). O carbono mesoporoso tem uma densidade aparente na faixa de 0,85-1,0  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Em vez disso, o carbono microporoso apresenta um valor de  $< 0,85 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Geralmente, os carbonos macroporosos ou mesoporosos são utilizados para a remoção de grandes moléculas, enquanto microporosos são mais adequados para a remoção de pequenas moléculas. (DE GISI et al., 2016).

A Figura 9 mostra representação esquemática dos tipos de porosidades contida no CA.

**Figura 9** - Representação esquemática de um carvão ativado contendo macro, meso e microporos



Fonte: Blog resíduos agroindustriais

<http://residuosagroindustriais.blogspot.com/2015/12/adsorcao-em-carvao-ativado-no.html>

Constituídos de poros com tamanhos variados, os CAs possuem elevada capacidade de realizar interações intermoleculares, do tipo Van Der Waals, permitindo adsorver as moléculas no interior desses poros ou até mesmo na superfície (MARSH; REINOSO, 2006).

A química superficial dos CAs devido à presença dos heteroátomos, principalmente o oxigênio permite estar ligado na forma de inúmeros grupos funcionais (BOEHM, 2002). Um grupo funcional gerará a presença de cargas na superfície, o que dependendo do pH do meio afetará o processo de adsorção.

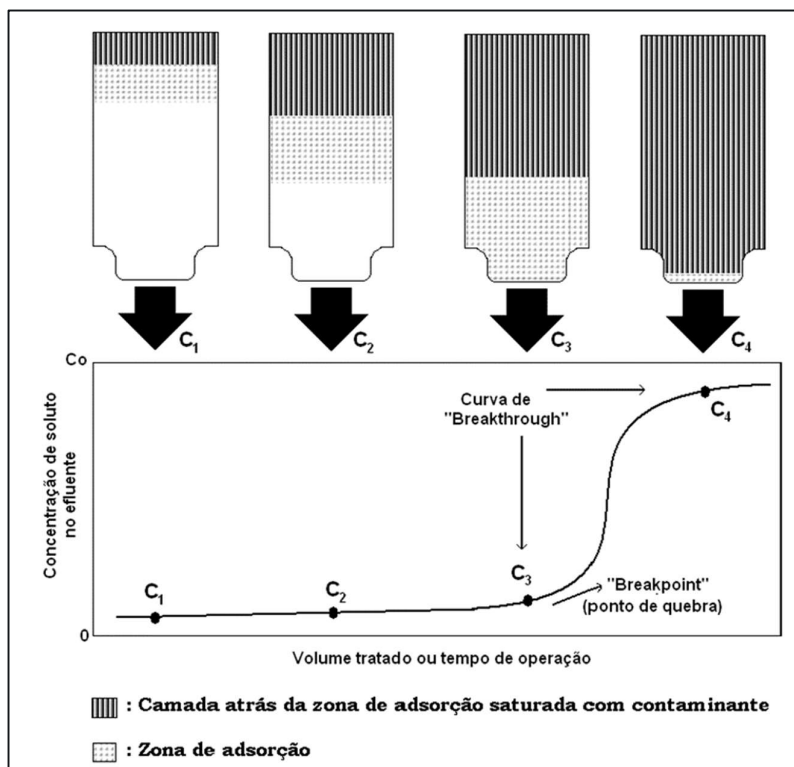
O CA é um dos mais eficazes meios para remover uma ampla variedade de contaminantes de águas residuais industriais e municipais, lixiviados de aterros sanitários e águas subterrâneas contaminadas (DE GISI et al., 2016). Um dos compostos mais utilizados na sorção de HPAs, o CA possui uma área superficial específica elevada (variando de 300 m<sup>2</sup>/g a 3000 m<sup>2</sup>/g) e são preparados na forma de pó, grânulos ou briquetes, dependendo da sua aplicação específica. Contudo, carvão ativado granular (CAG) e carvão ativado em pó (CAP) são comuns na prática da sorção de HPAs (LAMICHHANE; BAL KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

### 3.4 Adsorção em Leito Fixo

Adsorção em Leito fixo é o método de adsorção aparelhado de uma coluna, geralmente na vertical, e em seu interior é ocupada pelo material sólido adsorvente e deste ocorrerá a passagem de um fluxo contendo o poluente. Devido a formação de porosidade do leito, resultante dos espaços existentes entre os grânulos, ocorrerá a retenção do poluente com adsorção ao sólido do adsorvente.

Para que um projeto de coluna de adsorção de leito fixo alcance sucesso, é fundamental associar o momento que a coluna alcançará o ponto de saturação com um conjunto de condições que o efluente apresente. A descrição da taxa de transferência de massa para o adsorvente pode ser obtida através das curvas de ruptura conforme Figura 10. Estas são obtidas passando o fluido que contém o adsorvato através da coluna empacotada com adsorvente, monitorando a concentração de saída. Uma curva de ruptura típica é dada como a razão entre a concentração de saída ( $C_{saída}$ ) pela concentração de afluente ( $C_{entrada}$ ) versus o tempo (SHAHALAM et. al. 1997).

**Figura 10** - Curva de Ruptura em coluna de leito fixo em função da saturação



Fonte: (SHAHALAM et al., 1996)

Em uma coluna de leito fixo, o local onde há maior transferência de massa é na entrada da coluna, justamente onde a solução carregada com o poluente entra em contato com o material sólido do adsorvente. No início da operação, quando a fase sólida está sem a presença de adsorvato, ocorre queda exponencial da concentração do poluente em um específico momento. Logo em seguida, o adsorvente da entrada da coluna começa a saturar iniciando a transferência de massa já no interior do leito. A curva de ruptura irá se formar dependendo da concentração da alimentação, vazão do fluido, e principalmente dependente da capacidade de adsorção do sólido adsorvente. (BORBA et al., 2006).

Através da obtenção da curva de ruptura no ponto de equilíbrio é possível determinar os parâmetros da coluna de adsorção como: Tempo Total, Tempo Útil, Altura útil, Capacidade de Saturação conforme tabela 3 a partir de equações (4), (5), (6) e (7).

Os tempos (Total e Útil) do processo de adsorção em coluna de leito fixo é dado em segundos (s), sendo o Tempo total tratado como medida proporcional a capacidade de máxima do processo de adsorção. Já o Tempo útil é tratado como o momento percorrido do ponto de quebra até o ponto de ruptura ( $t_b$ ) com a concentração ( $C_b$ ), em mg.L-1 também considerada no ponto de quebra. Concentração de adsorvente na alimentação é utilizada como  $C_e$  (NETO, 2018).

**Tabela 3** - Determinação dos parâmetros da coluna de leito fixo

Parâmetros da coluna de adsorção	Equação
Tempo total	$t_t = \int_0^{t_\infty} \left(1 - \frac{C_s}{C_e}\right) dt \quad (4)$
Tempo útil	$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_b}{C_e}\right) dt \quad (5)$
Altura útil	$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (6)$
Capacidade de Saturação	$Q_{Eq} = \frac{C_e \cdot Q}{m_{ads}} t_t \quad (7)$

As medidas de altura total e a altura útil são realizadas em cm e, definem respectivamente a altura total de empacotamento da coluna com o material adsorvente e a altura utilizada até o ponto de ruptura do leito. A partir da equação (7) obtém-se a capacidade de adsorção por massa de material adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), onde  $Q$  é a vazão volumétrica da alimentação em  $\text{mL.min}^{-1}$  e  $m_{\text{ads}}$  é a massa de adsorvente em gramas (g) (NETO, 2018).

Durante o processo de adsorção ocorre o fenômeno de transferência de massa da fase fluida contendo o adsorvato para a fase sólida do adsorvente. Quando ocorre o contrário deste processo de transferência de massa, é conhecido como dessorção e é utilizado para regenerar o material adsorvente e também recuperar o adsorvato, já que em se tratando de substância tóxicas, este pode ser encaminhado adequadamente, seja acondicionado em um menor volume ou disponibilizado para continuidade do processo de separação em outros procedimentos (LUZ, 2012).

### **3.5 Biotransformação Microbiana**

O crescimento de microorganismos é fortemente influenciado pelas condições ambientais das quais vivem. Esses microorganismos podem ser nativos de uma determinada área ou podem ser isolados de outro lugar e trazidos para uma área contaminada (ROBLES-GONZÁLEZ; FAVA; POGGI-VARALDO, 2008).

Para que um microrganismo utilize os compostos HPAs como fonte de carbono e energia para o seu crescimento, é necessário que possua enzimas capazes de transformar moléculas complexas em moléculas intermediárias comuns à suas rotas catabólicas.(JACQUES et al., 2007). De fato, a biotransformação microbiana é uma dos principais processos que afeta o destino dos HPAs em ecossistemas terrestres e aquáticos (GIRAUD et al., 2001).

Os microrganismos naturalmente presentes nos solos são capazes de degradar os HPAs, seja pelo metabolismo (degradação direta) ou pelo cometabolismo (degradação indireta). É geralmente admitido que as bactérias são capazes de degradar os HPAs de BPM, enquanto os fungos são mais capazes de degradar os HPAs de APM (> 4 anéis aromáticos) pelas atividades enzimáticas extracelulares. Consequentemente, a presença simultânea de bactérias e fungos mostra melhores resultados de degradação (CRAMPON; BODILIS; PORTET-KOLTALO, 2018).

Maiores concentrações de bactérias no meio fazem com que o naftaleno contido na mistura seja mais rapidamente degradado, devido os microrganismos usarem o naftaleno como fonte de carbono e energia para maximizar seu metabolismo (TUHULOULA et al., 2018).

### 3.6 Técnicas de Caracterização

#### 3.6.1 *Análise Textural*

##### 3.6.1.1 Porosidade

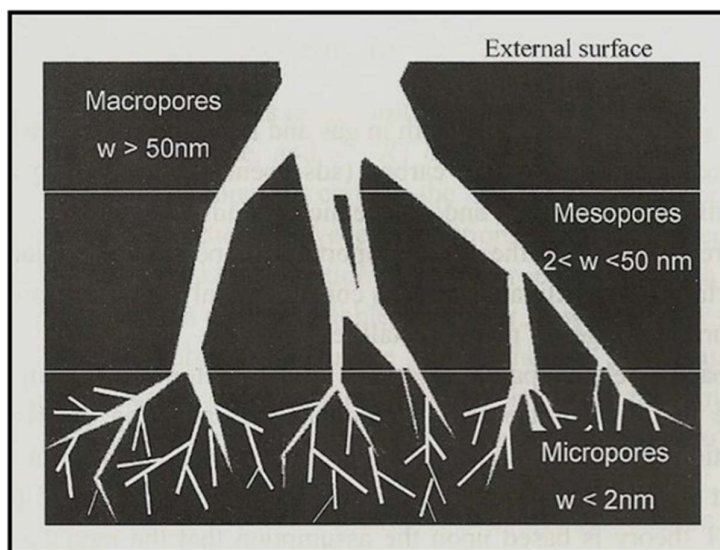
Segundo a definição da IUPAC, um material é considerado poroso quando constituído de um sólido com inúmeros poros, isto é, um material que tem a presença de cavidades, canais internos e interstícios, caracterizado mais pela profundidade do que pela largura. Com a formação de porosidades em seu interior, estes vazios podem ser ocupados por moléculas de uma outra substância denominada adsorvato. A classificação segundo o diâmetro médio dos poros como pode ser observado na Tabela 4 (GREGG; SING, 1982).

**Tabela 4** - Classificação do tamanho de poro segundo seu diâmetro

<b>Classificação</b>	<b>Diâmetro (Å)</b>
Microcoro	$\phi < 20$
Mesoporo	$20 < \phi < 500$
Macroporo	$\phi > 500$

A Figura 11 representa um esquema didático de um macroporo sob a ótica de superfície externa e suas terminações internas com as presenças de mesoporos e microporos de um CA.

**Figura 11** - Esquema didático da classificação do tamanho dos poros de um CA.



Fonte: (MARSH; REINOSO, 2006).

### 3.6.1.2 Área Superficial

A medida da área da superfície de um material por unidade de massa é conhecida por área superficial específica (ASE) de um sólido. Entretanto, a medição que se realiza não é referente à área superficial destes poros em uma estrutura sólida e, sim a previsibilidade de área ocupada efetivamente por moléculas do adsorvato aprisionadas nos sítios de adsorção, chamados de poros (GREGG; SING, 1982).

Os parâmetros como área superficial específica, distribuição de poros e volume total de poros são determinados a partir da construção de uma isoterma de adsorção. Esta, apresenta a relação entre a quantidade molar de gás  $n$  adsorvida ou desorvida por um sólido, sempre à temperatura constante e em função da pressão de um gás (GONÇALVES, 2015).

Medidas de ASE para CAs geralmente utilizam o modelo matemático teórico BET (em homenagem aos pesquisadores: Brunauer, Emmett e Teller - 1938) também conhecido simplesmente como “Teoria da Adsorção Multimolecular”( BRUNAUER et al., 1938)

A partir de vários parâmetros sob controle é possível obter vários tipos de isotermas de adsorção, e estes dependentes de fatores intrínsecos de cada adsorvente. Por exemplo, geralmente obtêm-se a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume  $V$  a

na condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 1 atm), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa  $P/P_0$  ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada (WŁODARCZYK-STASIAK; JAMROZ, 2009).

### 3.6.1.3 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade de adsorção de CAs em adsorver específicas moléculas. Estes, constituem a primeira informação experimental, quais são geralmente usadas como uma ferramenta para discriminar entre diferentes carvões ativados e assim escolher o mais apropriado para uma aplicação particular (LYKLEMA, 1995)

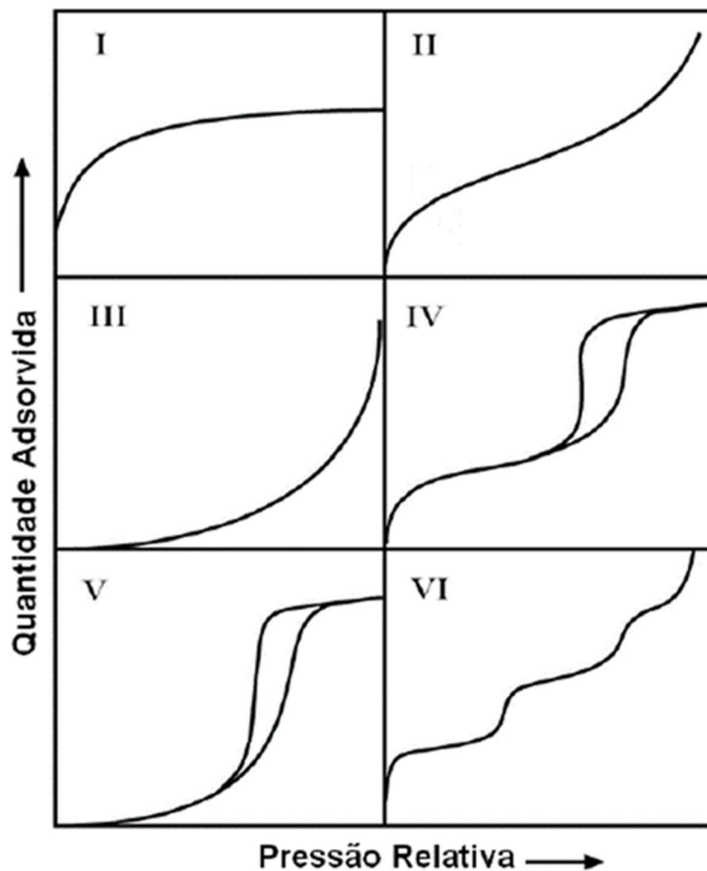
A partir da quantidade de poros presentes em um material carbonoso, é possível interpretar matematicamente 3 modelos gerais de adsorção: Langmuir; Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Dubinin-Radushkevich (DR).

A partir das isotermas de adsorção, que irá depender de vários fatores intrínsecos da amostra, inúmeras informações obterá dentre eles: tipo de poro, interação gás-sólido, formação de mono ou multicamadas. Dessa forma, é de suma importância o conhecimento dos tipos de isotermas, e acima de tudo o melhor modelo que se enquadre no experimento.

