

UNIVERSIDADE DE PASSO FUNDO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

Área de concentração: Infraestrutura e Meio Ambiente

Dissertação de Mestrado

ADSORÇÃO DE SURFACTANTE ANIÔNICO POR  
CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE COURO

Henrique Baldi Faccenda

Passo Fundo

2019



Henrique Baldi Faccenda

**ADSORÇÃO DE SURFACTANTE ANIÔNICO POR CARVÃO ATIVADO DE  
RESÍDUO DE COURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin.

Passo Fundo, RS  
2020

CIP – Catalogação na Publicação

---

F137a Faccenda, Henrique Baldi  
Adsorção de surfactante aniônico por carvão ativado de  
resíduo de couro / Henrique Baldi Faccenda . – 2020.  
78 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin.  
Dissertação (Mestre em Engenharia) – Universidade de  
Passo Fundo, 2020.

1. Alquilbenzeno Sulfonato Linear. 2. Resíduos  
industriais. 3. Águas residuais - Purificação. I. Piccin, Jeferson  
Steffanello, orientador. II. Título.

CDU: 628.16

---

Catalogação: Bibliotecário Luís Diego Dias de S. da Silva – CRB 10/2241

Henrique Baldi Faccenda

**ADSORÇÃO DE SURFACTANTE ANIÔNICO POR CARVÃO ATIVADO DE  
RESÍDUO DE COURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Data de aprovação: 29 de maio de 2020.

Membros da banca examinadora:

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin  
Orientador

Prof. Dr. Vandrê Barbosa Brião  
Universidade de Passo Fundo - UPF

Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier  
Universidade de Passo Fundo - UPF

Prof. Dr. Bruno Munchen Wenzel  
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Passo Fundo, RS  
2020

*Aos amigos que fiz na ciência,  
e à ciência que fiz entre amigos,  
dedico esta Dissertação.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus

O Grande Engenheiro do Universo, pela saúde e pelas oportunidades.

Aos meus pais, Jocélia e Carlito, e meu irmão Victor

Pelo seu cuidado e apoio incondicional. E por terem me mostrado que a educação é a chave da mudança, e que assim tudo é possível.

Ao meu Professor Orientador Jeferson Steffanello Piccin

Pela compreensão, por apoiar minhas iniciativas, por me guiar quando precisei e pela paciência.

Aos colegas Flávia e Jonatan

Pela caminhada que fizemos juntos no mestrado e pelas iniciativas.

Ao bolsista Gabriel Damini

Pela colaboração na realização deste trabalho

Aos colegas dos Laboratórios UPF

Pela ajuda e amizade, João, Marilda, Guilherme, Thaís, Lucas, Ingridy e Larissa.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação

Pelos conhecimentos e apoio.

Ao LEBIO da UCS, à BBI Filtração e à De Nora do Brasil Ltda

Pela gentileza na concessão de materiais imprescindíveis aos estudos.

À Universidade de Passo Fundo

Pela estrutura, profissionalismo e pela bolsa de auxílio.

*Água em escassez bem na nossa vez  
Assim não resta nem as baratas.  
Injustos fazem leis e o que resta pra vocês?  
Escolher qual veneno te mata” (Emicida)*

## RESUMO

O uso de produtos de higiene pessoal e limpeza é comum em nosso cotidiano. Um dos principais componentes presentes nestes produtos são os surfactantes aniônicos, como o Sulfonato de Alquilbenzeno Linear (LAS), que são persistentes em efluentes domésticos e industriais quando tratados inadequadamente. Pesquisas com tratamento de águas cinzas têm apontado a adsorção como uma alternativa viável, visando seu tratamento para reúso. Tratando-se de adsorção, a produção de carvão ativado pode ser realizada a partir de diversos materiais e processos, e o reúso de resíduos sólidos é uma opção sustentável que pode reduzir impactos ao meio ambiente. Neste sentido, os resíduos sólidos da indústria coureira são uma alternativa para a produção de carvão ativado. Desta forma, este estudo objetiva avaliar o uso de carvão ativado de resíduo de couro como alternativa para o tratamento de efluentes contendo o surfactante aniônico LAS. Para isto, foram realizados ensaios de adsorção em batelada para investigar o efeito do pH, das isotermas e da cinética. O carvão ativado foi testado em relação ao ciclo de vida através da dessorção com solventes e foi avaliada a aplicação do tratamento em efluente real de água cinza de banho. Outro método de auto-regeneração foi avaliado através da eletro-oxidação tridimensional. Sob o pH ótimo de 2,5, as isotermas de equilíbrio se correlacionaram melhor aos modelos de Freundlich e Rendlich-Peterson ( $R^2_{aj} > 0,88$ ), indicando uma possível formação de multicamada, e classificando a isoterma como de alta afinidade. A maior capacidade de adsorção experimental observada foi de  $481,8 \text{ mg g}^{-1}$ . A adsorção mostrou-se um processo endotérmico ( $\Delta H^\circ = +73,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) conduzido pela entropia ( $\Delta S^\circ = +0,46 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e ocorre espontaneamente (Energia Livre de Gibb's negativa). Os estudos cinéticos apontaram melhor correlação com o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2_{aj} > 0,88$ ) e indicaram a ocorrência do fenômeno de difusão intra-partícula, com energia de ativação de  $27,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O uso de solução etanólica (80%) mostrou-se efetiva para a regeneração do adsorvente por 10 ciclos de adsorção/dessorção. O tratamento foi aplicado em efluente real, removendo contaminantes de águas cinzas de banho, em especial surfactantes aniônicos com até 95% de eficiência de remoção, reduzindo turbidez e cor, em 45% e 30% respectivamente. Para os ensaios de adsorção em leito fixo, as melhores condições observadas foram para a menor vazão ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ) em pH ácido (3,5) e para a altura de leito intermediária (4 cm). Os ensaios de adsorção simultânea de regeneração por eletro-oxidação tridimensional, apesar de promissores, não apresentaram diferenças efetivas no aumento do tempo de campanha na adsorção em leito fixo.

Palavras-chave: Aquilbenzeno Sulfonato Linear, tratamento de efluentes, tensoativos, águas cinzas.

## ABSTRACT

The use of personal hygiene and cleaning products is common in our daily lives. One of the main components present in these products are anionic surfactants, such as Linear Alkylbenzene Sulphonate (LAS), which are persistent in domestic and industrial effluents when treated improperly. Researches with grey water treatment have shown adsorption as a viable alternative, aiming at its treatment for reuse. In the case of adsorption, the production of activated carbon can be carried out using various materials and processes, and the reuse of solid waste is a sustainable option that can reduce impacts on the environment. In this sense, solid waste from leather industries is an alternative for the production of activated carbon. This study aims to evaluate the use of leather shave waste activated carbon as an alternative for the treatment of effluents containing the anionic surfactant LAS. For this, batch adsorption tests were carried out to investigate pH, isotherms and kinetics effects. The activated carbon was tested for its life cycle by desorption with solvents and it was also evaluated as a real effluent treatment for bath grey water. Another method of self-regeneration was evaluated using three-dimensional electro-oxidation. Under the optimum pH of 2.5, the equilibrium isotherms correlated better with the Freundlich and Rendlich-Peterson models ( $R^2_{adj} > 0.88$ ), indicating a possible multilayer formation, and classifying the isotherm as having a high affinity. The maximum adsorption capacity observed was  $481,8 \text{ mg g}^{-1}$ . Adsorption was shown to be an endothermic process ( $\Delta H^\circ = + 73.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), entropy driven ( $\Delta S^\circ = + 0.46 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and occurs spontaneously (negative Gibb's Free Energy). The kinetic studies showed a better correlation with the pseudo-second order model ( $R^2_{adj} > 0.88$ ) and indicated the occurrence of the intra-particle diffusion phenomenon, with activation energy of  $27.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The use of ethanol solution (80%) was effective for the regeneration of the adsorbent for 10 cycles of adsorption/desorption. The treatment was applied in real effluent, removing contaminants from bath grey water, especially anionic surfactants with up to 95% removal efficiency, reducing turbidity and colour, by 45% and 30% respectively. For fixed bed adsorption tests, the best conditions observed were for the lowest flow rate ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ) at acid pH (3.5) and for the intermediate bed height (4 cm). The tests of simultaneous adsorption of regeneration by three-dimensional electro-oxidation, although promising, did not present effective differences in increasing the campaign time in fixed bed adsorption.