A Figura 12 apresenta seis tipos de isotermas teóricas sugeridas por Brunauer et al. em 1938 (BRUNAUER et al., 1938). A isoterma do tipo I é característica de um sólido microporoso devido à facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores a 2 nm. Após o preenchimento desses poros não há uma adsorção significativa na isoterma. Em geral, materiais que apresentam alto valor ASE ( $>1000\text{m}^2/\text{g}$ ) possuem em sua maioria microporosidade (WEBB, 1997).



**Figura 12** - Seis tipos básicos de isotermas



Fonte: (WEBB, 1997)

As isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção e ocorrem em sistemas não porosos, ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm), onde o ponto de inflexão da isoterma corresponde à formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Na isoterma do tipo IV, um brusco aumento do volume de gás adsorvido para pequenos valores de  $P/P_0$ , indica a presença de microporos e a histerese está associada a geometria dos poros devido à pressão capilar que impede a saída do gás condensado a se desorver à mesma pressão que ocorre a adsorção (BRUNAUER et al., 1938).

As isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (JARONIEC et al., 1988).

Com o objetivo de obter informações sobre as características porosas como ASE e a distribuição do tamanho de poros, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos teóricos e experimentais. A seguir será feita uma breve introdução sobre o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (WEBB, 1997).

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. A equação (1), permite construir gráficos de  $n_a$  (quantidade em massa de adsorvato) em função da razão entre a pressão de equilíbrio ( $p$ ) e a pressão de saturação ( $p_0$ ). Com essa informação é possível obter o valor de  $n_{a,m}$  (quantidade em massa de adsorvato na monocamada) (BRITO, 2018).

$$\frac{p / p_0}{n_a} = \frac{1}{b \cdot n_{a,m}} + \frac{p / p_0}{n_{a,m}} \quad \text{Equação 1}$$

Já o modelo BET é amplamente usado no procedimento para determinação da área superficial de materiais sólidos porosos. Na Equação 2, é possível relacionar a energia de adsorção na primeira camada adsorvida. Assim,  $P$  corresponde à pressão de equilíbrio e  $P_0$  é a pressão de vapor de saturação do adsorvato e  $V_m$  é o volume de gás necessário para cobertura de uma monocamada e  $V$  é o volume de gás adsorvido por unidade de massa de adsorvente à pressão relativa  $P/P_0$  e  $C$  é a constante que depende dos calores de condensação e liquefação do adsorvato e da temperatura absoluta (GONÇALVES, 2015).

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)p}{V_m \cdot C \cdot p_0} \quad \text{Equação 2}$$

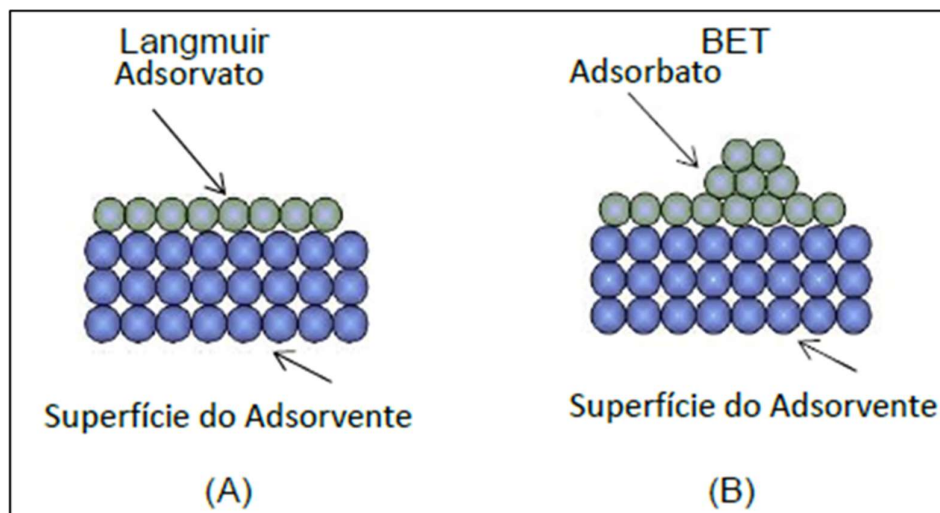
O modelo DR de adsorção, leva em conta a distribuição de porosidade num determinado material sólido a partir da Equação 3.

$$V = V_0 \cdot \exp \left[ \left( -\frac{BT}{\beta} \right) \left( \log^2 \left( \frac{P_0}{P} \right) \right) \right] \quad \text{Equação 3}$$

Importante ressaltar que o modelo de Langmuir não considera as interações entre as moléculas do adsorvato e por isso, considera a formação de uma única camada de

adsorvato sobre a superfície do adsorvente (monocamada) conforme representada pela Figura 13.

**Figura 13** - Esquema didático dos modelos clássicos de adsorção



Fonte: (BRITO, 2018)

### 3.6.1.3.1 Isotermas de Brunauer, Emmett e Teller (BET)

O modelo matemático BET descreve a adsorção que ocorre entre inúmeras moléculas gasosas e a superfície de um material sólido e poroso. Noutras palavras, significa que as moléculas gasosas (adsorvato) podem interagir entre si formando multicamadas acima da superfície do material sólido (adsorvente) (BRITO, 2018).

A partir da equação 2, o gráfico de  $P/V(P_0 - P)$  em função de  $P/P_0$  a será ajustado por uma equação linear a onde o seu coeficiente angular da reta é equivalente a  $a=C-1/VmC$  e o seu intercepto da reta fornece  $b = 1/VmC$ , obtendo assim a área superficial total ( $S_t$ ) e quando dividido pela massa da amostra ( $m$ ) fornece área superficial específica (ASE).

$$ASE = \frac{V_m N_A \sigma_{N_2}}{m},$$

Equação 4

onde a área da seção transversal da molécula de nitrogênio ( $\sigma_{N_2}$ ) é igual a  $1,62 \times 10^{-20} \text{m}^2$ ,  $N_A$  é o número de Avogadro e  $V_m$  é calculado a partir de  $a$  e  $b$ . Outro resultado importante que pode ser extraído a partir de uma isoterma de adsorção-dessorção é a distribuição de tamanho em função do diâmetro de poro que pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com o gás  $N_2$ .

#### **3.6.1.4 Análise granulométrica via peneira**

Peneiramento é provavelmente o método mais fácil e certamente o mais popular de análise de tamanho das partículas. Geralmente, este método é indicado para medição do tamanho partículas maiores do que 50 microns (KUNJUPALU, 1983).

Granulometria é um método físico de separação de partículas em frações de tamanhos diferentes, onde por efeito de agitação e com o uso de diferentes malhas empilhadas em ordem decrescente de tamanho de abertura, as partículas maiores ficam acumuladas em peneiras superiores, enquanto partículas menores podem passar e ficar retido por outras malhas inferiores.

A peneira é um recipiente aberto, geralmente cilíndrico, com aberturas uniformes e bem espaçadas na base. As aberturas são quadradas quando a tela de arame é usada e circulares quando as aberturas são formadas por furos em uma placa de metal. A agitação pode ser manual ou mecânica, mas a mecânica é invariavelmente escolhida. Os resultados são geralmente expressos na forma de uma distribuição percentual cumulativa subdimensionada em termos das aberturas nominais da peneira.

#### **3.6.2 Análise das concentrações de hidrocarbonetos**

O método de utilizado para extração de Naftaleno do efluente foi baseado na extração líquido-líquido (ELL). Já a concentração deste HPA foi determinado por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (DIC, em inglês FID -Flame ionization detector).

O princípio deste método de detecção de um composto é que, durante a queima em uma chama de hidrogênio e oxigênio, haverá a formação de íons, e por consequência farão a chama a conduzir corrente elétrica.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Montagens das Colunas de Leito Fixo

O local escolhido para montagem do experimento desta dissertação foi ao lado do sistema de tratamento de efluentes do tipo Alagado Construído de uma empresa Carboquímica instalado no município de Serra-ES (Figura 14). Desta forma, toda concentração de naftaleno da saída deste sistema piloto foi tratado.

**Figura 14** - Montagem da estrutura do sistema piloto



Fonte: Autor

A estrutura usada como suporte de todo o sistema-piloto foi de madeira de eucalipto tratada (Figura 15.a) conectada por prisioneiros do tipo barra roscada, parafusos e arruelas. Os tubos usados como coluna do leito fixo foram de PVC de 100 mm de diâmetro fechados nas extremidades por caps (Figura 15.b). A água de alimentação do experimento foi da concessionária Cesan (Figura 15.c).

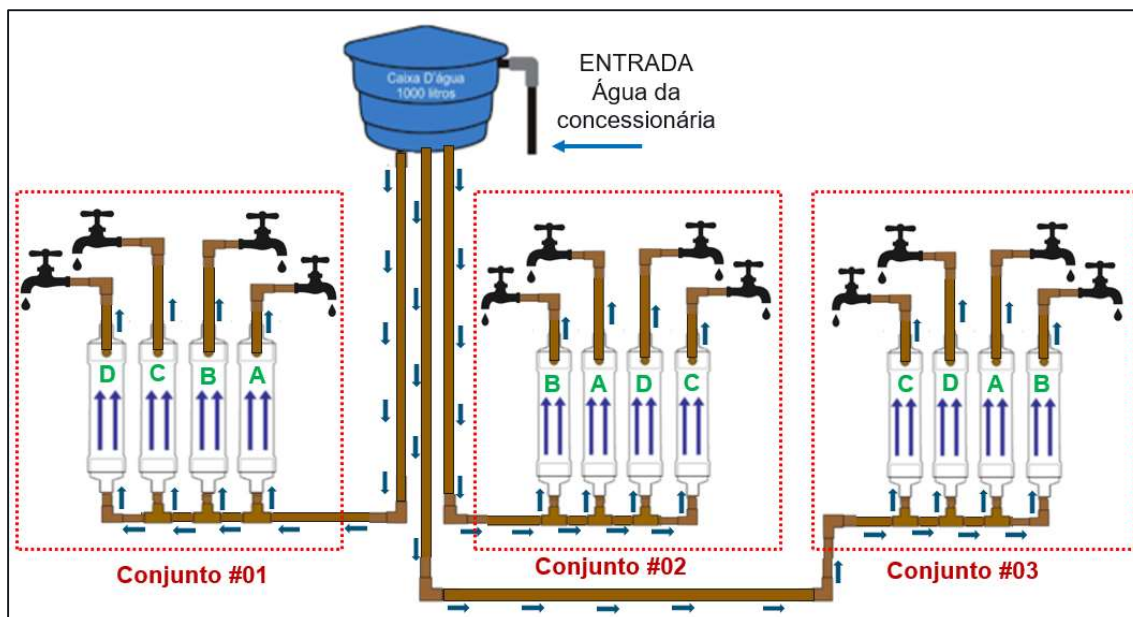
**Figura 15 - Materias utilizados no sistema piloto**



Fonte: Autor

O sistema-piloto foi composto por 12 seções de coluna de leito fixo distribuído em 03 blocos com 04 colunas de leito fixo em cada bloco (Figura 16).

**Figura 16 - Representação esquemática do sistema piloto**

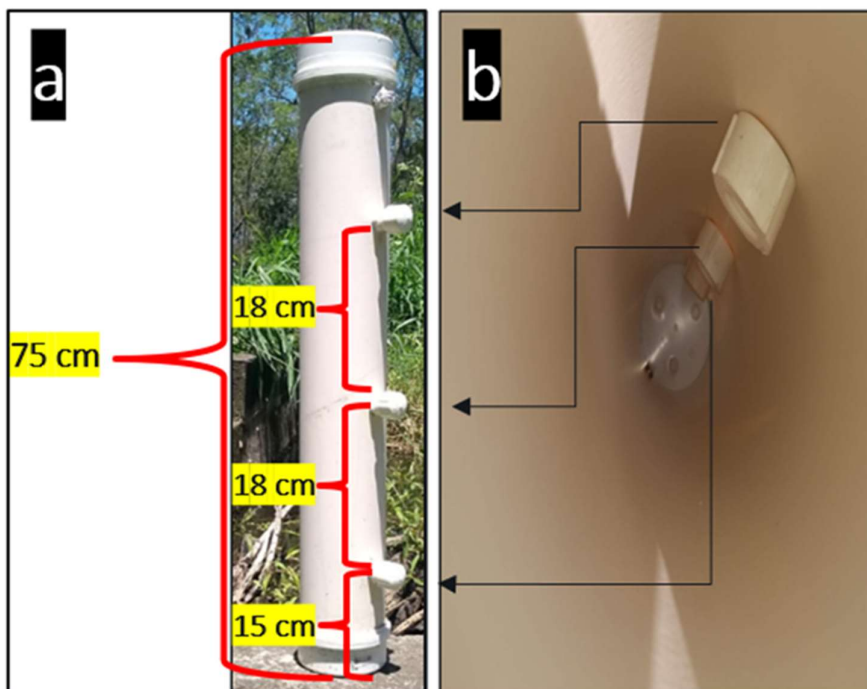


Fonte: Autor

O comprimento de cada coluna de leito fixo foi de de 0,75 m contendo 05 conexões instaladas roscáveis em perfurações laterais, sendo 01 adaptador-espigão na

extremidade inferior para entrada do efluente, 01 adaptador-espigão na extremidade superior para saída do efluente tratado e entre as extremidades, a seção de tubo tinha 03 conexões para coleta de amostra igualmente distribuídas nas respectivas alturas de 0,15 cm, 0,33 cm e 0,51 cm (Figura 17a). A caixa do efluente de alimentação ao sistema piloto estava instalado a 1,5 metros acima da entrada do experimento, sendo um tambor de 20 l para armazenagem.

**Figura 17** - Coluna Leito fixo: 17a\_vista externa e 17b\_vista interna



Fonte: Autor

## 4.2 Escolha e preparo do Material Adsorvente

No sistema piloto foi utilizados 04 diferentes substratos:

- Areia quartzosa (AQ) limpa de granulometria média cor amarela representado pela Figura 18a;
- Carvão ativado granular (CAG) representado pela Figura 18b;
- Antracito bruto (AB) representado pela Figura 18c;
- Antracito eletricamente calcinado (AEC) representado pela Figura 18c.

A AQ foi considerado o branco do experimento, o CAG foi de origem comercial. Tanto o AB e o AEC foram coletados do processo da indústria carboquímica na qual o experimento foi realizado.

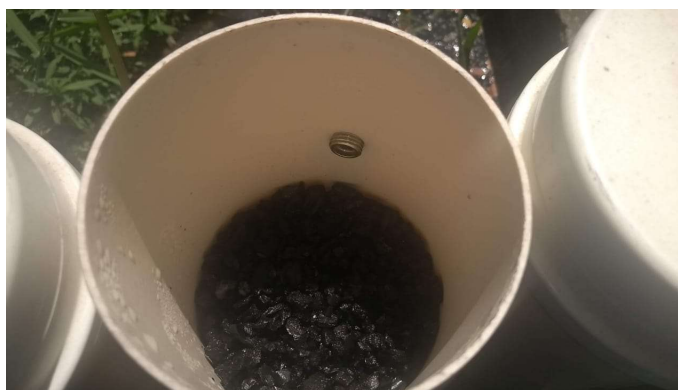
**Figura 18** - Fotos dos materiais adsorventes



Fonte: Autor.

Com exceção da areia quartzosa (AQ) que apresentava diâmetro médio dos grãos entre 1,0 a 2,0 mm, tanto o antracito bruto (AB) e antracito eletricamente calcinado (AEC) foram coletados e preparados para que suas granulometrias aproximasse ao máximo da granulometria do carvão ativado granular (CAG) que tem o diâmetro médios dos grãos compreendidos entre 0,125 mm e 2,0 mm.

**Figura 19** - Vista interior das colunas com o material adsorvente



Fonte: Autor.

Após peneirados, todos os substratos foram lavados com água corrente para eliminação de particulados menores e evitar a obstrução das tubulações, conexões e



válvulas. Logo após, cada uma das 12 seções de Leito fixo foi preenchida com seu respectivo substrato até a altura de 54 cm (Figura 19).

Devido à diferença de densidade volumétrica entre os adsorventes, a quantidade em massa de cada substrato foi diferente conforme resultados apresentados na Tabela 5. A coluna de leito fixo que teve maior massa de substrato foi da Areia com 6,4 kg, enquanto a coluna que apresentou menor massa foi do CAG com 1,9 kg. A coluna com AEC e AB apresentou massa iguais de substratos, haja visto a densidade volumétrica entre ambos foram semelhantes.

**Tabela 5** - Massa de adsorvente por seção de leito fixo

<b>Substrato</b>	<b>Densidade Volumétrica (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa de Substrato por Leito (Kg)</b>
<b>Areia</b>	1497,1	6,4
<b>AB</b>	853,8	3,6
<b>AEC</b>	860,8	3,6
<b>CAG</b>	453,7	1,9

#### 4.3 Efluente Contaminado

A água escolhida para alimentar o sistema-piloto foi da companhia local de abastecimento de água Cesan, por fornecer uma água com característica estável e conhecida conforme Tabela 6.

**Tabela 6** - Valores típicos da água da concessionária (Cesan)

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores típicos</b>
pH (25°C)	6,4
Condutividade (µS/cm)	89,0
Ferro solúvel (ppm Fe +2)	0,2
Dureza total (ppm CaCO <sub>3</sub> )	29,8
Sílica (ppm SiO <sub>2</sub> )	6,4
Cloreto (ppm CL <sup>-</sup> )	27,8
Alcalinidade total (ppm CaCO <sub>3</sub> )	18,26

Fonte: Fornecedor de tratamento de água Nalco

Para geração do efluente, o reservatório que é alimentado pela água da Cesan, foi

adicionado naftaleno em excesso, comercialmente conhecida como Naftalina em bolas produzido pela Sanilar com grau de pureza 99,8% (Figura 20) objetivando uma solução saturada.

**Figura 20** - Naftalinas em Bolas



Fonte: Autor

#### **4.4 Desenvolvimento de Protocolos de Operação**

Após montagem física das colunas de leito fixo, foram elaborados os protocolos de operação. Neste protocolo foram definidos os parâmetros operacionais de:

- Vazão do efluente (ml/seg.);
- Periodicidade na medição da vazão e possíveis ajustes;
- Procedimentos de coleta de amostras e sua periodicidade.

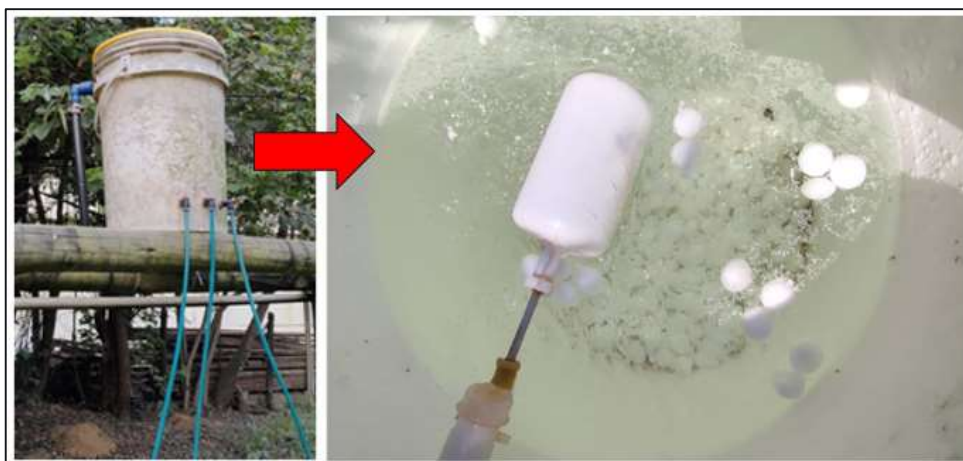
Após adição dos substratos nas colunas de leito fixo e, sem a presença do naftaleno na caixa d'água, foram efetuados testes com diferentes vazões com o objetivo de encontrar um fluxo estável e equivalentes nas 12 seções, já que cada adsorvente apresentaria uma perda carga característica.

A vazão considerada mais adequada ao sistema piloto foi de 2,0 ml/seg (equivalente a 7,2 L/h) em cada saída das 12 seções. Portanto, a demanda de efluente para o experimento seria equivalente a 86,4 L/h.

Considerando a solubilidade do naftaleno de 31,0 miligrama para cada 1L de água conforme Tabela 1, e estimando o tempo do experimento para 200 horas com uma

vazão média de 2,0 ml/seg para cada coluna de Leito Fixo, foi adicionado no reservatório de efluente a massa de 2,0 kg de naftalina (Figura 21). Assim, objetivou-se manter o efluente supersaturado durante todo o experimento, considerando a demanda de naftaleno para 200 horas de tratamento (17.280 Litros) equivalente a 0,54 kg.

**Figura 21** - Reservatório do efluente



Fonte: Autor

A vazão de cada Leito Fixo foi monitorada no intervalo de 12 horas, e quando apresentava valor abaixo de 1,5ml/seg era realizado ajuste na válvula de saída com objetivo de manter o volume passante de efluente semelhantes nos 03 blocos de substratos.

#### **4.5 Delineamento Experimental**

Visto que dificilmente as condições do teste piloto seriam homogêneas, principalmente por se tratar de uma experimentação de campo, da qual o ambiente não é inteiramente controlado quando se compara à condição de laboratório, foi adotado o delineamento em blocos casualizados (DBC), que utiliza além dos princípios da repetição e da causalização, o princípio do controle local através do estabelecimento dos blocos. Assim, foi realizado um sorteio para proceder com a ordem dos adsorvente em cada bloco conforme Tabela 7.

**Tabela 7 - Delineamento em blocos causalizados**

	<b>BLOCO 1</b>	<b>BLOCO 2</b>	<b>BLOCO 3</b>
Tratamento	AEC	CAG	AB
Tratamento	CAG	AEC	AQ
Tratamento	AB	AQ	AEC
Tratamento	AQ	AB	CAG

Devido o experimento ser constituído de 3 blocos, 3 mangueias independentes conectavam diretamente cada bloco ao reservatório do efluente conforme Figura 22a, sendo o sentido do fluxo ascendente para cada secção. Já na Figura 23b é possível verificar a saída do efluente tratado na parte superior.

**Figura 22 - Entrada de efluente e saída do efluente tratado**

Fonte: Autor

## 4.6 Análise Físico-químicas

### 4.6.1 Análise Textural dos Substratos

#### 4.6.1.1 Análise Granulométrica

Utilizou-se um agitador magnético de peneira (Marca Retsch modelo AS 400) e um conjunto de peneiras (Marca Bronzinox) de tamanhos a seguir: 4,0 mm; 2,8mm; 2,0 mm; 1,4 mm; 1,0 mm; 0,5 mm; 0,250 mm; 0,180 mm; 0,125 mm; 0,075 mm; 0,063 mm;

0,045 mm (Figura 23). O método adotado foi ASTM D293 – Standard Test Method for the Sieve Analysis of coke.

**Figura 23** - Aparatos para determinação de análise granulométrica



Fonte: Autor.

#### 4.6.1.2 Análise das Isotermas de Adsorção

Os 3 diferentes substratos AB, AEC e CAG foram moídos, peneirados em malha 0,075 mm, identificados e encaminhados ao laboratório externo LabPetro conforme Figura 24 e, posteriormente submetidos à análise por adsorção física (fisissorção) pela técnica de N<sub>2</sub> a 77K utilizando o modelo “Quenched Solid Density Functional Theory” (QSDFT), em um equipamento da marca Quantachome, modelo Autosorb-1 (Figura 25).

**Figura 24** - Amostras enviadas ao LabPetro (UFES)



Fonte: LabPetro (UFES)

O modelo QSDFT é amplamente utilizados em materiais a base de carbono para caracterização quanto a distribuição de poros (NEYMARK et al., 2009)

**Figura 25** - Equipamento da Quantachorme, modelo Autosorb-1



Fonte: LabPetro (UFES)

Antes do experimento de sorção de gás, a superfície dos sólidos passam por um processo liberação de contaminantes, necessitando aquecer em uma célula de vidro sob vácuo.

**Figura 26** - Preparo das amostras para caracterização microtextural



Fonte: LabPetro (UFES)

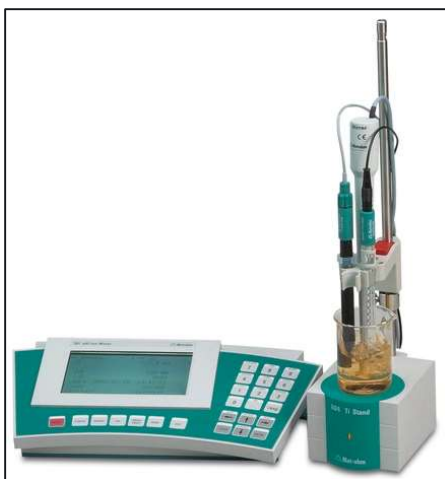
A partir do processo de caracterização da sorção (Figura 26), obteve-se as seguintes informações: determinação de área superficial específica, porosidade, volume de poros e distribuição de tamanhos de poros além das isotermas de adsorção.

Seguindo o princípio da teoria conhecida por Brunauer, Emmett e Teller (BET), é determinado o número de moléculas necessárias para cobrir a superfície adsorvente com uma monocamada de moléculas adsorvidas. Já através da metodologia computacional de Barrett, Joyner e Halenda (BJH), os tamanhos dos poros são calculados com as informações de pressões de gás de equilíbrio. Por conseguinte, temos a geração das curvas (ou isotermas) ligando volumes de gás adsorvidos no substratos com as pressões relativas de saturação em equilíbrio, e convertê-los em distribuições cumulativas ou diferenciais de tamanho de poro.

#### **4.6.2 Potencial Hidrogeniônico**

O Potencial Hidrogeniônico (pH) será determinado imediatamente após a coleta, por método eletrométrico com uso de pHmetro Metrohm, modelo 781 pH/ion meter (Figura 27). O eletrodo do aparelho é submerso na amostra e a leitura realizada após a estabilização do mesmo. Antes da realização das leituras o aparelho será calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

**Figura 27** - Medidor de pH Metrohm 781



Fonte: Autor

#### 4.6.3 Extração de Naftaleno do efluente

A coleta do efluente foi realizada através de mangueiras individuais de poliuretano diretamente em frascos de vidro âmbar com capacidade para 1L cada conforme Figura 28. Durante todo experimento, cada frasco foi numerado e dedicado para cada seção entre os 12 leitos fixos. Imediatamente após a coleta, os frascos eram enviados ao laboratório para serem submetidos à análise de pH e em seguida ao processo de extração. Após cada amostragem, os frascos eram limpos utilizando a solução Extran da marca Merck.

**Figura 28** - Coleta de amostras na saída de cada seção de leito fixo

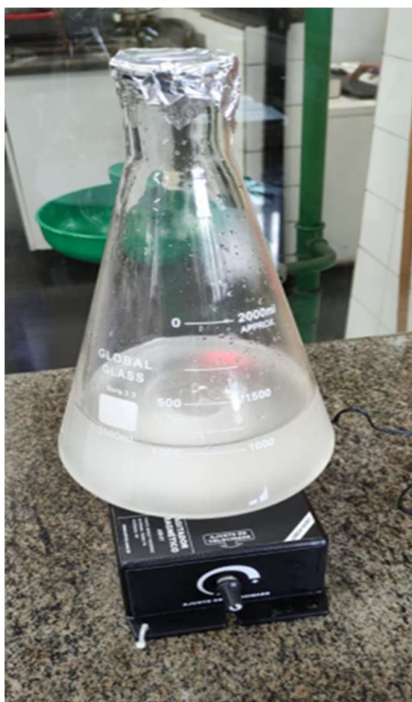


Fonte: Autor

O método de extração Líquido-Líquido (ELL) foi utilizado para remover o teor de naftaleno do efluente utilizando o solvente Hexano da marca Merck, na proporção de 60 ml de Hexano para cada 1 L de efluente.



**Figura 29** - Agitação do efluente com solvente de extração (Hexano)

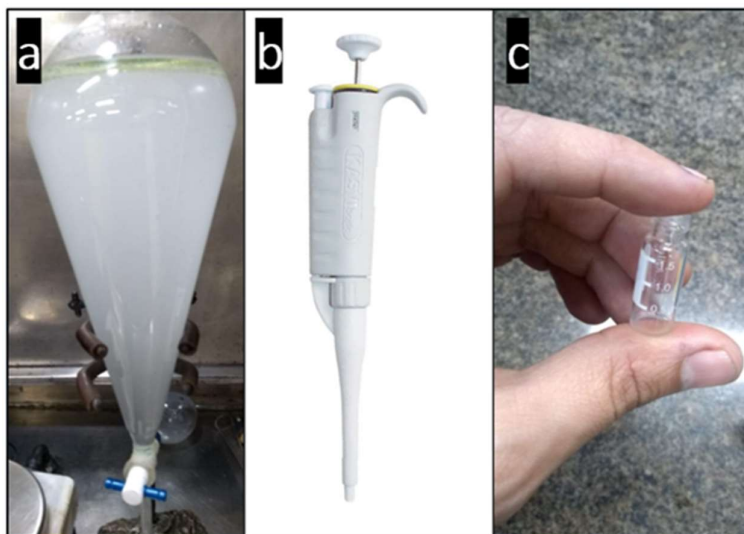


Fonte: Autor

A extração de naftaleno foi obtida de forma mais eficiente utilizando um agitador magnético marca Crivox modelo am-1 (Figura 29) ajustado para 240 rpm, com auxílio de uma barra magnética e um Erlenmeyer de 2L, da qual a solução foi agitada durante 20 minutos.

Após etapa de agitação, a solução foi vertida para um funil de separação de 1L de capacidade e aguardado o tempo de 10 minutos, com objetivo de separar a fase do solvente hexano (parte superior do funil) contendo o naftaleno e na parte inferior do funil a água de separação (Figura 30a). Logo em seguida, a água foi descartada e com auxílio de uma micropipeta marca Kasvi basic modelo K1-1000B de capacidade 100-1000  $\mu\text{l}$  (Figura 30b) uma alíquota de 1,5ml foi adicionada em um vial (Figura 30c) para posterior injeção no cromatógrafo gasoso.

**Figura 30** - Acessórios utilizados durante extração líquido-líquido



Fonte: Autor

#### 4.6.4 Análise de Concentrações de Hidrocarbonetos

A determinação das concentrações do naftaleno foi realizado através do Cromatógrafo GC-FID marca Agilent modelo 7890B (Figura 32) com injetor automático acoplado. A coluna cromatográfica utilizada foi da marca J&W modelo DB-5 (30m x 0,25mm,  $df=0.25\mu\text{m}$ , Recheio Phenyl Methyl Siloxane).

As informações do método utilizado estão presentes na Figura 31: injeção de 1  $\mu\text{l}$ , Split 10:1, Inlet com temperatura de 250°C, Detector com temperatura de 300°C e fluxo de 1.897 ml/min.

**Figura 31** - Método cromatográfico adotado para quantificação de naftaleno

	Inj Volume : 1 $\mu\text{l}$
Method	: C:\CHEM32\1\METHODS\PAHELKEMNOVO.M
Last changed	: 05/10/2020 19:32:09 by SISTEMA
Method Info	: Analises de hidrocarbonetos aromaticos polinucleados
	Coluna HP 5 (19091J-413)
	film 0.25um/30m / 0.32 mm
	TEMP INLET: 250°C
	TEMP DET: 300°C
	FLOW 1.897 ml /min
	Temp start: 60°C- 0 min
	7 °C /min - 225°C - 10.0 min
	5°C/min - 300°C - 7.0 min
	POST RUN - 325°C - 5.0 min
	INJEÇÃO: 1 Microlitro
	SPLIT = 50:1

Fonte: Autor

A Tabela 8 mostra a rampa de aquecimento utilizada no método cromatográfico.