Key words: Linear Alkylbenzene Sulfonate. Wastewater treatment. Surfactants. Greywater.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação dos grupos químicos hidrofóbicos (cauda) e hidrofílicos (cabeça) dos tensoativos .....	16
Figura 2 - Micela.....	17
Figura 3 - Concentração crítica de micelas .....	17
Figura 4 - Estrutura química do Sulfonato de Alquilbenzeno Linear (LAS) .....	18
Figura 5 - Comportamento de diferentes concentrações de soluto na tensão superficial .....	18
Figura 6 - Fases da adsorção.....	23
Figura 7 - Transferência de massa em leito de adsorção .....	24
Figura 8 – Classificação das isothermas de adsorção .....	26
Figura 9 - Sequência das quatro fases da adsorção de surfactantes iônicos em sólidos hidrofóbicos .....	31
Figura 10 - Isotherma de adsorção de surfactantes iônicos em adsorvente hidrofílico de carga oposta.....	32
Figura 11 - Fluxograma geral do estudo .....	33
Figura 12 - Carvão ativado de resíduo de couro em microscópio eletrônico de varredura amplificado em a) 5.000 e b) 50.000 vezes .....	34
Figura 13 - Fluxograma do ensaio de pH .....	36
Figura 14 - Fluxograma dos ensaios de isothermas de adsorção .....	37
Figura 15 - Fluxograma dos ensaios de cinética de adsorção .....	39
Figura 16 – Aparato experimental do ensaio de zero length column.....	41
Figura 17 - Configuração dos ensaios de leito fixo.....	43
Figura 18 - Carvão ativado de resíduo de couro ampliado por MEV em a) 280, b) 3.000 e c) 120.000 vezes .....	46
Figura 19 – Efeito do pH na adsorção de LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ , $m/V=1,0\text{gL}^{-1}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ; $t=2\text{h}$ ; 100rpm).....	47
Figura 20 – Isothermas de adsorção de LAS por CARC em diferentes temperaturas ( $m/V=0,4\text{gL}^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm).....	48
Figura 21 – Ajuste dos modelos de isothermas as curva de equilíbrio de adsorção de LAS por CARC em a) $15^\circ\text{C}$ , b) $25^\circ\text{C}$ , c) $35^\circ\text{C}$ , d) $45^\circ\text{C}$ ( $m/V=0,4\text{gL}^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm).....	50
Figura 22 - Gráfico de Van't Hoff da adsorção do LAS por CARC ( $m/V=0,4\text{gL}^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm).....	51
Figura 23 - Isotherma de adsorção de LAS em em concentrações iniciais de 50 a 1600 $\text{mg L}^{-1}$ ( $m/V=0,4\text{gL}^{-1}$ ; pH= 2,5; 100rpm).....	52
Figura 24 - Influência da presença de eletrólitos na adsorção de LAS ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ; $m/V=1\text{gL}^{-1}$ ; 12h; $25^\circ\text{C}$ ; pH 2,5; 100rpm).....	53
Figura 25 - Cinéticas de adsorção de LAS por CARC para as temperaturas de $15^\circ\text{C}$ , $25^\circ\text{C}$ , $35^\circ\text{C}$ e $45^\circ\text{C}$ ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ; $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ; pH= 2,5; 100rpm).....	54
Figura 26 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de adsorção de LAS por CARC para as temperaturas de $15^\circ\text{C}$ , $25^\circ\text{C}$ , $35^\circ\text{C}$ e $45^\circ\text{C}$ ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ; $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ; pH= 2,5; 100rpm).....	56
Figura 27 - Gráfico de Weber e Morris dos dados cinéticos de adsorção de LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ; $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ; pH= 2,5; 100rpm).....	57
Figura 28 - Gráfico de Arrhenius dos ensaios cinéticos da adsorção de LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ; $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ; pH= 2,5; 100rpm).....	57

Figura 29 – Concentração relativa de LAS no tempo no ensaio de adsorção em coluna <i>zero length column</i> com CARC ( $Q=50\text{mLh}^{-1}$ ; $m/V=2,0\text{gL}^{-1}$ ; $\text{pH } 2,5$ ; $25^\circ\text{C}$ ) .....	58
Figura 30 - Ensaio de reciclo e reuso do CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ; $\text{pH}=2,5$ ; 100rpm; 30 min; $25^\circ\text{C}$ ; $m/v=1,0\text{gL}^{-1}$ ) em: a) dois ciclos de adsorção de LAS utilizando como eluente $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou etanol 80%; e b) dez ciclos de adsorção de LAS utilizando como eluente etanol 80%.....	59
Figura 31 - Processo de dessorção de LAS de adsorvente hidrofílico de superfície heterogênea .....	60
Figura 32 - Espectro UV-Vis do efluente bruto de água cinza de banho e de seus tratamentos por diferentes dosagens de carvão ativado de resíduo de couro, variando de $0,2$ a $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ( $25^\circ\text{C}$ ; 100rpm).....	61
Figura 33 - Eficiência de redução de contaminantes em efluente de águas cinzas por adsorção de CARC ( $25^\circ\text{C}$ ; 100rpm) .....	62
Figura 34 - Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de surfactantes aniônicos no tratamento de efluente real de água cinza de banho doméstico ( $25^\circ\text{C}$ ; 100rpm).63	
Figura 35 - Variação de cor e turbidez para diferentes dosagens de adsorvente no tratamento de água cinza ( $25^\circ\text{C}$ ; 100 rpm) .....	63
Figura 36 - Efeito da altura do leito sobre a adsorção de LAS por CAG ( $Q=15\text{mLmin}^{-1}$ ; $\text{pH } 6,5$ ) .....	64
Figura 37 - Efeito do pH sobre a adsorção de LAS por CAG ( $Q=5\text{mLmin}^{-1}$ ; $h=4\text{cm}$ ) 65	
Figura 38 - Efeito da vazão na adsorção de LAS por CAG ( $h=4\text{cm}$ ; $\text{pH } 6,5$ ) em termos de a) tempo e b) Volume .....	66
Figura 39 - Comportamento da tensão superficial no decorrer do ensaio de adsorção de LAS por CAG ( $h=8\text{cm}$ ; $Q=5\text{mLmin}^{-1}$ ; $\text{pH } 3,5$ ) .....	68
Figura 40 - Comparação entre ensaio de adsorção (ads) e eletro-oxidação tridimensional (elox3d) em vazão de $15 \text{ mL min}^{-1}$ ( $Q_{15}$ ) e $5 \text{ mL min}^{-1}$ ( $Q_5$ ) .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Anodos passíveis de eletro-oxidação direta.....	22
Tabela 2 - Adsorventes aplicados no tratamento de surfactantes de águas residuais .....	30
Tabela 3 - Características do carvão ativado de resíduo de couro .....	34
Tabela 4 - Modelos de isotermas de adsorção.....	37
Tabela 5 - Modelos de cinética de adsorção .....	40
Tabela 6 - Parâmetros de ensaio de reciclo .....	42
Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios de adsorção por CAG em coluna de leito fixo...	44
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustado as curvas de equilíbrio de adsorção de LAS por CARC ( $m/V=0,4gL^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm) .....	49
Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de LAS por CARC ( $m/V=0,4gL^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm) .....	51
Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos ajustado aos dados experimentais da adsorção do LAS por CARC ( $C_0=100mgL^{-1}$ ; $m/V=0,2gL^{-1}$ ; pH= 2,5; 100rpm) .....	55
Tabela 11 - Variação da varredura espectral UV-VIS de água cinza de banho e seus tratamentos .....	61
Tabela 12 - Parâmetros de adsorção de leito fixo .....	67

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	15
2.1	SURFACTANTES.....	15
2.1.1	<b>Propriedades químicas .....</b>	<b>16</b>
2.1.2	<b>Efeitos no meio ambiente .....</b>	<b>19</b>
2.1.3	<b>Técnicas de tratamento .....</b>	<b>20</b>
2.2	ADSORÇÃO .....	22
2.2.1	<b>Fatores de influência no processo de adsorção.....</b>	<b>24</b>
2.2.2	<b>Carvão ativado obtido a partir de resíduo de couro .....</b>	<b>27</b>
2.2.3	<b>Aplicação da adsorção no tratamento de surfactantes.....</b>	<b>28</b>
3	MATERIAL E MÉTODOS .....	33
3.1	MATERIAL.....	34
3.2	ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE COURO .....	35
3.2.1	<b>Influência do pH na adsorção de LAS por CARC.....</b>	<b>35</b>
3.2.2	<b>Isotermas de adsorção de LAS por CARC .....</b>	<b>36</b>
3.2.3	<b>Cinéticas de adsorção do LAS por CARC .....</b>	<b>39</b>
3.2.4	<b>Dessorção e reúso do adsorvente .....</b>	<b>41</b>
3.2.5	<b>Tratamento de efluente real de água cinza.....</b>	<b>42</b>
3.3	ADSORÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO TRIDIMENSIONAL EM LEITO FIXO .....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1	ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE COURO .....	46
4.1.1	<b>Influência do pH na adsorção de LAS por CARC.....</b>	<b>47</b>
4.1.2	<b>Isotermas de adsorção de LAS por CARC .....</b>	<b>48</b>
4.1.3	<b>Cinéticas de adsorção do LAS por CARC .....</b>	<b>53</b>
4.1.4	<b>Dessorção e reúso do adsorvente .....</b>	<b>58</b>
4.1.5	<b>Tratamento de efluente real de água cinza.....</b>	<b>61</b>
4.2	ADSORÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO TRIDIMENSIONAL EM LEITO FIXO .....	64
5	CONCLUSÃO .....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICE .....	78

## 1 INTRODUÇÃO

Os avanços da ciência e tecnologia foram responsáveis pela introdução de diversos novos produtos, que buscaram melhorar as condições de vida da população. Dentre esses produtos, destacam-se os fármacos, os agroquímicos e os de higiene. Existe o entendimento de que a limpeza e a higiene propiciam ambientes mais saudáveis. Por isso, detergentes e produtos similares se tornaram bens indispensáveis à sociedade contemporânea (REBELLO et al, 2013).