**Tabela 8** - Rampa de aquecimento da análise cromatográfica

	Taxa (°C/min.)	Valor (°C)	Tempo de Espera (min.)	Tempo de execução (min.)
<b>Início</b>		60	0	0
<b>Rampa 1</b>	7	225	10	33,6
<b>Rampa 2</b>	5	300	7	55,6

A resposta de saída da coluna cromatográfica foi monitorada a partir de um microcomputador com o programa OpenLab ChemStation. O tempo de análise de cada amostra foi de 56 minutos.

**Figura 32** - Cromatógrafo GC-FID marca Agilent utilizado nas análises



Fonte: Autor

Para obtenção da curva cromatográfica de concentração de naftaleno em hexano, foi preparado a solução mãe (solução 1) diluindo 100 mg de naftaleno em 50 ml de hexano, formando assim a concentração de 2mg/l. A partir da solução mãe, preparou-se três soluções com as diluições a seguir: 1:10 (solução 2), 1:20 (Solução 3) e 1:40 (solução 4) representados no APENDICE 1.

## 4.7 Análise Biológica

### 4.7.1 Detecção de Bactérias patogênicas

Amostras para avaliação quantitativa de biofilmes foram obtidas nas portas inferiores das montagens experimentais, sendo coletadas em tubos falcon de 50 ml (NEST), livres de DNase e pirogênicos, totalmente preenchidos. Logo após, as amostras foram filtradas em membranas PES com poros de 0,22  $\mu\text{m}$  (Milipore), com auxílio de bomba de vácuo. As membranas com o filtrado foram processadas no Kit DNAeasy Powersoil marca Qiagen (Figura 33), segundo as instruções do fabricante. O kit com beads mecânicos foi considerado, já que o biofilme apresenta flocos aglutinados ao redor de fragmentos do material filtrante. Os extratos de DNA foram armazenados a  $-20^{\circ}\text{C}$  em frascos tipo eppendorf, livres de DNase. Uma alíquota de 20  $\mu\text{L}$  foi avaliada para quantidade de DNA com auxílio de um espectrofotômetro para microplacas (Epoch Microplate Spectrophotometer, Bio Tec Instruments), equipado com um adaptador de microvolumes (Take3, Bio Tec Instruments) e um programa específico para material genético (Gen5, Bio Tec Instruments). Para manipulação de amostras ou insumos, foram utilizadas ponteiras com filtro e livres de DNase.

**Figura 33** - Kit de isolamento de DNA genômico DNAeasy power soil



Fonte: fabricante Qiagen

<https://www.qiagen.com/us/products/>

As extrações serão submetidas à Neoprospecta, em Florianópolis-SC, para sequenciamento de amplicons das regiões V3-V4 do gene ribossomal 16S rRNA, utilizando os primers 341F(5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3') e 805R (5'-

GACTACHVGGTATCTAATCC-3'), para construção de bibliotecas, seguido por geração de cluster, sequenciamento e conversão de bases. As sequências resultantes serão registradas como arquivos de dados brutos (fastq).

## 5 ANÁLISE DOS DADOS

Com objetivo de comparar os 4 diferentes substratos contido nos 03 blocos (DBC) e o efeito do tempo sobre a saturação dos mesmos, foram realizados os tratamentos dos dados por estatística, gráficos de linhas e barras, além da análise de variância por se tratar de amostras em triplicatas.

Considerando que as medições na redução na concentração de naftaleno são independentes, foi adotado 5% de significância no teste F para análise de variância. Assim, partiu-se da hipótese inicial ( $H_0$ ) de que não há diferença estatisticamente entre cada tratamento, ou seja, que a média de cada tratamento seriam iguais. Caso contrário, a hipótese alternativa ( $H_a$ ) irá mostrar que pelo menos uma média de qualquer um dos 4 tratamentos são estatisticamente diferentes dos demais.

Para construção dessas informações estatísticas, usou-se o quadro ANOVA do DBC incluindo os blocos como fontes de variação envolvidas, além dos, tratamentos, resíduo e total. A partir dos dados coletados, calculou-se os graus de liberdade, soma dos quadrados, quadrados médios, F calculado e comparou-se finalmente com o F tabelado considerado com 5% de probabilidade.

Como complementar ao estudo estatístico, foi proposto o teste Turkey para verificar se a média a cada dois tratamentos seriam iguais a partir do cálculo da diferença mínima significativa do Turkey.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Avaliação Textural dos substratos

#### 6.1.1 Análise Granulométrica dos substratos

Os substratos utilizados como material adsorventes no experimento foram submetidos ao ensaio granulométrico conforme metodologia ASTM. A Tabela 9 apresenta em ordem decrescente das peneiras granulométricas os resultados percentualmente acumulados e também percentualmente fracionados entre as malhas. Tanto o substrato AB e AEC apresentaram majoritariamente cerca de 90% dos grãos compreendidos entre as malhas de 0,075 e 1,0 mm, enquanto o CAG apresentou o tamanho dos grãos levemente mais grossos com cerca de 90% compreendidos entre 0,180 e 2,0 mm. A Areia apresentou aproximadamente 90% dos grãos compreendidos entre a malha de 1,0 e 2,8 mm.

**Tabela 9** - Distribuição granulométrica dos substratos

Peneiras	AB		AEC		CAG		AREIA	
	Acumulado	Fracionado	Acumulado	Fracionado	Acumulado	Fracionado	Acumulado	Fracionado
Abertura da Malha	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>4,0 mm</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0
<b>2,8 mm</b>	0,1	0,1	0,0	0,0	0,6	0,3	0,0	0,0
<b>2,0 mm</b>	0,2	0,1	0,0	0,0	5,2	4,6	7,4	7,4
<b>1,4 mm</b>	0,3	0,1	0,0	0,0	15,7	10,5	57,0	49,6
<b>1,0 mm</b>	0,9	0,6	0,6	0,6	24,6	8,9	98,2	41,2
<b>0,500 mm</b>	10,1	9,2	8,8	8,2	41,8	17,2	99,7	1,5
<b>0,250 mm</b>	38,3	28,2	39,5	30,7	83,5	41,6	99,9	0,2
<b>0,180 mm</b>	55,8	17,5	52,9	13,4	95,4	11,9	100,0	0,1
<b>0,125 mm</b>	79,4	23,6	76,6	23,7	99,0	3,6	100,0	0,0
<b>0,075 mm</b>	99,6	20,2	98,1	21,5	99,6	0,6	100,0	0,0
<b>0,063 mm</b>	99,9	0,3	99,7	1,6	99,7	0,1	100,0	0,0
<b>0,045 mm</b>	99,9	0,0	99,8	0,1	99,9	0,1	100,0	0,0
<b>Residual</b>	100,0	0,1	100,0	0,2	100,0	0,1	100,0	0,0

AB- Antracito Bruto, AEC – Antracito Eletricamente Calcinado, CAG- Carvão ativado granular.

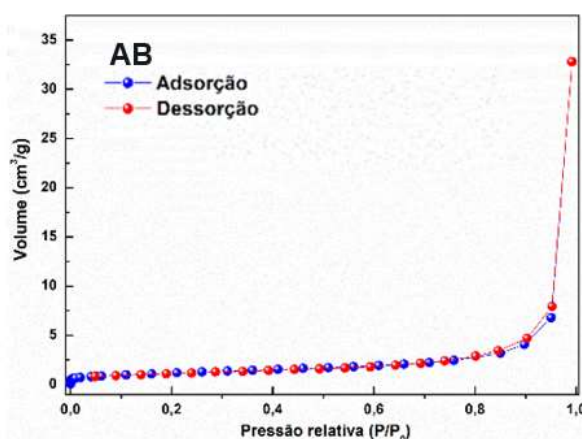
Convém destacar que durante a fase preliminar ao experimento, o perfil granulométrico do AB e AEC apresentava excesso de particulados abaixo da malha de 0,075 mm, o que comprometeu o controle da vazão das colunas de Leito Fixo devido a obstrução da válvula de saída. Isto posto, houve a necessidade submeter o AB e AEC ao corte na malha de 0,075 mm, tendo como resultado final o perfil granulométrico apresentado na Tabela 09 e utilizado no experimento.

Um maneira de aumentar a taxa geral de adsorção é usar partículas adsorventes menores. No entanto, à medida que o tamanho da partícula do adsorvente diminui, aumenta-se drasticamente a perda de carga sobre o leito, e por consequência dificulta a vazão do circuito (MATHEUS, 2005).

### 6.1.2 Isotermas de Adsorção

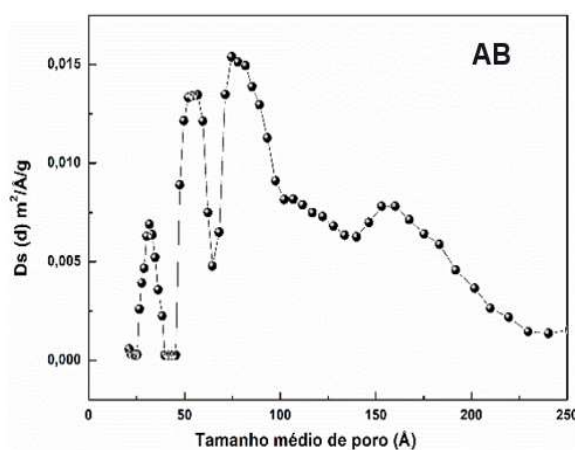
#### 6.1.2.1 Isotermas de adsorção para Antracito Bruto

O Gráfico 1 representa a curva de isoterma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N<sub>2</sub> a 77K correspondente ao método QSDFT para a amostra de Antracito Bruto (AB). O formato do gráfico remete à curva do Tipo III contido na Figura 12, da qual é característico por conter interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. Este tipo de isoterma exibem um degrau que corresponde à condensação capilar de equilíbrio de transição do N<sub>2</sub> adsorvido para o enchimento dos poros do AB a pressões relativas mais elevadas.



**Gráfico 1** - Isoterma de adsorção e dessorção para amostra AB

A curva de distribuição da área do substrato Antracito Bruto em relação ao tamanho dos poros foi obtida pelo método BJH e está representada no Gráfico 2, sendo evidenciado uma distribuição de poros estreita na região entre 25-50 Å e majoritariamente a concentrada a partir de 50 Å, o que de acordo com a classificação IUPAC contida na Tabela 4 confirma uma maior presença de Mesoporos. A amostra AB apresentou ASE= 12,1 m<sup>2</sup>/g pelo método BET, sendo este a menor área entre os substratos analisados.

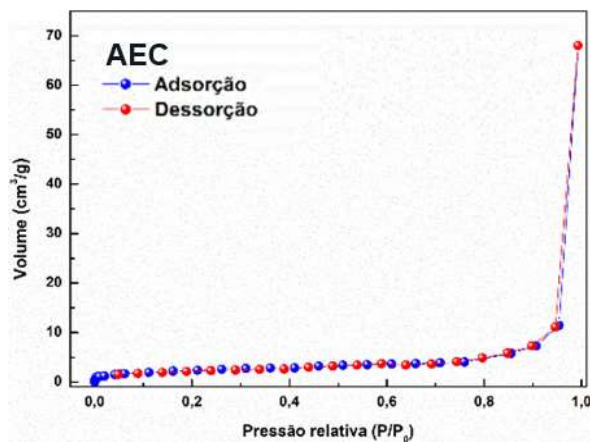


**Gráfico 2** - Distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra AB

### 6.1.2.2 Isotermas de adsorção para Antracito Eletricamente Calcinado

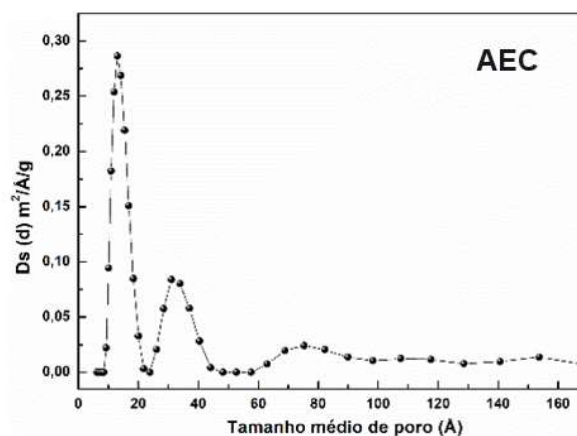
O Gráfico 3 apresenta a isoterma de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N<sub>2</sub> a 77K correspondente ao método QSDFT para a amostra de Antracito Eletricamente Calcinado (AEC). O formato do gráfico também remete ao tipo de isoterma III contido na Figura 12, da qual é característico por conter interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. Assim como apresentado para o AB, esta isoterma exibe um degrau que correspondente à condensação capilar de equilíbrio de transição do N<sub>2</sub> adsorvido nos poros do AEC com pressões relativas mais elevadas e semelhantes ao AB, entretanto para o AEC a inflexão se deu para volumes de adsorção um pouco mais elevado e próximo de 70 cm<sup>3</sup>/g.





**Gráfico 3** - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra AEC

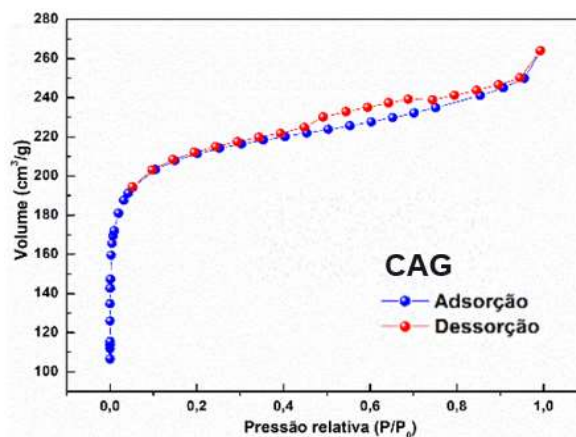
A curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros da amostra de AEC foi obtida a partir do método BJH e, é evidenciada pelo Gráfico 4 revelando uma distribuição de poros estreita na região entre 10-20 Å, seguido por outro pico na região entre 20-40 Å. Entretanto, o percentual de microporos para o AEC foi de apenas 3,2% com ASE= 129 m<sup>2</sup>/g pelo método BET, demonstrando que este substrato apresenta majoritariamente a presença de mesoporos.



**Gráfico 4** - Distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra AEC

### 6.1.2.3 Isoterma de adsorção para Carvão Ativado

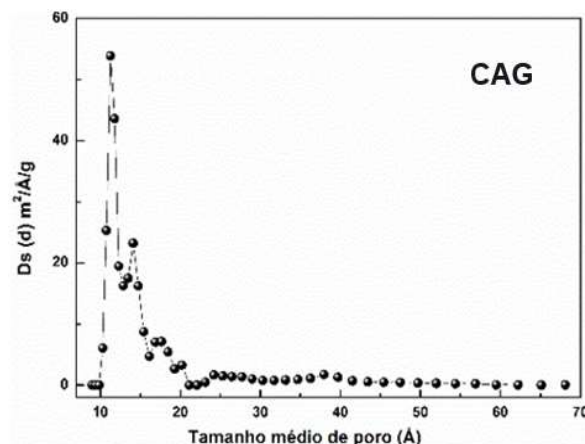
As isotermas de adsorção (em vermelho) e dessorção (em azul) de N<sub>2</sub> a 77K para Carvão ativado granular (CAG) foram obtidas pelo método QSDFT e são apresentadas pelo Gráfico 5.



**Gráfico 5** - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra CAG

A curva isoterma para o CAG assemelha-se ao formato da curva do Tipo I conforme classificação da IUPAC contido na Figura 12. Nesta curva encontrada há um aumento abrupto na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida em baixas pressões relativas indicando por se tratar de um sólido microporoso. O valor de ASE da amostra CAG foi de 950m<sup>2</sup>, valor do qual foi obtido pelo método BET. Este valor encontrado para ASE é coerente para carvões ativados reportados na literatura que podem variar entre 700-1800m<sup>2</sup>/g (MONOCHA, 2002).

Obtida pelo método BJH, a curva de distribuição de área em relação ao tamanho de poros para o CAG é apresentada pelo Gráfico 6. Nesta curva, observa-se majoritariamente a concentração de tamanho de poros entre 10-20 Å, ou seja, cerca de 80% de microporos contido no CAG.