Os principais componentes de produtos de limpeza e higiene pessoal são os surfactantes, também conhecidos como tensoativos. Essas substâncias promovem a remoção de moléculas de óleos e graxas, facilitando a limpeza do meio (KNEPPER; BERNA, 2003). Presentes inclusive no setor industrial, são comuns em fábricas de tecidos, tintas, polímeros, pesticidas, fármacos, mineração, petrolífera e celulose (YING, 2006). É, portanto, essencial que se rastreie os impactos que os efluentes com esses componentes emergentes podem causar ao meio ambiente.

Em ambientes residenciais, os surfactantes são os principais contaminantes de águas cinzas, ou seja, águas provenientes de banhos e atividades de lavagem e limpeza. No Brasil, cerca de 44% da população não desfruta de uma solução adequada de tratamento de esgoto sanitário (SNIS, 2018), o que significa que grande parte dos efluentes contendo surfactantes acabam atingindo recursos hídricos e solos de maneira descontrolada.

Foi constatado um comportamento tóxico de surfactantes no meio ambiente em diversos estudos, além de perturbação ao sistema endócrino de peixes (KUMAR et al, 2014; REBELLO et al, 2013; TRIPATHI et al, 2013; JURADO et al, 2011; BRANDT et al, 2001; BONILLA-PETRICIOLET et al, 2019). Além disso, os processos anaeróbios convencionais de tratamento de esgoto não são eficazes na remoção de alguns micropoluentes, como os surfactantes (PETROVIC et al, 2003).

Por isso, tem-se investigado métodos complementares de tratamento de efluentes como, por exemplo, processos de separação por membranas (BANI-MELHEM; SMITH, 2012), eletro-fenton e biorremediação (PALMER; HATLEY, 2018), e técnicas de adsorção (ANDRÉS GARCÍA, et al, 2018; SCHOUTEN et al, 2007; WU; PENDLETON, 2001; VAKIL et al, 2014; MOSTAFAZADEH et al, 2019).

A adsorção vem sendo estudada como método de remoção de surfactantes presentes em águas, pois é capaz de reter poluentes orgânicos até mesmo em baixas concentrações (RAMPELOTTO, 2014; PATIL; MUNAVALLI, 2016). Nesta operação destaca-se o uso de carvão ativado como adsorvente, por possuir elevada porosidade e área superficial, pode ser originado de resíduos de baixo custo e apresenta forte interação com a parcela hidrofóbica dos surfactantes, promovendo assim a adsorção do material solubilizado em sua superfície (WU; PENDLETON, 2001).

Por outro lado, o resíduo do corte de couro é um rejeito que possui grande potencial quando transformado em carvão ativado, com resultados satisfatórios em remoção de corantes e surfactantes (MANERA et al, 2018; NI-NA et al, 2006; PICCIN et al, 2012). Sua utilização como carvão ativado seria uma solução para agregar valor ao resíduo, promovendo sua reciclagem e aumentando sua vida útil antes da destinação final em aterro sanitário. Além disso, a combinação dos métodos de adsorção com eletrólise, também conhecida como eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D), é capaz de promover a auto-regeneração *in loco* do adsorvente, devido a oxidação dos poluentes adsorvidos, resultando no aumento da vida útil do sistema (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015).

Neste contexto, esta pesquisa tem como objetivo avaliar se a adsorção por carvão ativado de resíduo de couro é capaz de remover surfactantes aniônicos em solução aquosa, estabelecendo os mecanismos de adsorção e a aplicação em sistemas reais. Os objetivos específicos foram:

- a) determinar o pH ideal da adsorção do LAS em carvão ativado de resíduos de couro;
- b) avaliar os mecanismos de adsorção do LAS em carvão ativado de resíduos de couro através da modelagem das isotermas e cinéticas de adsorção em batelada;
- c) avaliar o ciclo de vida do material adsorvente através de ciclos de adsorção e dessorção;
- d) demonstrar a capacidade de aplicação do carvão ativado no tratamento água cinza de efluente real;
- e) propor a aplicação da técnica de eletro-oxidação tridimensional como método de auto-regeneração do leito de adsorção.

Desta forma, esta pesquisa se insere dentro da linha de infraestrutura sustentável do PPGENG, na área de saneamento ambiental, e poderá contribuir com o avanço da ciência e tecnologia na área de tratamento de efluentes e reuso de água, tendo em vista que tem como proposta a remoção de surfactantes aniônicos presentes em água cinzas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SURFACTANTES

Surfactantes são componentes dos produtos de limpeza e higiene pessoal. Também chamados de tensoativos, promovem a diminuição da tensão superficial do meio aquoso, facilitando a remoção de moléculas de óleos e graxos, num fenômeno de emulsificação, que envolve essas moléculas e promove a limpeza do meio (KNEPPER; BERNA, 2003). No setor industrial, são comuns em fábricas de tecidos, tintas, polímeros, pesticidas, fármacos, mineração, petrolífera e celulose (YING, 2006).

Os efluentes domésticos podem ser segregados em águas negras, provenientes de descargas sanitárias, e águas cinzas, provenientes de lavagens e banhos (FIORI et al, 2006; GONÇALVES 2005). Em média, a produção de águas negras contribui em 40% com o volume de esgoto (LINDSTROM, 2018). As demais fontes geradoras de esgoto são geralmente consideradas águas cinzas, e um de seus principais contaminantes emergentes são os surfactantes (KUMAR et al, 2014; BONILLA-PETRIOLET et al, 2019).

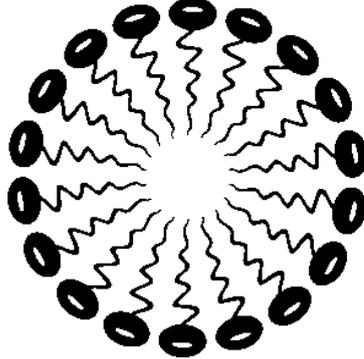
Zhang et al. (1999) confirmaram que a concentração de surfactantes em efluente doméstico era de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. Em outros estudos, Mungray e Kumar (2009) estimaram que concentração média de surfactantes em esgoto doméstico chega a 18 mg L<sup>-1</sup>, enquanto em efluentes industriais, a concentração podia ultrapassar os 300 mg L<sup>-1</sup>.

Uma vez conhecidos os problemas em saneamento básico, pode-se supor que, ainda, grande quantia de surfactantes atinja corpos hídricos sem um tratamento adequado. A legislação vigente regulamenta limites máximos de surfactantes para a água potável, limitado em 0,5 mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2017) e para efluentes em 2,0 mg L<sup>-1</sup> (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

As próximas seções abordam as características químicas e os efeitos ambientais de surfactantes, para que na sequência sejam abordadas as técnicas de tratamento.



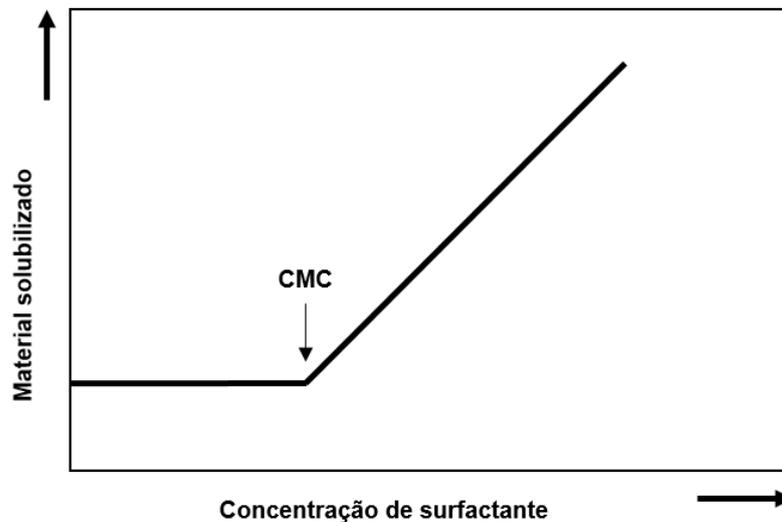
Figura 2 - Micela



Fonte: (GUSLOV; KHOKLOV; GOVORUM, 2018).