**Gráfico 6** - Distribuição da área em relação ao tamanho de poros da amostra CAG

#### 6.1.2.4 Resumos das propriedades Texturais dos substratos

A Tabela 10 apresenta o resumo das propriedades texturais dos substratos utilizados durante o experimento.

**Tabela 10** - Resumos das propriedades texturais das amostras de AB, AEC e CAG

Amostra	$S_{BET}^a$ ( $m^2/g$ )	$V_{micro}^b$ ( $cc/g$ )	$V_{meso}^c$ ( $cc/g$ )	$V_{total}^d$ ( $cc/g$ )	%micro
<b>AB</b>	12,1	0,0003	0,0248	0,0251	1,2
<b>AEC</b>	129	0,0013	0,0402	0,0415	3,2
<b>CAG</b>	950	0,2890	0,0720	0,361	80,0

<sup>a</sup> ASE obtida pelo método BET; <sup>b</sup> Volume de microporos = volume cumulativo de poros abaixo de 2 nm; método QSDFT; <sup>c</sup> Volume de mesoporos = volume cumulativo de poros entre 2-50 nm; método QSDFT; <sup>d</sup> Volume total a P/P0 = 0,99; e Tamanho médio de poros, obtido a partir do método QSDFT.

Na tabela 10 é evidente que o CAG apresentou resultados de Área superficial específica maiores em relação aos outros dois substratos, ou seja, cerca de 7 vezes superior ao AEC e cerca de 78 vezes superior ao AB. Outra característica superior do CAG é o volume de microporos de 0,2890 cc/g o que representa 80% do volume total de poros deste mesmo substrato. Já o AEC somente 3,2% de microporo seguido do AB com 1,2% de microporo.

## 6.2 Análise de pH

Para cada amostragem de saída das 12 colunas de leito fixo, foi realizado a análise de pH antes do processo de extração para quantificação da concentração de naftaleno.

Considera-se o efeito do pH da solução muito importante, haja vista as espécies a serem adsorvidas podem sofrer ionização do pH prevalecente do meio, o que dificulta o processo de adsorção (CURBELO, 2002)

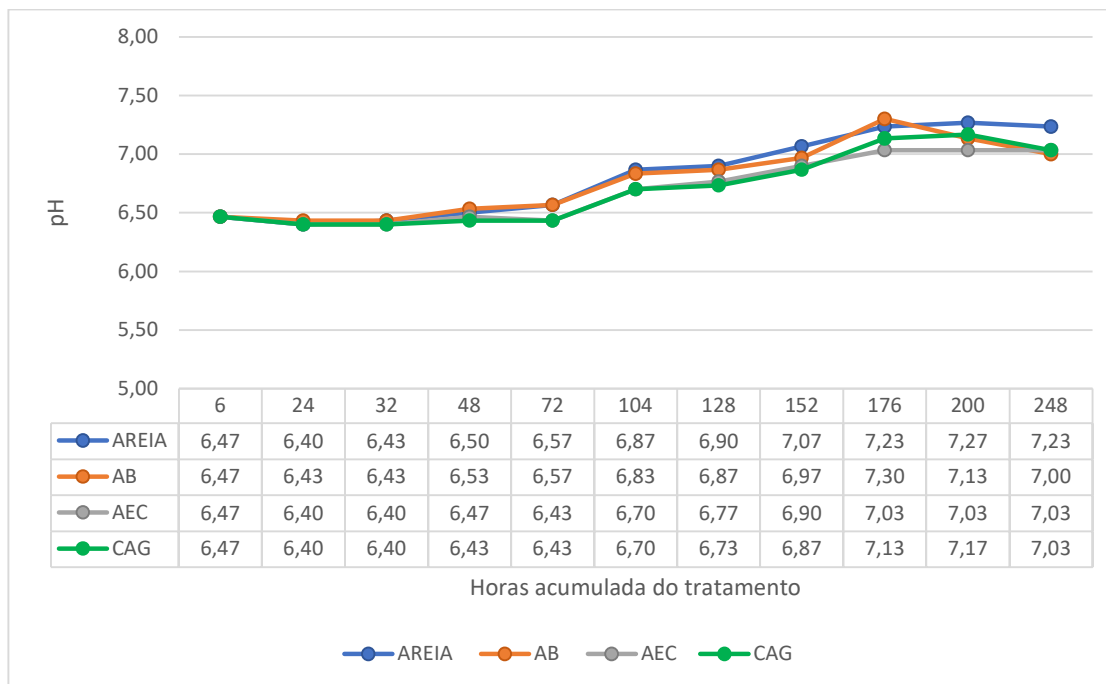
A tabela 11 apresenta os valores de pH para cada amostragem realizada durante todo experimento.

**Tabela 11 - Resultado de pH do efluente tratado**

Substratos	Tempo em horas do experimento											
	6	24	32	48	72	104	128	152	176	200	248	
Areia (1) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,4	6,5	6,6	6,9	6,9	7,1	7,2	7,2	7,2	
Areia (2) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,5	6,5	6,5	6,9	7,0	6,9	7,3	7,2	7,2	
Areia (3) $\mu$ .g/L	6,4	6,4	6,4	6,5	6,6	6,8	6,8	7,2	7,2	7,4	7,3	
AB (1) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,4	6,5	6,5	6,8	6,8	6,9	7,3	7,2	7,2	
AB (2) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,5	6,5	6,6	6,9	6,9	6,9	7,3	7,1	6,9	
AB (3) $\mu$ .g/L	6,4	6,5	6,4	6,6	6,6	6,8	6,9	7,1	7,3	7,1	6,9	
AEC (1) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,4	6,5	6,5	6,8	6,8	6,8	6,9	7,1	7,1	
AEC (2) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,4	6,5	6,4	6,7	6,8	6,9	7,3	7,1	7,1	
AEC (3) $\mu$ .g/L	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,6	6,7	7,0	6,9	6,9	6,9	
CAG (1) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,4	6,5	6,5	6,7	6,8	6,9	7,1	7,2	7,1	
CAG (2) $\mu$ .g/L	6,5	6,4	6,4	6,4	6,4	6,7	6,7	6,8	7,3	7,2	7,0	
CAG (3) $\mu$ .g/L	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,7	6,7	6,9	7,0	7,1	7,0	

As indicações de (1), (2) e (3) são referentes aos respectivos blocos causalizados 1, 2 e 3.

O Gráfico 7 apresenta as médias de pH para cada substrato ao longo do tempo de tratamento do efluente. Neste gráfico é possível observar que a primeira mudança de pH ocorreu com 104 horas de tratamento, passando de 6,5 de pH para próximo do pH de 7,0. O pico de pH ocorreu com 176 horas de tratamento atingindo pH de 7,3 indicando que o experimento atingiu o seu ponto mais básico.



**Gráfico 7 - Resultados de pH por substratos (Média da triplicata)**

### 6.3 Análises das concentrações de hidrocarbonetos

Durante a fase de validação do método de extração e quantificação de naftaleno, observou-se que o tempo elevado entre a coleta e a extração, acima de 12 horas por exemplo, comprometia a extração favorecendo ao aparecimento de emulsão (Figura 34) e, por consequência, a redução nos teores de naftaleno durante a análise cromatográfica. Assim, para evitar a adição de mais um interfereinte nos resultados, como por exemplo o uso de tensoativos para quebrar a emulsão, procedeu-se com a extração em até 04 horas após a coleta, haja visto que neste intervalo de tempo era ausente a presença de emulsão e os resultados não sofriam variações.

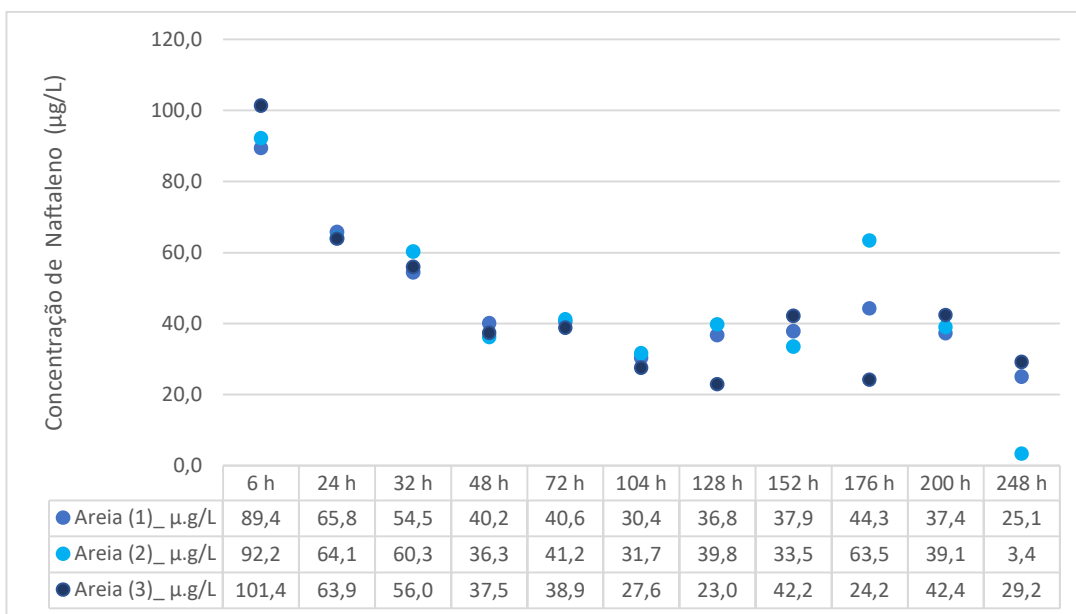
As coletas de amostras foram realizadas com os tempos de tratamento de: 6 , 24, 32, 48, 72, 104, 128, 152, 176, 200 e 248 horas.

**Figura 34** - Emulsão gerada durante extração líquido-líquido



Fonte: Autor

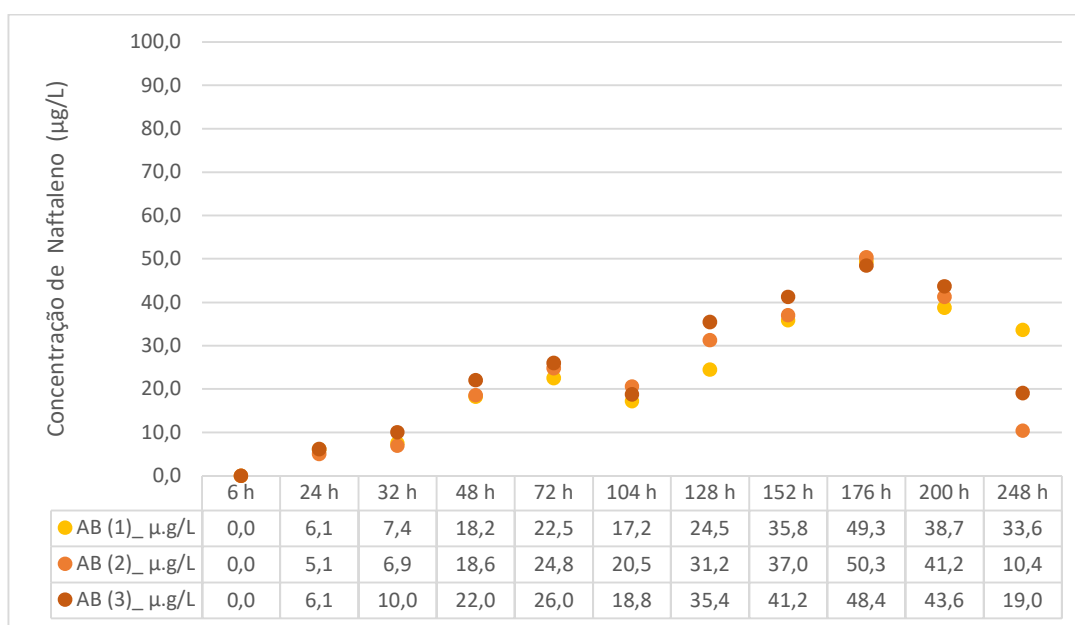
Observa-se no Gráfico 8 que a concentração de naftaleno no conjunto de substrato de Areia apresentaram maiores teores nas 6 primeiras horas, tendo o resultado de concentração média entre os 3 blocos equivalente a 94,3  $\mu\text{g/L}$ , sendo que posteriormente foi encontrados valores decrescentes até estabilização próximo a 40  $\mu\text{g/L}$  com 48 horas de tratamento.



**Gráfico 8** - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo AREIA

A hipótese para esta alta concentração inicial de naftaleno e que posteriormente apresentou resultados decrescentes, é que foi ocasionada pela presença de cristais de naftaleno liberados da superfície das bolas de naftalina, o que imediatamente após o fluxo inicial de água, arrastou os cristais do reservatório antes de serem solubilizados para dentro dos leitos fixos. A partir de 176 horas de tratamento, as concentrações de naftaleno para o substrato AREIA começou a apresentar variações entre os 3 blocos. Já com 248 horas de tratamento, além dos resultados apresentarem redução na concentração do contaminante, o bloco 2 apresentou resultado extremamente baixo de 3,4  $\mu\text{g/L}$ .

No Gráfico 9 verifica-se a concentração de naftaleno ao longo do experimento no conjunto de substrato contendo o Antracito Bruto (AB), do qual é possível observar que com 48 horas de experimento o AB continha concentração média de naftaleno de 19,6  $\mu\text{g/L}$ , atingindo neste momento cerca de 51,6% do valor encontrado para no Leito fixo de AREIA, indicando que a saturação deste substrato estava mais avançada em relação aos substratos de AEC e CAG.

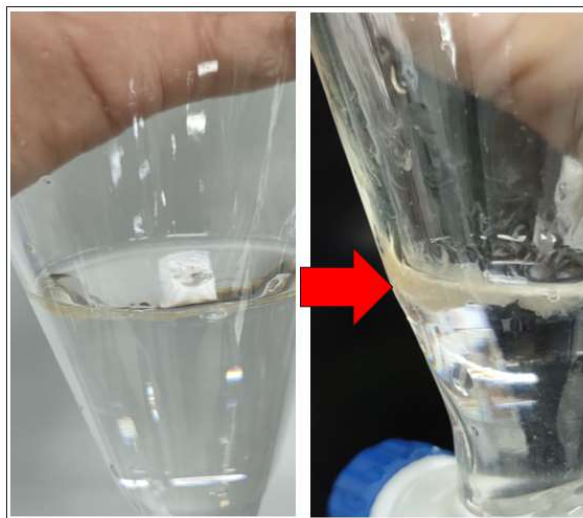


**Gráfico 9** - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo AB

Com 104 horas de tratamento, durante a etapa de extração líquido-líquido de AB, observou-se uma pequena elevação do pH e a presença de biomassa em suspensão (Figura 35), fato este que pode ter contribuído para reduzir a velocidade de saturação

de AB neste período. O aparecimento de biomassa foi crescente ao longo do tratamento e inclusive nos outros substratos.

**Figura 35** - Aparecimento de Biomassa durante extração Líquido-líquido

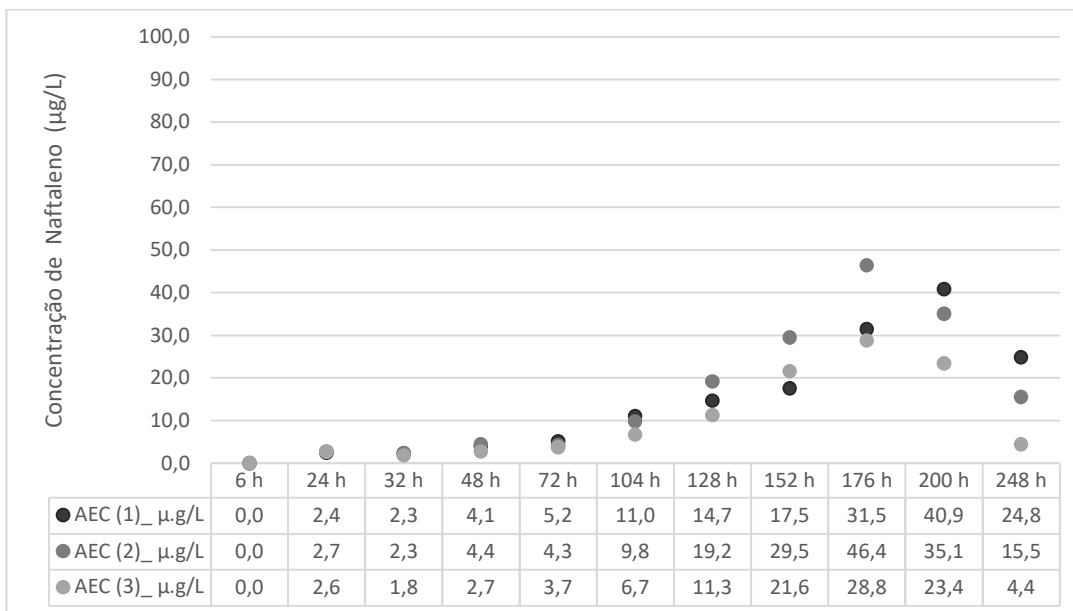


Fonte: Autor

Com 152 horas de tratamento o Leito fixo de AB atingiu a concentração média de naftaleno de  $38 \mu\text{g/L}$ , exatamente a mesma concentração do leito fixo contendo AREIA, indicando assim sua completa saturação. A maior concentração para o substrato de AB ocorreu com 176 horas com teor médio de  $49,4 \mu\text{g/L}$  de naftaleno, seguido da redução do teor com 200 horas para  $41,2 \mu\text{g/L}$ . Após 248 horas de tratamento, o experimento foi interrompido devido a variações elevadas do teor de naftaleno entre os 3 blocos de AB, além da forte presença crescente de biomassa durante a etapa de extração.

A quantificação do teor de naftaleno do Leito fixo contendo Antracito Eletricamente Calcinado (AEC) está presente no Gráfico 10, do qual observa-se uma estabilidade do teor de naftaleno até 72 horas de tratamento, com uma média de concentração de  $4,4 \mu\text{g/L}$  para este intervalo. Portanto, considera-se a partir deste tempo de tratamento de 72 horas o Ponto de Quebra conforme Figura 10 que contempla a Curva de Ruptura em coluna de leito fixo em função da saturação. Assim, para as condições estabelecidas neste experimento, o Tempo útil deste substrato, ou seja, o momento percorrido do ponto de quebra até o ponto de ruptura foi evidenciado entre 72 e 176 horas de tratamento.

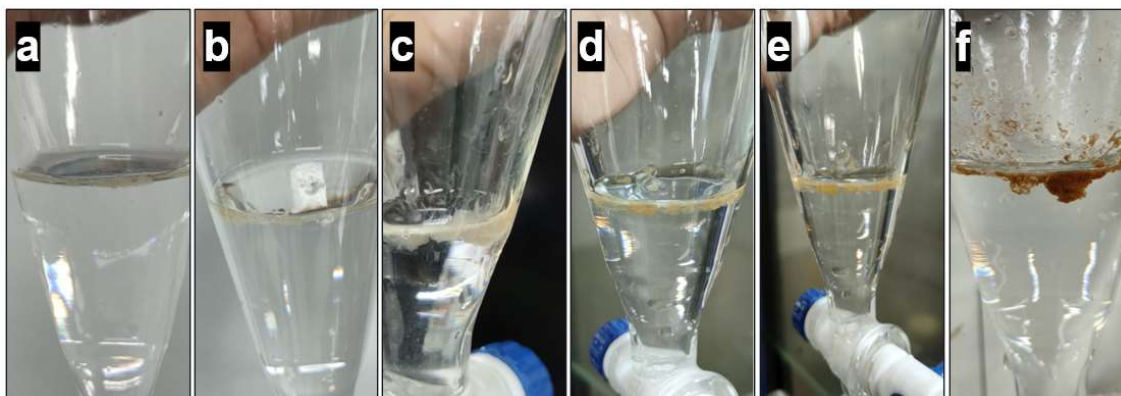




**Gráfico 10** - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo AEC

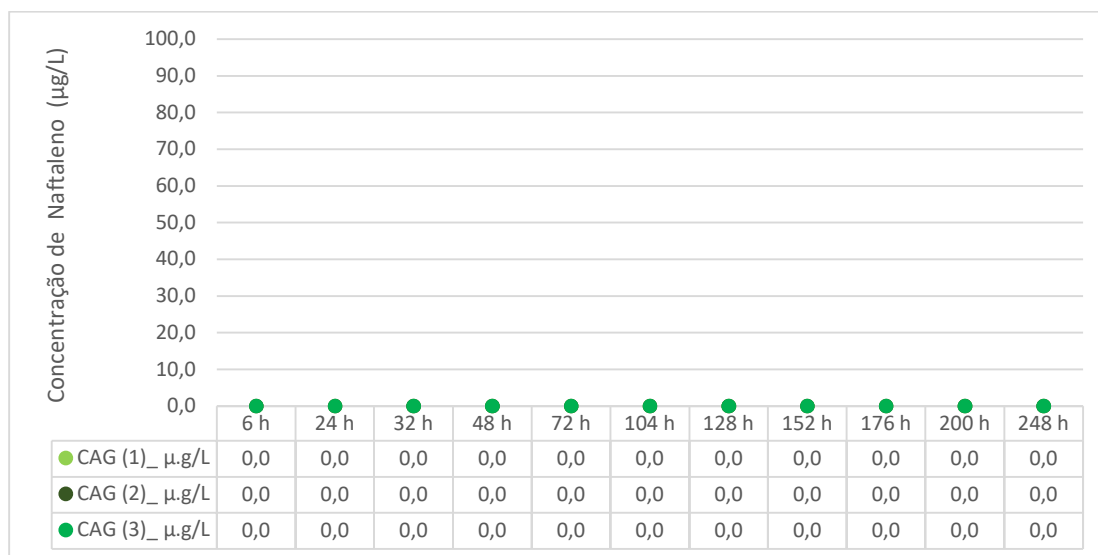
Similarmente ao aparecimento de biomassa nos outros substratos, o AEC apresentou a presença de biomassa também a partir de 104 horas de tratamento, sendo posteriormente acrescido em quantidade e em escurecimento do material orgânico, tendo iniciado com a coloração esbranquiçada e chegando ao fim de 248 horas de tratamento com a coloração marrom (Figura 36). Assim como o AB, o substrato contendo AEC apresentou simultaneamente ao aparecimento de biomassa a pequena elevação de pH.

**Figura 36** - Evolução no aparecimento de Biomassa ao longo do tratamento



Fonte: Autor

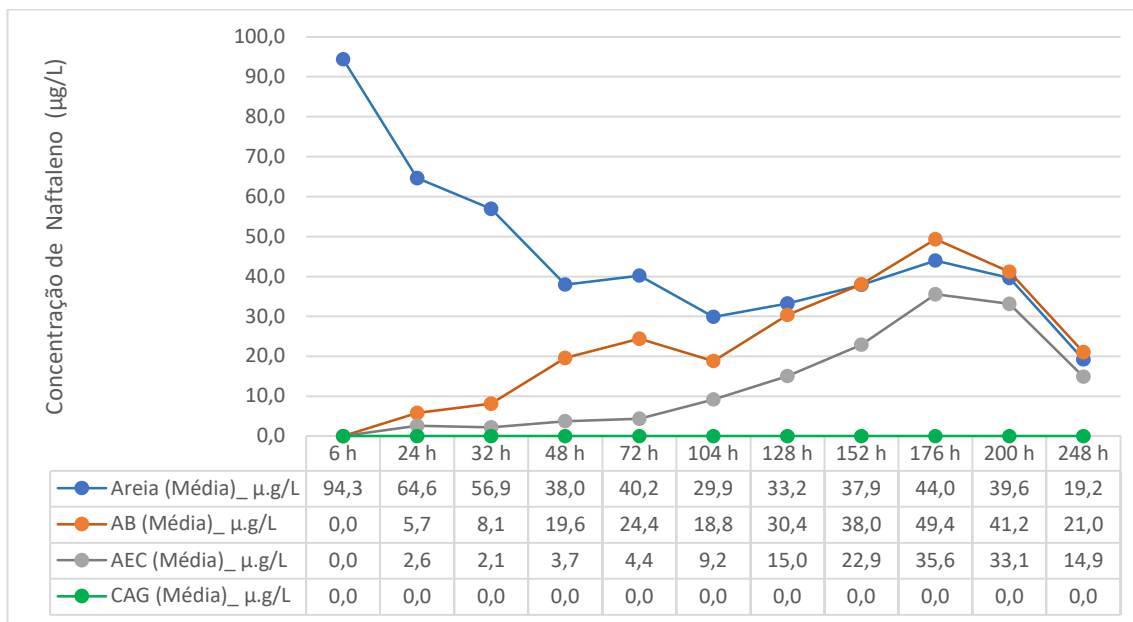
Na Figura 36, as imagens a, b, c, d, e e f referem-se respectivamente aos tempos de tratamento de 104 horas, 128 horas, 152 horas, 176 horas, 200 horas e 248 horas. Durante as 248 horas do experimento, o leito fixo contendo Carvão ativado granular (CAG) teve como característica comum a ausência de picos cromatográficos de naftaleno conforme apresentado no Gráfico 11, independente do valor de pH ou pelo aparecimento de biomassa.



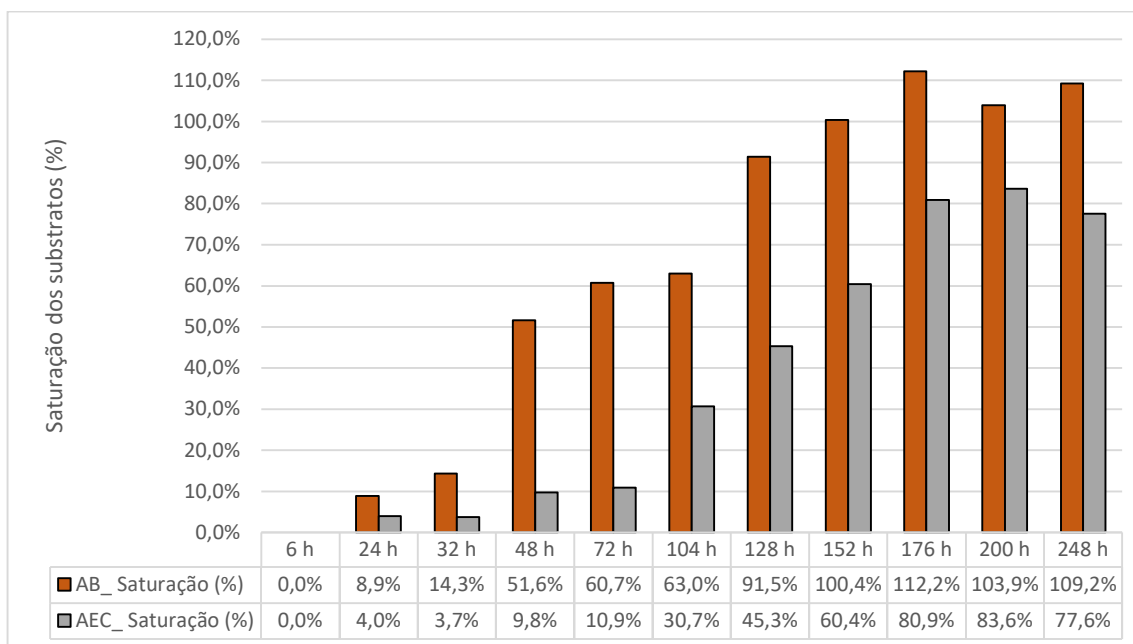
**Gráfico 11** - Concentração de naftaleno nos leitos fixos contendo CAG

A partir das médias de concentração de naftaleno de cada substrato, o Gráfico 12 apresenta em um mesmo gráfico a evolução na concentração de naftaleno ao longo do tempo de tratamento para ambos substratos testados neste experimento. Assim, fica evidente que o substrato testado mais eficiente foi o CAG, seguido do AEC e posteriormente o AB.

O substrato de AB atingiu 50% de saturação com o tempo de 48 horas. É provável que o substrato de AEC tenha atingido 50% de sua saturação entre 128 a 152 horas de tratamento conforme verifica-se no Gráfico 13, já que os níveis de saturação em relação ao leito fixo contendo AREIA, para estes mesmos horários foram respectivamente de 45,3% (concentração média de 15,0 µ.g/L) e 60,4% (concentração média de 22,9%). A concentração máxima do leito fixo de AEC foi com 176 horas de tratamento atingindo cerca de 80,9% de saturação em relação ao substrato Areia. A partir deste momento, os resultados começaram a apresentar variações elevadas além da queda na concentração de naftaleno.



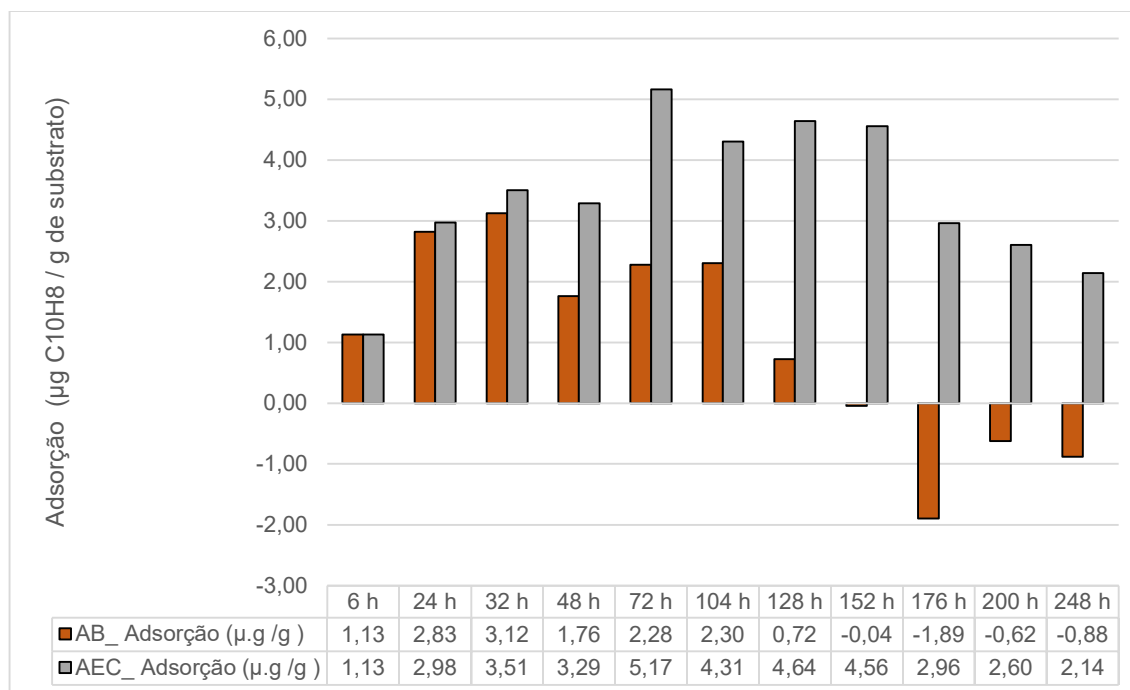
**Gráfico 12** - Evolução média na concentração de naftaleno para AREIA, AB, AEC e CAG.



**Gráfico 13** - Saturação dos substratos de AB e AEC em relação ao Branco (AREIA)

Assumindo uma vazão estável do experimento em 2ml/seg, encontrou-se o volume (L) acumulado de efluente tratado de acordo com os sucessivos tempos de tratamento. A partir desta informação, pode-se estimar a massa ( $\mu\text{g}$ ) de contaminante que cada substrato de AB e AEC adsorveu pela diferença entre os teores de naftaleno ( $\mu\text{g/L}$ )

encontrado entre os substrato com o teor encontrados no Branco (AREIA). Desta forma, pode-se inferir a capacidade que cada substrato apresentou de adsorver o naftaleno ( $\mu\text{g}$ ) por grama de substrato utilizado, conforme Gráfico 14.