Somente a partir de uma determinada concentração em meio líquido que os surfactantes adquirem potencial para emulsionar compostos hidrofóbicos, de modo proporcional à formação de micelas, como ilustra a Figura 3. Esse ponto de concentração é denominado Concentração Micelar Crítica (CMC) (GUHA; JAFFÉ, 1996).

Figura 3 - Concentração crítica de micelas



Fonte: Adaptado de Guha e Jaffé, 1996.

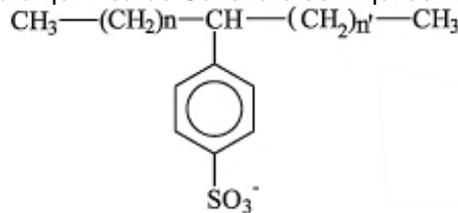
Basicamente, os tensoativos se dividem em três classes, de acordo com sua característica eletroquímica, podendo ser aniônicos, catiônicos e não iônicos. De acordo com Knepper e Berna (2003) os surfactantes aniônicos são mais comumente utilizados e se subdividem de acordo com seu grupo funcional, responsável por se ionizarem em meio aquoso, resultando nas cargas negativas.

Surfactantes possuem diversas aplicações. Nas residências estão presentes principalmente em produtos de limpeza, como detergentes, e produtos de beleza, com

destaque aos tensoativos aniônicos Sulfonato de Alquilbenzeno Linear (LAS) e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) (também conhecido como Lauril Sulfato de Sódio), que são os mais comumente encontrados em produtos de higiene como saponáceos, shampoos e detergentes (REBELLO et al, 2013; ANDRADE et al, 2017).

O LAS é líder de mercado de surfactantes aniônicos no Brasil, com 84% do consumo, seguido pelo SDS, responsável por 9% das participações (BNDES, 2014). A estrutura química do LAS é representada pela Figura 4. Outros surfactantes comerciais de frequente utilização são: Alquil Etoxi Sulfatos (AES), Alquil Sulfatos (AS), Alquilfenol Etoxilados (APE), Alquil Etoxilados (AE) e os Compostos Quaternários de Amônio (QAC).

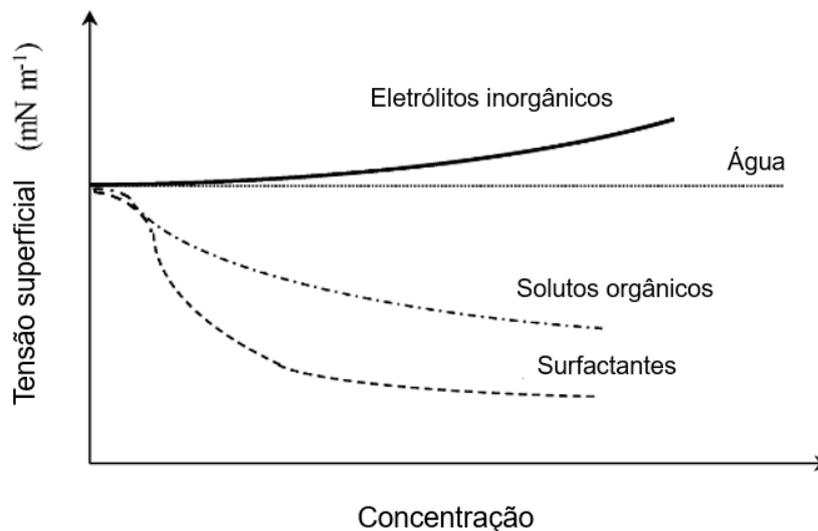
Figura 4 - Estrutura química do Sulfonato de Alquilbenzeno Linear (LAS)



Fonte: (KNEPPER; BERNA, 2003).

Como o próprio nome se refere, os tensoativos são capazes de mudar a tensão superficial do meio líquido, de maneira proporcional a sua concentração, até que atinjam sua CMC (ANGUELOVA; HUQ, 2017). A Figura 5 apresenta o comportamento de tensão superficial para diferentes solutos.

Figura 5 - Comportamento de diferentes concentrações de soluto na tensão superficial



Fonte: (ANGUELOVA; HUQ, 2017).

### 2.1.2 Efeitos no meio ambiente

A potencial toxicidade dos surfactantes tem sido motivo de restrições normativas de seu uso e disposição em diversos países (REBELLO et al, 2013). Estes produtos químicos, juntamente com os pesticidas e fármacos, são classificados como contaminantes emergentes (BONILLA-PETRIOLET et al, 2019; UNESCO, 2015). Essa nomenclatura se dá ao fato de que essas substâncias, por comprovação recente, são responsáveis por efeitos adversos no ecossistema (HOUTMAN, 2010).

Como contaminantes emergentes, são um desafio contemporâneo em termos de tratamento, uma vez que a tecnologia convencional não foi planejada para promover sua remoção ou transformação. Porém, estudos recentes já apontam indícios de riscos ao meio ambiente e à saúde humana relacionados a presença de surfactantes nos recursos hídricos.

Em humanos, são responsáveis principalmente pela perturbação de sistemas endócrinos (BONILLA-PETRIOLET et al, 2019). Além disso, podem ser fatais se consumidos em quantidades maiores que 150 gramas e o contato em soluções superiores a 20% causam irritações na epiderme. A exposição repetitiva pode causar dermatites e problemas respiratórios graves (KUMAR et al, 2014).

Seus efeitos toxicológicos no ambiente são proporcionais ao tempo de exposição e a concentração em meio líquido. Exposições de até 15 mg L<sup>-1</sup> de SDS induzidas experimentalmente em peixes da espécie *Sparus aurata L.* resultaram na significativa inibição de sua fertilidade, além de modificações morfológicas em seus rins e baço (KUMAR et al, 2014). Outro experimento com peixes da família *Scophthalmus maximus L.* resultou na mortalidade de 50% da população em quatro horas de exposição a 10 mg L<sup>-1</sup> de SDS (KUMAR et al, 2014).

Surfactantes podem apresentar propriedades bactericidas (REBELLO et al, 2013). O SDS apresentou efeitos tóxicos em bactérias gram-negativas, alterando o funcionamento do citoplasma e das organelas como mitocôndrias, peroxissomas, núcleo e membrana plasmática (KUMAR et al, 2014).

O LAS apresentou forte inibição da atividade de bactérias nitrificantes, o que compromete processos de mineralização da amônia e o ciclo do nitrogênio (BRANDT

et al, 2001). Ainda, Jurado et al (2011) afirmam que surfactantes são bioacumuláveis em alguns organismos, como constataram para alguns crustáceos e peixes.

Surfactantes aniônicos também apresentam toxicidade comprovada em plantas, afetando a produtividade e o desenvolvimento de espécies como tomate, feijão, batata, girassol e aveia (TRIPATHI et al, 2013). Esses efeitos foram observados a partir da concentração de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

A presença de fosfatos em alguns detergentes contribui para o fenômeno de eutrofização de corpos hídricos (KNEPPER; BERNA, 2003). Além disso, a formação de espuma superficial pode dificultar as trocas gasosas de oxigênio dos rios, reduzindo sua capacidade de autodepuração. Isso se agrava ao somar a inibição de atividades microbiológicas (KUMAR et al, 2014).

O controle de surfactantes para a destinação em reúso se limita a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de acordo com o SINDUSCON-SP (2005). Porém, o Ministério da Saúde também se refere ao mesmo limite deste componente, mas para o uso potável, o que leva a questionar as restrições recomendadas de reúso (BRASIL, 2017). Ainda, a legislação estadual do Rio Grande do Sul limita as emissões industriais em  $2,0 \text{ mg MBAS L}^{-1}$  (RIO GRANDE DO SUL, 2017)

Um dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável, da Agenda 2030 (ONU, 2015), firma diretamente compromissos com a questão do saneamento, estabelecendo a meta da universalização do saneamento adequado, com o intuito de reduzir a poluição, cortando pela metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando a sua reutilização segura com o desenvolvimento de novas tecnologias. Sendo assim, faz-se interessante a pesquisa e o desenvolvimento de alternativas aplicáveis, que possam complementar ou substituir parcialmente o sistema convencional de esgotamento sanitário.