**Gráfico 14** - Capacidade de Adsorção de naftaleno por grama de substrato

O Gráfico 14 mostra que o AEC teve sua maior capacidade de adsorção com 72 horas de tratamento com  $5,17 \mu\text{g}$  de  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  por grama de substrato, apresentando posteriormente uma estabilidade em adsorção média de  $4,5 \mu\text{g/g}$  entre 104 e 152 horas de tratamento, seguido por queda na capacidade de adsorção. Já o AB apresentou maior capacidade de adsorção com o tempo de tratamento de 32 horas com  $3,17 \mu\text{g}$  de  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  por grama de substrato, seguido por uma redução de adsorção média de  $2,12 \mu\text{g/g}$  entre 48 e 104 horas de tratamento. A partir de 152 horas de tratamento o AB começou apresentar capacidade de adsorção negativa, ou seja, a concentração de naftaleno encontrada foi maior do que a encontrada no substrato branco (AREIA).

Excluindo os resultados de concentração de naftaleno da coleta realizada com 248 horas de tratamento, sob justificativa pela falta de coerência de resultados entre as amostras triplicatas e das interferências citadas anteriormente, foi aplicado como ferramenta estatística o delineamento de blocos causalizados (DBC) adotando 5% de

significância no teste F para os resultados de concentração de naftaleno para as demais coletas nos diferentes tempos de tratamentos. Assim, utilizou-se do quadro ANOVA do DBC tanto para os tratamentos quanto para os blocos. Considerando apenas os tratamentos, em todas as coletas o  $F_{\text{tabelado}}$  foi inferior ao  $F_{\text{calculado}}$ , permitindo que rejeitássemos a hipótese inicial ( $H_0$ ) de que todos os tratamentos fossem iguais, ou seja, a hipótese alternativa ( $H_a$ ) foi aceita de que pelo menos uma média dos tratamentos é estatisticamente diferentes as demais médias de tratamentos. Já com relação ao DBC para os Blocos, em todas amostragens o  $F_{\text{tabelado}}$  foi superior ao  $F_{\text{calculado}}$  demonstrando que o efeito do bloco não foi significativo. Vale ressaltar que a tabela adotada para o teste F foi com 5% de probabilidade.

Após DBC, foi adotado o cálculo da diferença mínima significativa do Turkey ( $\Delta$ ), com objetivo de comparar contrastes de duas em duas médias de tratamento. Isto posto, com 32 horas de tratamento os leitos fixos de AEC e CAG apresentaram médias iguais, situações da qual não se rejeita  $H_0$ . Outra situação de médias iguais ocorreu com 128 horas de tratamento com os leitos fixos de Areia e AB, ou seja, indicando que o Antracito bruto havia atingido sua saturação, fato que se repetiu com 152, 176 e 200 horas. Os leitos fixos de AB e AEC apresentaram médias iguais com 176 e 200 horas. O gráfico 13 evidencia as médias de concentração de naftaleno por tipo de substrato.

#### 6.4 Análises de Quantificação de Biomassa

Ao final do experimento com o tempo de tratamento de 248 horas, foram obtidos 50 ml de amostra de cada Leito Fixo coletadas a partir das portas inferiores das montagens experimentais. Em laboratório foi realizado a quantificação de biomassa conforme resultados presentes na Tabela 12.

**Tabela 12** - Quantificação de Biomassa

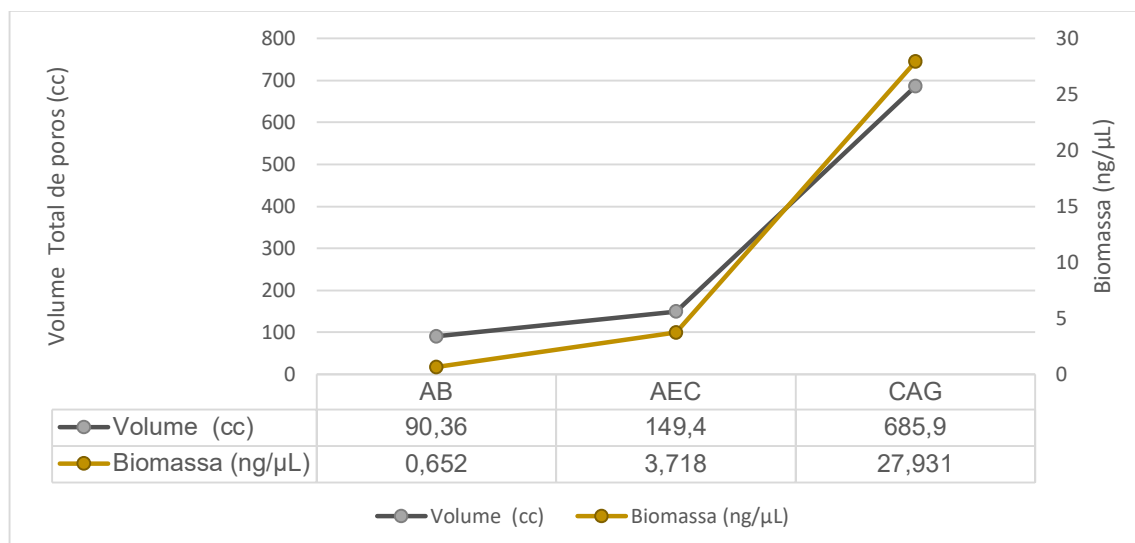
<b>Substratos</b>	<b>Biomassa (ng/<math>\mu</math>L)</b>
AB	0,652
AEC	3,718
CAG	27,931

O Substrato de CAG apresentou resultado de 27,931 ng/ $\mu$ L de biomassa, sendo assim o maior resultado entre todos os substratos. Este valor corresponde a 7,5 vezes maior à quantidade de biomassa do AEC e, 42,8 vezes maior à biomassa do AB.

Já a quantidade de biomassa do substrato de AEC foi de 3,718 ng/ $\mu$ L, o que comparado ao AB, é 5,7 vezes maior.

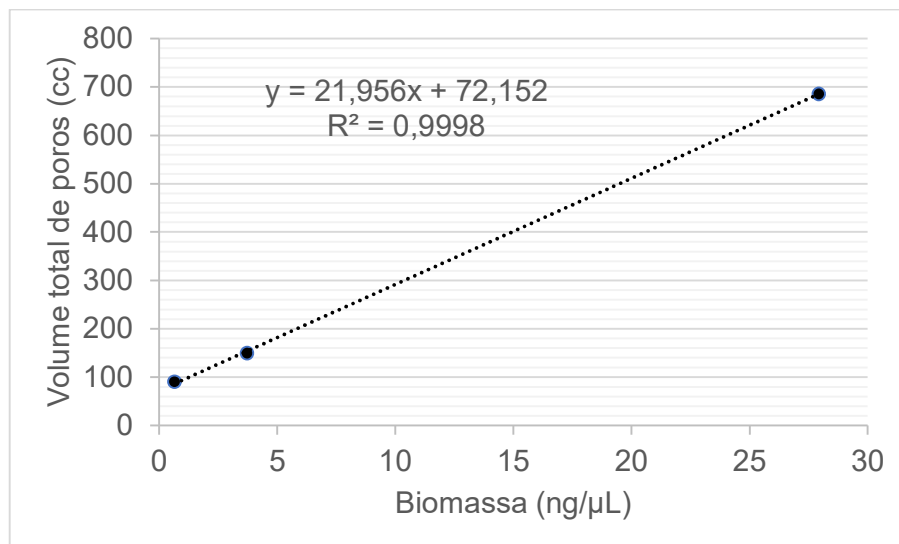
A partir do  $V_{total}^d$  (cc/g) de cada substrato apresentado na Tabela 10 e da quantidade em massa de cada substrato utilizado em cada coluna de leito fixo (Tabela 5), calculou-se o volume total de poros por substratos em cada seção de leito fixo.

No Gráfico 15 é possível observar a relação existente entre da quantidade de biomassa encontrada (Tabela 12) com o volume de poros totais.



**Gráfico 15** - Volume total de poros no leito fixo por quantificação de biomassa

No gráfico 16, observa-se a análise de regressão entre o volume total de poros em centímetro cúbico (cc) de cada substrato pela quantidade de biomassa (ng/ $\mu$ L) encontrada. O R-quadrado de 0,9998 explica o quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada, demonstrando assim uma tendência com base nos 3 dados dos substratos de AB, AEC e CAG.



**Gráfico 16** – Análise de regressão entre o volume total de poros por quantificação de biomassa

A partir das amostras quantificadas de biomassa, foram extraídos os DNA dos substratos de AB, AEC e CAG conforme Figura 37.

**Figura 37** - DNA extraído a partir da biomassa



O prazo dos resultados de identificação de bactérias e o sequenciamento de amplicons da região V3-V4 do gene ribossômico 16S vai ultrapassar a entrega da dissertação e serão posteriormente tratados, sem prejuízo para o trabalho, pois a quantificação de biomassa já foi feita no Take3.

## 7 CONCLUSÃO

A caracterização textural dos antracitos demonstrou que somente o tratamento térmico em fornos elétricos foi suficiente para aumentar cerca de 10 vezes a área superficial específica, passando de 12,1 m<sup>2</sup>/g do substrato de AB para 129 m<sup>2</sup>/g para o AEC, sem a necessidade de uso de produtos químicos comumente usados durante a produção de carvão ativado. Já o CAG, como de conhecimento na literatura, apresentou elevada área superficial específica de 950 m<sup>2</sup>/g, representando cerca de 7,3 vezes maior à área superficial específica do AEC, além do fato de majoritariamente conter a presença de microporos.

Durante a fase inicial do experimento, a hipótese relacionada ao arraste de cristais não solubilizados de naftaleno para o interior das seções de leito fixo, foi observada somente no leito fixo contendo o substrato AREIA. Este substrato, devido à ausência de porosidades do meio, contribuiu para que o fluxo deste adsorvato tenha sido detectado nas primeiras horas de tratamento, sendo posteriormente estabilizados. Entretanto, nos substratos de AB e AEC não se pode afirmar que estes cristais de naftaleno tenha reduzido o tempo útil da coluna de leito fixo, haja vista, não foi presenciado decréscimo do teor de naftaleno nas primeiras horas do tratamento. Já o Leito contendo CAG, não apresentou concentrações de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> durante as 248 horas do experimento, muito provavelmente pela elevada ASE e o percentual de 80% de microporosidades.

Considerando os parâmetros adotados durante o experimento (Concentração de naftaleno no reservatório, vazão de efluente, tempos de tratamento, quantidade de substrato por leito fixo, granulometria dos substratos, etc), a capacidade de adsorção de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> por grama de substrato foi indiscutivelmente melhor no CAG, com total ausência de picos de naftaleno durante os ensaios cromatográficos. Logo em seguida, o segundo melhor substrato foi o AEC, apresentando sua maior capacidade de adsorção de 5,17 µ.g de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> por grama de substrato no tempo de 72 horas, momento este, que representava apenas 10% de saturação deste substrato em relação ao branco (AREIA). O AB apresentou sua melhor capacidade de adsorção com 3,17 µ.g de C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> por grama de substrato no tempo de 32 horas. Ambos substratos AB e o AEC atingiram 50% de saturação respectivamente com os tempos de tratamento de 48 e 136 horas.



Com 104 horas de tratamento, observou-se o aparecimento inicial de biomassa durante as extrações líquido-líquido em laboratório. Este fato se deve ao processo natural de incubação de microrganismos capaz de formar biofilmes suportado sobre os substratos. Coincidentemente à evolução de biomassa, o efluente tratado sofreu leve aumento de pH passando de 6,4 para 7,3. À medida que o volume de biomassa aumentava no interior dos leitos fixos, a partir de 176 horas de tratamento, o teor de naftaleno apresentou queda em ambas colunas de leito fixo, fortalecendo a tese de que os microrganismos utilizaram o naftaleno como fonte de carbono e energia para seu crescimento.

A quantificação de biomassa no final do experimento, a partir da análise de regressão, indicou uma forte relação entre o volume total de poros dos substratos com a quantificação de biomassa encontrada com R-quadrado de 0,9998.

Considerando que o custo do AEC é cerca de 10% do valor do CAG, somado ao fato que a indústria carboquímica pode reprocessar novamente o AEC contaminado com a carga de naftaleno e retorná-lo para os usos tradicionais ou como exercido neste experimento, conclui-se que o uso do AEC como substrato em processo de adsorção é interessante do ponto de vista de sustentabilidade. Entretanto, devido à limitações de seu poder adsorvente frente ao CAG, a empregabilidade do AEC o torna mais interessantes em iniciativas à ocorrências de vazamentos de naftaleno como barreira física ou como pré-tratamentos, à exemplo como estágio anterior aos alagados construídos.

## 8 REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, and 2-Methylnaphthalene**, U.S. Department of Health & Human Services, Chamblee, 2014, Disponível em: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=240&tid=43>. Acesso em março de 2021.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. **Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater**. Journal of Environmental Management, v. 113, p. 170-183, 2012.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. **Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves**. Biochemical Engineering Journal, V.30, p.184-191, 2006.

BOEHM, H. P. **Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment**. Carbon, Vol. 40, p. 145-149, 2002.

BRITO, Gilberto Maia. **Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassa agrícolas aplicados na remoção do herbicida 2,4-D em amostras de água contaminada**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2018.

BRIX, H. **Do macrophytes play a role in treatment wetlands?** Water Science and Technology, v. 35, n. 5, p. 11–17, 1997.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layers**. Journal of American Chemistry Society, v. 2, n. 60, p. 309-319, 1938.

CASTILLA, C. M. **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. Elsevier Carbon, v. 42, p. 83-94, 2004.

CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica: Naftaleno, Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental**, São Paulo, Julho de 2012 atualizado em maio de 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Naftaleno.pdf>. Acesso em Maio 2021.

CRAMPON, M.; BODILIS, J.; PORTET-KOLTALO, F. **Linking initial soil bacterial diversity and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation potential.** Journal of Hazardous Materials, V. 359, p. 500-509, 2018.

CURBELO, Fabíola Dias da Silva. **Estudo da Remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada,** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, dissertação mestrado, março- 2002.

DAVIDSON, M. I.; BRYANT, R.; WILLIAMS, D. J. A. **Characterization of anthracite.** Geological Society London Special Publications, n. 109, p. 213–225, 1996.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. **Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review.** Sustainable Materials and Technologies, v. 9, p. 10–40, 2016.

FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. **In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in ground water: A Review.** Bioresource Technology, v. 99, No. 13, p. 5296-5308, 2008.

FILHO, Jorge Luis Rodrigues Pantoja. **Avaliação da utilização de diferentes materiais suporte na biofiltração de sulfeto de hidrogênio.** Tese (Dissertação mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008.

FOUNTOULAKIS, M. S. et al. **Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and linear alkylbenzene sulfonates from domestic wastewater in pilot constructed wetlands and a gravel filter.** Ecological Engineering, v. 35, n. 12, p. 1702–1709, 2009.

GEANKOPLIS, C.J. **Transport process and separation process principles.** 4th ed. New Jersey, Estados Unidos: Prentice Hall; 2003.

GIRAUD, F.; GUIRAUD, P.; KADRI, M.; BLAKE, G.; STEIMAN, R. **Biodegradation of anthracene and fluoranthene by fungi isolated from an experimental constructed wetland for wastewater treatment.** Water Research, v. 35, n. 17, p. 4126–4136, 2001.