### **2.1.3 Técnicas de tratamento**

Grande parte dos surfactantes de uso contemporâneo são suscetíveis a biodegradação, incluindo o LAS e o SDS (MUNGRAY; KUMAR, 2009; GIBSON et al, 2016). Esse é um dos motivos do amplo uso desses compostos. A premissa de serem biodegradáveis alavancou sua produção, que substituiu seus antecessores que eram persistentes no meio ambiente (MUNGRAY; KUMAR, 2009).

Entretanto, as técnicas convencionais de tratamento de efluentes não foram projetadas para tratar com especificidade os surfactantes, mesmo que biodegradáveis. Por exemplo, o LAS tende a ser persistente em meio anaeróbio, que é o método de tratamento individual mais adotado em residências onde não há redes coletoras, e em pequenas e médias indústrias (MUNGRAY; KUMAR, 2009). Além disso, surfactantes são capazes de inibir digestão anaeróbia de amidos e carboidratos em reatores industriais (REBELLO et al, 2013).

O tratamento por lodos ativados é altamente indicado para tratamento de surfactantes, pois provém oxigênio ao sistema para permitir a biodegradação desses compostos. Outros sistemas como UASB e lagoas de estabilização são menos indicados (REBELLO et al, 2013). Estudos apresentam a elevada concentração de tensoativos em lodos de estações de tratamento de esgoto convencionais (BAUTISTATOLED0 et al., 2014).

Um lodo contaminado com surfactantes pode apresentar problemas em sua disposição final em solos, devido a toxicidade ao contato com as plantas (TRIPATHI et al, 2013). Ainda, deve-se considerar as atividades de lavagem de ambientes externos, que geralmente encaminham o efluente líquido diretamente à rede de drenagem pluvial, com elevadas cargas de detergentes e saponáceos, que atingem os recursos hídricos afetando o ecossistema (KUMAR et al, 2014).

Diversos estudos têm sido feitos propondo alternativas de tratamento de surfactantes. As propriedades operacionais, baixo custo e eficiência dos processos de adsorção vêm demonstrando vantagens inclusive no tratamento de surfactantes. Suas características polares, tamanho de partícula, afinidade eletrônica e química são chave para que a adsorção ocorra em diferentes materiais, como carvão ativado e resinas (MI-NA et al, 2006; MOSTAFAZADEH e al, 2019; SCHOUTEN et al, 2007; SHOUTEN et al, 2009; TAFFAREL; RUBIO, 2010)

Ainda, a adsorção pode ter sua aplicação adaptada, sendo possível sua combinação com outras tecnologias de tratamento, como processos eletrolíticos. Enquanto a eletrocoagulação permite agregar partículas coloidais, facilitando sua remoção por decantação ou flotação, a eletro-oxidação promove a produção de íons hidroxila que são responsáveis por mineralizar matéria orgânica (MOLLAH et al, 2001).

A diferenciação entre as duas técnicas eletrolíticas se dá no eletrodo utilizado, que pode ser dissociável, aglomerando partículas de cargas opostas, ou indissociável, que gera radicais oxidrila ( $\bullet\text{OH}$ ) na superfície do material pela hidrólise das moléculas de água, oxidando a matéria orgânica dissolvida (CHEN, 2003). Os principais materiais utilizados como eletrodos em processos de eletro-oxidação são expressos pela Tabela 1.

Tabela 1 - Anodos passíveis de eletro-oxidação direta

<b>Anodo</b>	<b>Potencial de oxidação</b>
RuO <sub>2</sub>	1,5
IrO <sub>2</sub>	1,5
Pt	1,6
SnO <sub>2</sub>	1,9
PbO <sub>2</sub>	1,9
DDB	2,3

Fonte: (PANIZZA et al, 2005).

Esse fundamento levou a estudos como o de Andres-Garcia (2018) que montou um reator híbrido de adsorção e eletro-oxidação para tratamento de águas cinzas. A premissa do trabalho foi a auto-regeneração do carvão ativado concomitantemente com a adsorção, aplicando uma corrente elétrica por eletrodos Diamante Dopado de Boro (DDB) entre o leito de adsorção.

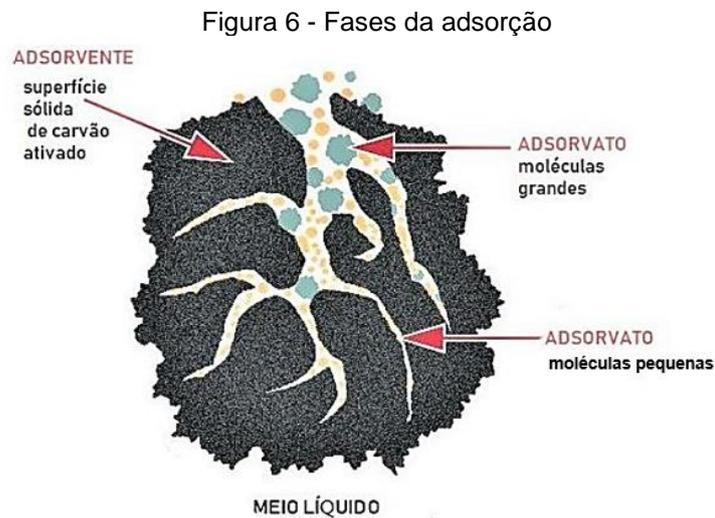
A eletro-oxidação foi empregada no tratamento de efluentes contendo surfactantes oriundos de lavagem de carros por Panizza et al (2005). Neste estudo foi comparado o uso de dois ânodos distintos, um com camada de Diamante Dopado de Boro (BDD) e outro com camada de Rutênio com Dióxido de Estanho (Ru-SnO<sub>2</sub>). Obteve-se alta mineralização de LAS com o material BDD, enquanto outro material apenas permitiu uma remoção aceitável de surfactantes com a adição de cloreto de sódio.

## 2.2 ADSORÇÃO

O fenômeno de adsorção pode ser aplicado para transferir massas de poluentes do meio aquoso ou gasoso, para o meio sólido (COONEY, 1998). Essa

operação tem o objetivo de purificar volumes consideráveis de efluentes industriais, viabilizando sua emissão mais segura para a atmosfera ou para um receptor hídrico, neste caso visando inclusive o potencial reúso do efluente. Quanto ao resíduo sólido do processo, é um resultante de volume reduzido e concentrado de contaminantes, passível de destinação final em aterro, ou de recuperação por métodos avançados.

A adsorção envolve um adsorvente sólido, e um adsorbato fluido, que compreende um solvente e um ou mais compostos a serem adsorvidos. Ocorre um fenômeno de transferência desses compostos para o adsorvente devido a uma atração de forças em sua superfície, até que ocorra um equilíbrio (PICCIN et al, 2017). A Figura 6 ilustra as fases citadas anteriormente em um processo de adsorção.

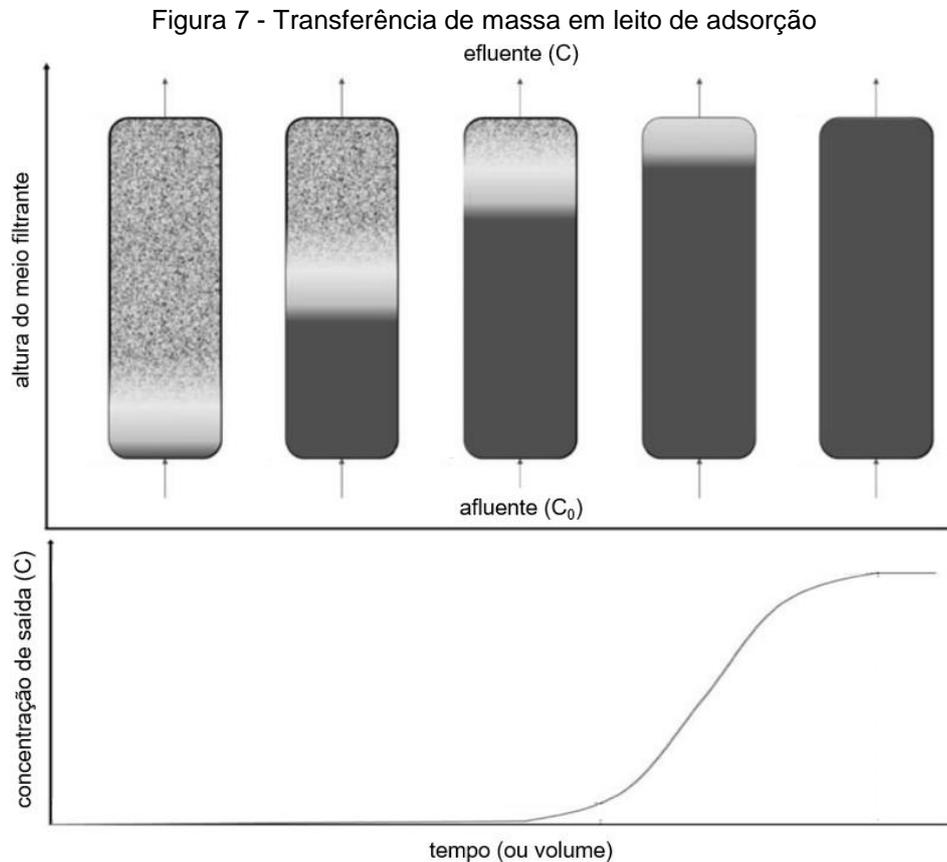


Fonte: (PIZUTTI, 2018).

Quando a adsorção é efetiva, a concentração de saída de adsorbato ( $C_e$ ) é praticamente zero. Com o passar do tempo, devido à saturação progressiva das partículas, o efluente passa, gradativamente, a ser mais concentrado, até igualar a concentração de entrada ( $C_0$ ). Esse momento é reconhecido como equilíbrio estequiométrico (COONEY, 1998; PICCIN et al, 2017). A Figura 7 ilustra um leito fixo de adsorção sendo gradativamente saturado por efluente e o comportamento gráfico da concentração de saída pelo tempo (ou volume inserido no sistema).

Com base nisso, é possível estimar a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) que é um parâmetro fundamental dos projetos de dimensionamento de sistemas de adsorção. Os projetos de adsorção podem prever uma alimentação por batelada ou contínua e

a opção deve levar em conta as condições de produção de efluentes, a capacidade de adsorção, o ponto de ruptura e a vida útil desejada do sistema (PIZUTTI, 2018).



Fonte: Adaptado de (PICCIN et al, 2017).

### 2.2.1 Fatores de influência no processo de adsorção

A natureza da adsorção pode ser química ou física. A primeira é mais comum no estudo de gases, ocorrendo em altas temperaturas e geralmente sendo ligações irreversível espontaneamente, pois ocorrem ligações covalentes entre o adsorbato e o adsorvente. Ainda assim, são reversíveis em situações de deslocamento do equilíbrio químico, como em alterações de pH (COONEY, 1998).

A adsorção física compreende ligações relativamente mais fracas e espontaneamente reversíveis, sendo a mais usual em estudos com efluentes (COONEY, 1998). Os mecanismos de adsorção física são relacionados a forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e dipolo-dipolo (PICCIN et al, 2017). Os fatores que a afetam são o pH da solução, a temperatura, o

tipo de solvente, a natureza do soluto, a área superficial do adsorvente e a estruturação de seus poros (COONEY, 1998).

O pH da solução altera a disposição das cargas eletrônicas do adsorbato, influenciando em sua ionização na superfície do adsorvente. Além disso, o ponto de carga zero (PCZ) é característico de cada adsorvente e representa o pH em que a adsorção favorece ânions ou cátions. Uma vez determinado o PCZ do adsorvente, pode ser determinar o pH ideal que favoreça a melhor condição de adsorção do processo (YAGUB et al, 2014).

A temperatura pode alterar a velocidade de adsorção. Com o aumento de temperatura há uma maior difusão do adsorbato devido ao aumento da energia cinética do processo. Pode-se também ocorrer o aumento por dilatação dos poros do adsorvente, permitindo que partículas maiores ocupem os sítios de adsorção. A adsorção é endotérmica quando favorecida pelo aumento da temperatura, e exotérmica no caso oposto (AÇIKYILDIZ et al, 2015).

A capacidade de regeneração do adsorvente é essencial para avaliar o ciclo de vida do material, determinando a viabilidade do processo. Alterações dos fatores como o pH, temperatura ou adição de soluções químicas podem resultar na dessorção do adsorbato dos sítios ativos, recuperando a capacidade de adsorção do material, contribuindo para sua reutilização, aumentando seu ciclo de vida, e possibilitando também uma recuperação do adsorbato (BONILLA-PETRIOLET et al, 2017).

A natureza do adsorvente também é primordial para o processo. Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior exposição de sua superfície às moléculas de adsorbato, favorecendo as remoções. Esta característica está diretamente relacionada a sua porosidade. A composição dos grupos funcionais do adsorvente determina os tipos de moléculas que terão afinidade (BONILLA-PETRIOLET et al, 2019).

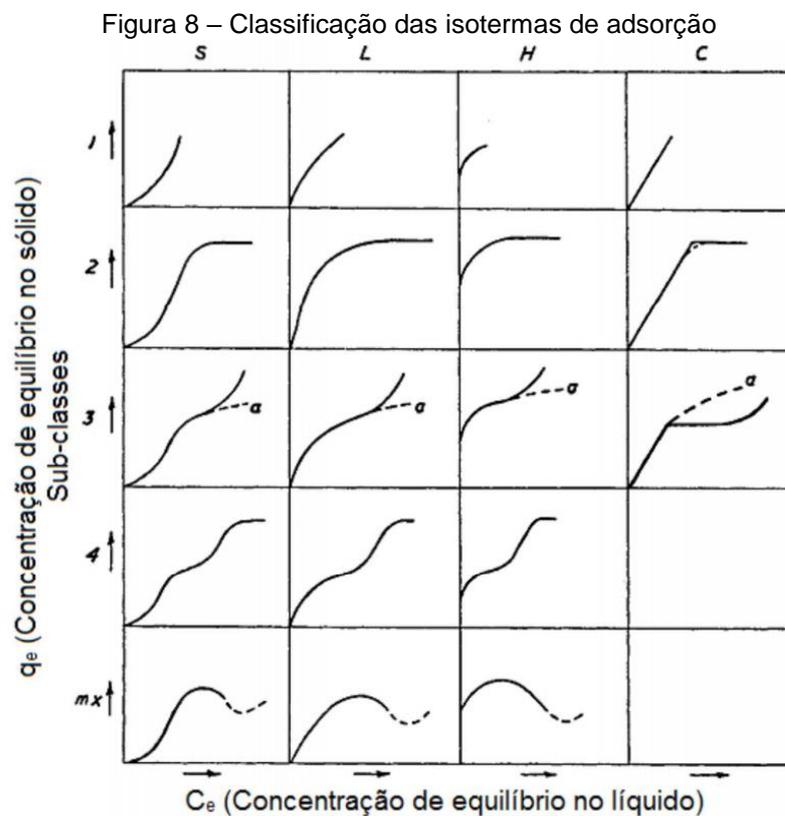
Para altas quantidades de adsorbato em relação ao adsorvente, a remoção tende a ser baixa, mas a capacidade de adsorção por grama de adsorvente é elevada. O inverso também é observado, onde baixas concentrações de contaminantes levam a altas eficiências de remoção, mas reduzidas capacidades do adsorvente (YAGUB et al., 2014).

A presença de eletrólitos no adsorbato, como o sal (NaCl), além de alterar as características de tensão superficial do meio líquido, mudam a força das interações

eletrostáticas com o adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017). Quando a adsorção é resultante desse fenômeno eletrostático, a introdução de eletrólitos pode causar efeitos repulsivos ou atrativos, aumentando ou reduzindo a capacidade de adsorção do processo (ZHANG et al, 2017; YEKEEN et al, 2016).

Os diferentes comportamentos de adsorção em meio líquido foram compilados por Giles et al (1960), que elaborou uma classificação baseada em isotermas, onde o eixo vertical representa a concentração de adsorbato em equilíbrio no sólido, ou capacidade de adsorção ( $q_e$ ), e o eixo horizontal a concentração de equilíbrio do efluente líquido ( $C_e$ ). A Figura 8 apresenta as isotermas de Giles.

De acordo com Giles et al (1960), as classes de adsorção se dividem em quatro, sendo a classe S referente à tendência do formato sigmoidal da curva, a classe L referente à similaridade junto aos modelos propostos por Langmuir e a classe H representando adsorção de alta afinidade, podendo representar adsorção química e iniciando com altas capacidades de adsorção desde o eixo de origem. Por fim a classe C indica a curva em proporções lineares (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2019).



Fonte: (GILES, 1960).

A partir dos padrões observados de isotermas de adsorção, são aplicados modelos matemáticos para descrever e prever comportamentos de processos de adsorção. Os mais popularmente adotados são os modelos de Freundlich, Langmuir e Rendlich-Peterson (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2019). Os modelos estimam a capacidade de adsorção no equilíbrio e a constante de adsorção, que representa a afinidade do adsorvente com o adsorbato. Essas constantes embasam a determinação da espontaneidade da reação, sua entropia e entalpia, bem como a força das interações intermoleculares (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017).

De acordo com o comportamento observado nos ensaios de cinética de adsorção, os dados também podem ser modelados, em geral pelo modelo de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. As constantes cinéticas podem auxiliar na definição da energia de ativação do processo de adsorção (INGLEZAKIS & ZORPAS, 2012).