GONÇALVES, Gustavo dos Reis. **Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção.** Tese (Mestrado em Química), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

- GONZÁLEZ, I. V. R.; FAVA, F.; VARALDO, H. M. P. **A review on slurry bioreactors for bioremediation of soils and sediments.** Microbial Cell Factories, Feb. 29, 2008.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. . **Adsorption, surface area and porosity.** 2 Auflage, Academic Press, Bunsen Society for Physical Chemistry, v. 86, Ed. 10, p. 957-957, London, 1982.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of Low-cost adsorbents for dye removal: A review.** Journal of environmental management, v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- HOLM, K. **The Properties of Calcined Anthracite.** Norwegian University of science and technology, Norwegian University of Science and Technology, Master Thesis Materials Chemistry and Energy Technology, Trondheim, 2017.
- JACQUES, R. J. S.; BENTO, F. M.; ANTONIOLLI, Z. I.; CAMARGO, F. A. O. **Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.** Ciência Rural, v. 37, n.4, p. 1192-1201, Santa Maria, 2007.
- JARONIEC, M.; CHOMA, J.; SWIATKOWSKI, A.; RADEKE, K.H., **Application of isotherm equation associated with gamma micropore-size distribution for characterizing activated carbons,** Chem. Eng. Sci. 43, p. 3151–3156, 1988.
- LAMICHHANE, S.; KRISHNA, K. C.; SARUKKALIGE, R. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review.** Chemosphere, v. 148, p. 336-353, 2016.
- KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **Treatment Wetlands.** 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, 1046p, 2009.
- KARGE, H.G., WEITKAMP, J. **Adsorption and Diffusion – Molecular Sieves.** Science and Technology, Springer, Vol. 7, 2008.
- KUMAR, A.; SAHOO, A.; MOHAN, H.; PATRA, H. **Industrial wastewater treatment by Aerobic Inverse Fluidized Bed Biofilm Reactors (AIFBBRs): A review.** Journal of Water Process Engineering, V.23, p. 61-74, 2018.
- KUNJUPALU, Thoppil Jojo. **Effect of particle size distribution on activated carbon adsorption.** Kansas State University, Master Thesis , India, 1983.
- LEWIS, K.A.; TZILIVAKIS, J.; WARNER, D.; GREEN, A. **An international database for pesticide risk assessments and management.** Human and Ecological Risk

Assessment: An International Journal, v. 22(4), p. 1050-1064, 2016. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/1312.htm>. Acesso em Abril de 2021.

LIN, H. S., HUANG, C.Y. **Adsorption of BTEX from Aqueous Solutions by Macroporous Resins**. Journal of Hazardous Materials, Vol. 70, p. 21-37, 1999.

LUZ, Adriana Dervanoski. **Aplicação de coluna de adsorção em Leito Fixo para a remoção de Compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese (Doutorado Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

LYKLEMA J. **Fundamentals of interface and colloid science**, Vol. II. solid-liquid interfaces. New York: Academic Press; 1995.

MANOCHA, S. M. **Porous Carbon**, Sadhana, v. 28, p. 335-348, 2003.

MARIANO, A. P.; ANGELIS, D. DE F.; BONOTTO, D. M. **Biodegradação Em Área Contaminada Com Óleo Diesel M Onitoring of Geochemical Indicators and Biodegradation Evaluation At a Site Contaminated With Diesel Oil**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 12, n. 3, p. 296-304, 2007.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**, Elsevier , 1ª edição, p. 536, 2006. ISBN 97800804444635

MATHEWS, A. **Effect of Adsorbent Particle Layering on Performance of Conventional and Tapered Fixed-Bed Adsorbers**. Journal of Environmental Engineering, p. 1488-1494, 2005.

MATTOS, N. R.; OLIVEIRA, C. R.; CAMARGO, L. G.; SILVA, R. S.; LAVALL, R. L. **Azo dye adsorption on anthracite: a view of thermodynamics, kinetics and cosmotropic effects**. Separation and Purification Technology, 2018

NAKAGAWA, K.; NAMBA, A.; MUKAI, S. R.; TAMON, H.; ARIYADEJWANICH, P.; TANTHAPANICHAKOON, W. **Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes**. Journal Water research. April V.38(7), p. 1791-1798, 2004.

NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. **Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluents and calcined cly as adsorbent**. Journal of Water Process Engineering. V.3, p. 90-97, 2014.

NETO, H. A. S.; GARCIA, H. L.; ARAÚJO, R. G. O.; GARCIA, C. A. B. **Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para pré-concentração de cádmio em amostras de água.** Universidade Federal do Sergipe, Scientia Plena, Vol. 14, Num. 6, 2018.

NEYMARK, A. V.; LIN, Y.; RAVIKOVITCH, P. I.; THOMMES, M. **Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons,** Carbon, v. 47, no. 7, p. 1617–1628, 2009

ONU. **Human Development Report 2016: Human development for everyone.** United Nations Development programme, New York, USA, 2016. Disponível em: [http://hdr.undp.org/sites/default/files/2016\\_human\\_development\\_report.pdf](http://hdr.undp.org/sites/default/files/2016_human_development_report.pdf). Acesso em Março 2021.

PELEKANI, C.; SNOEYINK, V. L. **Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size.** Journal Water research, V. 33 (5), p. 1209-1219, 1999.

PEREIRA, Catarina Luíza Mariani. **Avaliação de turfa em uma barreira reativa permeável para remediação de meios porosos contaminados com naftaleno e TEX.** Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

PERELO, L. W. **Review: In situ and bioremediation of organic pollutants in aquatic sediments.** Journal of Hazardous Materials, v. 177, p. 81-89, 2010.

RAMOS, G. H.; THOMAZ, F. B. **A estiagem no ano hidrológico 2014-2015 no Espírito Santo.** Incaper em Revista, v. 6 e 7, p. 6-25, 2016.

RAD, R. M.; OMIDI, L.; KAKOOEI, H.; GOLBABAIEI, F.; HASSANI, H.; LOO, R. A.; AZAM, K. **Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Activated Carbon: Kinetic and Isotherm Curve Modeling.** International journal of occupational Hygiene. V.6, n.1, p.43-49, 2014.

RÓDENAS, M. A. L.; CASTELLÓ, D. L.; AMORÓS, D. C.; SOLANO, A. L. **Preparation of activated carbons from Spanish anthracite Activation by KOH.** Departamento de Química Inorgânica, Universidade de Alicante, Elsevier Science: Carbon, v. 39, p. 751-759, Espanha, 2000.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** 1º Edição, Editora John Wiley & Sons, EUA, 5 de junho de 1984.

SABIO, E.; GONZÁLEZ, E.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ-GARCIA, C. M.; RAMIRO, A.; GANAN, J. **Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol**. Carbon, V. 42, p. 2285-2293, 2004.

SAEED, T.; KHAN, T. **Constructed wetlands for industrial wastewater treatment: Alternative media, input biodegradation ratio and unstable loading**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, n. 2, 2019.

SECKLER, Sidney Ferreira Filho. **Tratamento de água: Concepção, projeto e operação de estações de tratamento**. 1º Edição, Editora Gen LTC, 18 de agosto de 2017.

SHAHALAM, A. B.; BIOUSS, A.; AYOUB, G. M.; ACRA, A. **Competitive adsorption phenomena adsorption phenomena of petrochemicals — benzene, toluene, and xylene in hexane in fixed-beds of sands**. Water, Air and Soil Pollution, V. 95, p. 221-235, 1997.

SHI, Q.; LI, A.; ZHU, Z.; LIU, B. **Adsorption of naphthalene onto a high-surface-area carbon from waste ion exchange resin**. Journal of Environmental Sciences, v. 25, n. 1, p. 188-194, 2013.

STEFANAKIS, A.; AKRATOS, C. S.; TSIHRINTZIS, V. A. **Vertical Flow Constructed Wetlands Eco-engineering Systems for Wastewater and Sludge Treatment**. Elsevier Science, 1º Edição, 392 paginas, 2014.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodansha Lt., Chemical Engineering monographs, V. 25, Tokyo, 1990.

TONUCCI, Marina Caldeira, **Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: Estudo cinéticos e Termodinâmicos**. Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

TUHULOULA, A.; ALTWAY, A. ; JULIASTUTI, S. R.; SUPRAPTO, S. **Biodegradation of Soils Contaminated with Naphthalene in Petroleum Hydrocarbons Using Bioslurry Reactors**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 175, n. 1, 2018.

VIDAL, C. B.; BARROS, A.; MOURA, C. P.; DE LIMA, A. C. A.; DIAS, F. S.; VASCONCELLOS, L. C. G.; FECHINE, P. B. A.; NASCIMENTO, R. F. **Adsorption of**

**polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 357, n. 2, p. 466–473, 2011.

VYMAZAL, J. **Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience.** Applied Mechanics and Materials, v. 90–93, n. 1, p. 2977–2986, 2011.

VYMAZAL, J. **Constructed wetlands for treatment of industrial wastewaters: A review.** Ecological Engineering, v. 73, p. 724–751, 2014.

WŁODARCZYK-STASIAK, M.; JAMROZ, J. **Specific surface area and porosity of starch extrudates determined from nitrogen adsorption data.** Journal of Food Engineering, v. 93, n. 4, p. 379–385, 2009.

WEB, P. A.; Orr, C. **Analytical methods in fine particle technology,** Micromeritics Instrument corp, USA, 1997.

World Health Organization: **IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**, V. 82, p. 380, 2002. Disponível em: <https://publications.iarc.fr/100>. Acesso em 24 de março de 2021.

YANG, M. **A current global view of environmental and occupation cancers.** Journal of environmental science and health. Part C 29, p. 223-249, 2011.

YUN, J. H.; CHOI, D. K. ; KIM, S. H. **Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed.** AIChE journal, V. 45, p. 751-760, 1999.

YAVAR, N. A.; KESHAVARZI, B.; MOORE, F.; KERSTEN, M.; YAZDI, M.; LAHIJANZADEH, A. R. **Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and surface water from Shadegan wetland – Iran: A focus on source apportionment,** human and ecological risk assessment and Sediment-Water Exchange. Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 148, n. September 2017, p. 1054–1066, 2018.

ZHU, D.; KWON, S.; PIGNATELLO, J. **Adsorption of Single-Ring Organic Compounds to Wood Charcoals Prepared under Different Thermochemical Conditions.** American Chemical Society, V. 39, n. 11, p. 3990-3998, 2005.



## 9 APÊNDICE

### Construção da Curva cromatográfica para identificação de naftaleno

Tabela 13. Resultados cromatográficos da curva cromatográfica de naftaleno em hexano com concentração inicial de 2mg/l

	Tempo Retenção (min.)	Area (pA*s)	Area (%)
Solução de Partida_A1	7,228	825,425	99,0
	7,313	7,763	0,9
Solução de Partida_B1	7,235	819,930	99,0
	7,379	7,690	0,9
<b>Solução de Partida (Média)</b>		<b>830,404</b>	<b>100,0</b>
Solução 1:1_A1	7,213	78,117	99,1
	7,366	0,072	0,9
Solução 1:1_B1	7,214	76,464	99,1
	7,367	0,072	0,9
<b>Solução 1:1 (Média)</b>		<b>77,362</b>	<b>100,0</b>
Solução 1:2_A1	7,216	39,252	100,0
Solução 1:2_B1	7,214	38,227	100,0
<b>Solução 1:2 (Média)</b>	<b>7,215</b>	<b>38,750</b>	<b>100,0</b>
Solução 1:4_A1	7,213	16,089	100,0
Solução 1:4_B1	7,213	17,830	100,0
<b>Solução 1:4 (Média)</b>	<b>7,213</b>	<b>16,950</b>	<b>100,0</b>

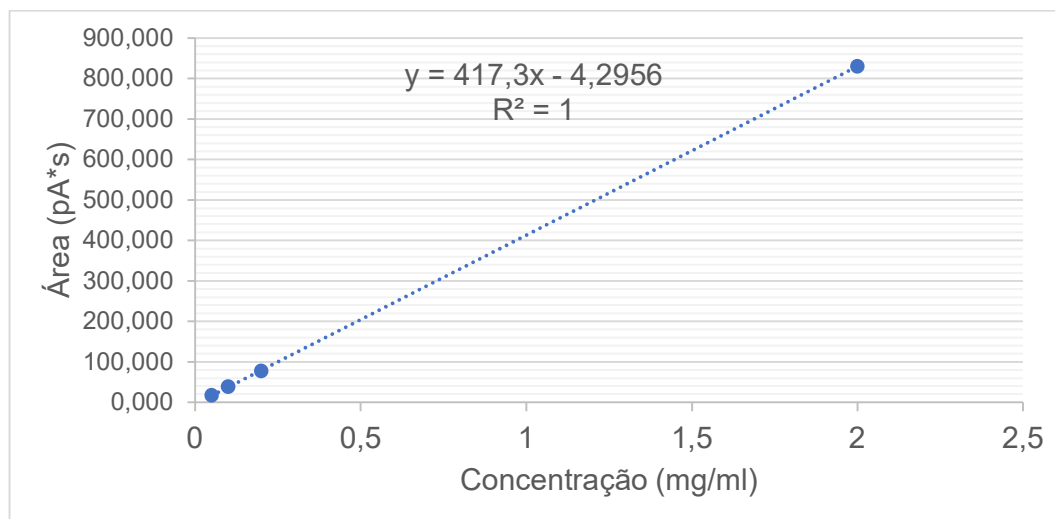


Gráfico 17 - Curva cromatográfica

## Estatísticas: utilizando DBC para resultados de concentração de naftaleno

Tabela 14. DBC com 24 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	8648,3	2882,75	8129,03	4,76
Blocos	2	0,741	0,37	1,04	5,14
resíduo	6,0	2,1	0,35		
TOTAL	11,0	8651,1			

Tabela 15. DBC com 32 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	6544,5	2181,51	633,89	4,76
Blocos	2	3,670	1,84	0,53	5,14
resíduo	6,0	20,6	3,44		
TOTAL	11,0	6568,8			

Tabela 16. DBC com 48 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	2702,0	900,68	322,56	4,76
Blocos	2	1,553	0,78	0,28	5,14
resíduo	6,0	16,8	2,79		
TOTAL	11,0	2720,3			

Tabela 17. DBC com 72 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	3130,1	1043,36	660,14	4,76
Blocos	2	0,562	0,28	0,18	5,14
resíduo	6,0	9,5	1,58		
TOTAL	11,0	3140,1			

Tabela 18. DBC com 104 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	1517,4	505,80	115,98	4,76
Blocos	2	18,904	9,45	2,17	5,14
resíduo	6,0	26,2	4,36		
TOTAL	11,0	1562,5			

Tabela 19. DBC com 128 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	2114,6	704,86	21,31	4,76
Blocos	2	55,403	27,70	0,84	5,14
resíduo	6,0	198,4	33,07		
TOTAL	11,0	2368,4			

Tabela 20. DBC com 128 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	2891,9	963,96	56,10	4,76
Blocos	2	24,282	12,14	0,71	5,14
resíduo	6,0	103,1	17,18		
TOTAL	11,0	3019,2			

Tabela 21. DBC com 176 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	4443,3	1481,09	17,25	4,76
Blocos	2	436,771	218,39	2,54	5,14
resíduo	6,0	515,2	85,86		
TOTAL	11,0	5395,2			

Tabela 22. DBC com 200 horas de tratamento

FV	GL	SQ	QM	Fcal.	Ftab.
tratamentos	3,0	3285,7	1095,22	16,53	4,76
Blocos	2	46,873	23,44	0,35	5,14
resíduo	6,0	397,5	66,25		
TOTAL	11,0	3730,1			

**Estatísticas: utilizando diferença mínima significativa de Turkey**

Tempo de Tratamento (h)	Diferença Mínima significativa de Turkey	Contraste entre duas médias
24	$\Delta = 0,973$	C1= 58,857
		C2= 3,143
		C3= 2,599
32	$\Delta = 3,030$	C1= 48,785
		C2= 5,994
		C3= <b>2,131</b>
48	$\Delta = 2,793$	C1= 18,373
		C2= 15,877
		C3= 3,723
72	$\Delta = 2,053$	C1= 15,823
		C2= 20,047
		C3= 4,370
104	$\Delta = 3,411$	C1= 11,077
		C2= 10,640
		C3= 8,187
128	$\Delta = 9,393$	C1= <b>2,830</b>
		C2= 15,303
		C3= 15,047
152	$\Delta = 6,770$	C1= <b>-0,143</b>
		C2= 15,137
		C3= 22,873
176	$\Delta = 15,135$	C1= <b>-5,383</b>
		C2= <b>13,797</b>
		C3= 35,560
200	$\Delta = 13,285$	C1= <b>-1,553</b>
		C2= <b>11,393</b>
		C3= 29,780