### **2.2.2 Carvão ativado obtido a partir de resíduo de couro**

Um carvão ativado é produzido a partir de qualquer material orgânico, como biomassas vegetais, e recentemente há o apelo ecológico para aproveitamento de rejeitos, buscando uma nova finalidade para resíduos que seriam rejeitados, como pneus usados. Comercialmente, sua produção origina, na maior parte, de carvão vegetal ativado quimicamente pelo contato com hidróxido de potássio (STAVROPOULOS; ZABANIOUTOU, 2009). O carvão ativado é considerado o adsorvente universal para líquidos, embora outras alternativas estejam sendo estudadas, como alumina, zeolita, grafeno, materiais magnéticos e alguns argilominerais (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017).

O uso do carvão ativado se deve a sua ampla capacidade de adsorção de diferentes substâncias, incluindo metais tóxicos, corantes e matéria orgânica (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017). Além disso, o carvão ativado geralmente possui elevada porosidade e área superficial, permitindo a interação com a parcela hidrofóbica de surfactantes e promovendo a adsorção do material solubilizado em sua superfície (WU; PENDLETON, 2001).

Carvão ativado produzido por resíduos de couro foram aplicados na adsorção de corantes utilizados na indústria têxtil, apresentando capacidades de adsorção de

125 mg g<sup>-1</sup>, com suas melhores condições em meio ácido, pH 3, e temperatura de 15°C (PICCIN; GUTERRES, 2019). Outros estudos de adsorção de diversos corantes também apresentaram melhores condições de adsorção em meio ácido, e a conclusão de que a natureza de adsorção foi química devido a interação presente entre os grupos amina (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) presentes na pele (couro), que são protonadas em meio ácido, e o grupamento funcional sulfonado (R-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) presente no corante aniônico Vermelho 357 (PICCIN et al, 2012; PICCIN; GUTERRES, 2019).

Mi-na et al (2006) estudaram a adsorção de surfactantes em resíduos de couro contendo cromo, proveniente do processo de curtição. Os autores apontam a presença do agrupamento amina e do cromo trivalente como responsáveis pela ocorrência do processo de adsorção, no entanto considerado satisfatório somente para surfactantes aniônicos. Esses experimentos atingiram capacidades de adsorção de até 423 mg g<sup>-1</sup>, considerada elevada, favorecida pelo aumento da temperatura e em concentrações iniciais de 2000 mg L<sup>-1</sup> de adsorbato, e por isso atribuíram a natureza química ao processo (MI-NA et al, 2006).

Manera et al (2016) obtiveram carvão ativado a partir da pirolise de aparas de couro, em temperatura de 450 °C, desmineralização em ácido clorídrico (HCl) 3 mol L<sup>-1</sup>, e com ativação a 900 °C em dióxido de carbono. Os resultados obtidos foram um material de até 927,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de área superficial, em um processo onde não ocorreu nem lixiviação de cromo e nem a geração de cromo hexavalente, que é considerado tóxico. Ainda, o cromo remanescente foi considerado importante catalisador em alguns processos de adsorção, como evidenciado por Oliveira et al (2011) para a adsorção de corante azul de metileno.

### **2.2.3 Aplicação da adsorção no tratamento de surfactantes**

Estudos direcionados ao tratamento de efluente de lavanderia de roupas, rico em sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS), foram conduzidos por Schouten et al (2007) que constataram que adsorventes de resinas, carregadas positivamente, foram capazes de reter de 0,6 a 1,7 g g<sup>-1</sup>. Enquanto interações hidrofóbicas em adsorventes não-iônicos, como carvões ativados, tiveram respostas inferiores, entre 0,02 a 0,6 g g<sup>-1</sup>, os adsorventes aniônicos não alteraram o efluente. Ainda, os autores enfatizam

que a adsorção é um método compacto e barato, passível de instalação em pequenas lavanderias.

Siyal et al (2020) atesta que a melhor opção para adsorção de surfactantes aniônicos como o LAS é o carvão ativado quando avaliadas a capacidade de adsorção e o custo benefício. Porém, poucos são os artigos científicos que revisam o tema de tratamento de surfactantes por adsorção em carvão ativado (SIYAL et al, 2020). Ainda, o uso de carvão ativado, apesar de ser considerado uma alternativa recomendável, não se apresentaram resultados eficazes de regeneração do material, para reciclo do adsorvente e do próprio surfactante (SIYAL et al, 2020).

Outros materiais foram estudados como adsorventes para remoção de surfactantes em águas residuais. A Tabela 2 apresenta as capacidades de adsorção observadas de distintos adsorventes e suas características.

Os modelos chamados de eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D) inserem um recheio adsorvente capaz de atuar, também, como eletrodo bipolar adicional, promovendo a regeneração *in loco* do material granular, devido a oxidação dos poluentes adsorvidos, resultando no aumento vida útil do sistema (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015). Em estudos recentes realizados com carvão ativado granular, em um sistema híbrido com eletro-oxidação, Andrés García et al (2018) observaram um efeito regenerativo ao CA devido ao campo elétrico, que oxidava os contaminantes adsorvidos, liberando os sítios ativos. Ainda, essa estratégia melhorou a remoção de DQO em 21% quando comparado a eletro-oxidação simples.

Para surfactantes aniônicos, os principais mecanismos de interação com o adsorvente são as pontes de hidrogênio entre o grupo hidrofílico e a superfície sólida, e as interações eletrostáticas (SIYAL et al, 2020). Ainda, a maior parte dos processos apresentados por Siyal et al (2020) são considerados espontâneos e endotérmicos, mas cabe salientar que esses resultados variam conforme as naturezas do adsorvente e do adsorbato.

Apesar de a maioria dos autores considerarem a natureza de adsorção de surfactantes como química em seus experimentos, os resultados apresentados por Siyal et al (2020) para Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) desse processo variam normalmente entre -5,0 e -25,0 kJ mol<sup>-1</sup>, e a entalpia ( $\Delta H$ ) variando entre 10,0 e 30,0 kJ mol<sup>-1</sup>, valores reconhecidos como comuns para adsorção física quando  $\Delta H$  é menor que 40,0 kJ mol<sup>-1</sup> (BONILLA-PETRIOLET et al, 2019).

Tabela 2 - Adsorventes aplicados no tratamento de surfactantes de águas residuais

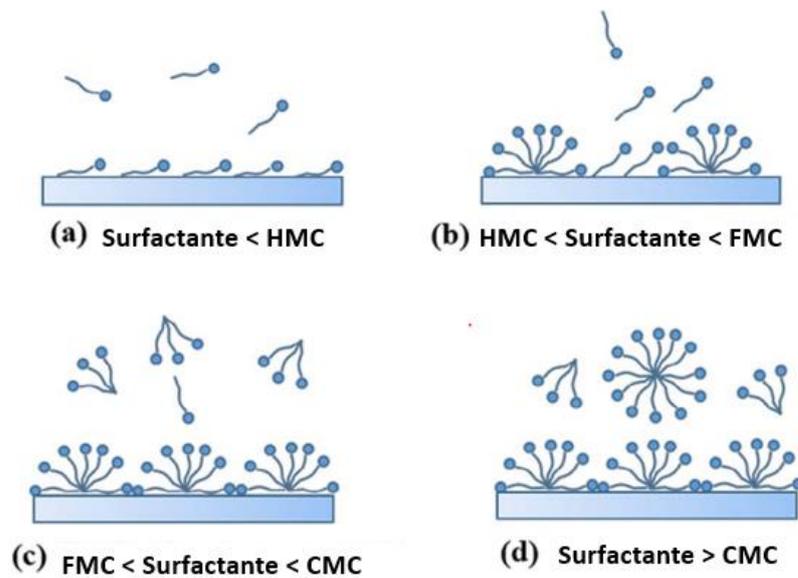
<b>Adsorvente</b>	<b>Área superficial</b> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<b>Volume dos poros</b> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	<b>Capacidade de adsorção</b> (mg g <sup>-1</sup> )	<b>Referência</b>
Carvão ativado	1201	0,77	97,6	Valizadeh et al (2016)
	1600	0,53	468,8	Bautista-Toledo et a. (2008)
	1553	1,18	1320,6	Schuricht et al (2017)
Resina	-	-	1988,3	Schuricht et al (2017)
Polímero	826	1,18	1356,7	Schuricht et al (2017)
Grafeno	269	-	1203,0	Prediger et al (2018)
	260	-	1683,0	Prediger et al (2018)
Zeólita	-	-	30,7	Taffarel e Rubio (2010)
	-	-	284,0	Harutyunyan e Pirumyan (2015)
Quitosana	-	-	6,38	Parhizgar et al (2016)
	-	-	76,9	Pal et al (2013)
Nanotubos de carbono	233	0,42	312,0	Ncibi et al (2015)

Fonte: Adaptado de Siyal et al, 2020.

Enquanto a técnica mais abordada de dessorção, por ciclos de hidróxido de sódio (NaOH), tenha apresentado resultados efetivos em alguns casos de adsorção de surfactantes, não se mostrou eficaz quando aplicada em carvão ativado ou quitosana. Siyal et al (2020) atribui esse fato à existência de forte ligação iônica entre alguns grupos hidrofóbicos. O uso de etanol foi eficaz na dessorção de LAS em carvão ativado em até 5 ciclos (VALIZADEH et al, 2016).

Entretanto, Chang et al (2018) afirma que a adsorção química de surfactantes ocorre somente quando o adsorvente sólido possui propriedades hidrofílicas e interage com os agrupamentos polares da “cabeça” dos surfactantes, caracterizada por adsorção lenta e de monocamada. Ainda, existe a adoção de fases distintas para a adsorção de surfactantes, ilustradas pelas Figura 9 em especial para ligação hidrofóbica.

Figura 9 - Sequência das quatro fases da adsorção de surfactantes iônicos em sólidos hidrofóbicos



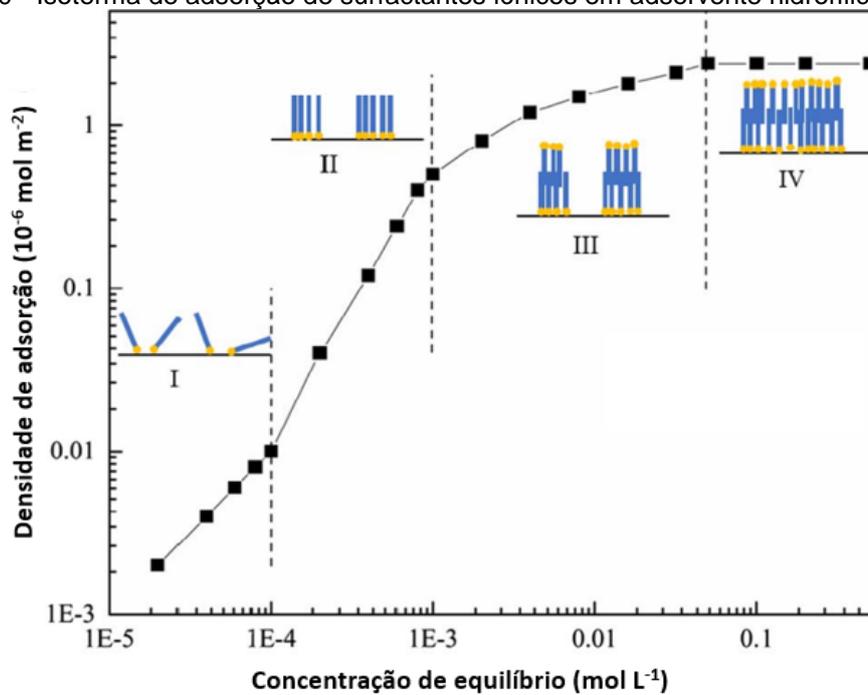
Fonte: (CHANG et al, 2018).

No início do processo de adsorção (a) a cauda hidrofóbica dos surfactantes é atraída pelo sólido hidrofóbico, e se arranjam em linha, até que se atinja a concentração de formação de hemi-micelas (HMC). Após esta concentração, as hemi-micelas são acumuladas na superfície do adsorvente sólido (b), até que todo o meio esteja completo com hemi-micelas (FMC) e se alcança a máxima capacidade de adsorção. Gradualmente se inicia a formação de micelas (c), até que se atinja a concentração micelar crítica (CMC) (d). Nesta etapa, acima da CMC, as moléculas de surfactantes tendem a preferencialmente formar micelas do que serem adsorvidas (CHANG et al, 2018).

No entanto, para a adsorção de surfactantes iônicos em sólidos hidrofílicos, a atratividade acontece na extremidade da “cabeça” do surfactante, em sua parcela polar. A Figura 10 demonstra as fases da adsorção hidrofílica.

Na região I, as moléculas de surfactantes são atraídas pelo sólido ligação eletrostática. Na região II ocorre o aumento da densidade de adsorção devido ao agrupamento dos surfactantes em hemi-micelas pela atração de seus agrupamentos hidrofóbicos laterais. Na região III novas ligações laterais ocorrem, dessa vez orientando a parte hidrofílica das novas ligações laterais para o exterior do adsorvente. A região IV atinge a concentração micelar crítica e estabiliza a capacidade de adsorção, podendo inclusive vir a decair em alguns casos (CHANG et al, 2018; PARIÁ; KHILAR, 2004).

Figura 10 - Isoterma de adsorção de surfactantes iônicos em adsorvente hidrofílico de carga oposta

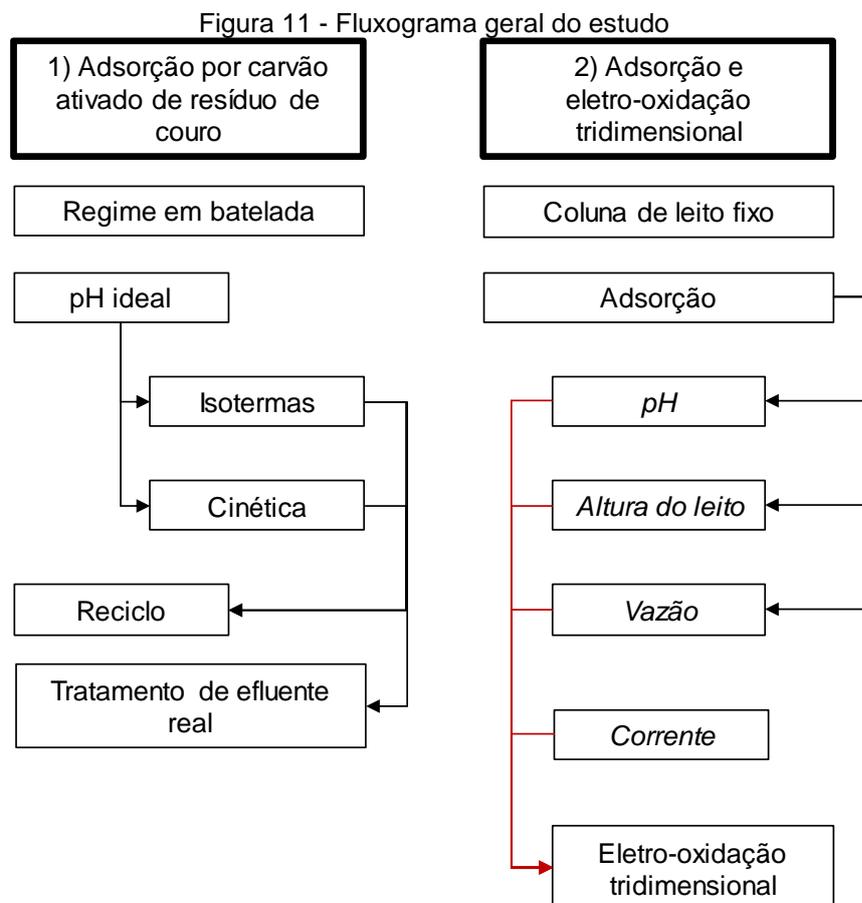


Fonte: (CHANG et al, 2018).

Algumas recomendações são importantes para incrementar as informações disponíveis de processos de adsorção de surfactantes, e viabilizar sua aplicação em larga escala. Deve-se procura a preferência por adsorventes oriundos de rejeitos e de processos produtivos sustentáveis. Deve-se buscar processos híbridos e menos seletivos, realizando-se testes com efluentes reais com múltiplos contaminantes e possíveis interações, além de se buscarem melhores técnicas de regeneração (SIYAL et al, 2020).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos serão apresentados em duas etapas distintas. Um relacionado aos ensaios em batelada para melhor compreender os fenômenos que ocorrem na adsorção de LAS em carvão ativado. O segundo é relacionado à ensaios em leito fixo em maior escala, comparando a adsorção simples com a eletro-oxidação tridimensional. A Figura 11 mostra um fluxograma geral dos experimentos.



Na primeira etapa, referente aos ensaios em batelada, foram realizados ensaios em diferentes pHs para determinar a melhor condição de operação deste parâmetro, replicado nos ensaios de isotermas de equilíbrio e nos ensaios de cinética de adsorção. Já as melhores condições estabelecidas nestes ensaios foram replicadas para realização dos testes de reciclo e no tratamento de efluente real. Na segunda etapa, referente aos ensaios em leito fixo, foram verificados os efeitos na alteração de pH, altura da coluna e da vazão de alimentação, para então se aplicada

uma corrente elétrica perpendicular ao leito, nas melhores condições observadas, para avaliar a técnica de eletro-oxidação tridimensional.

### 3.1 MATERIAL

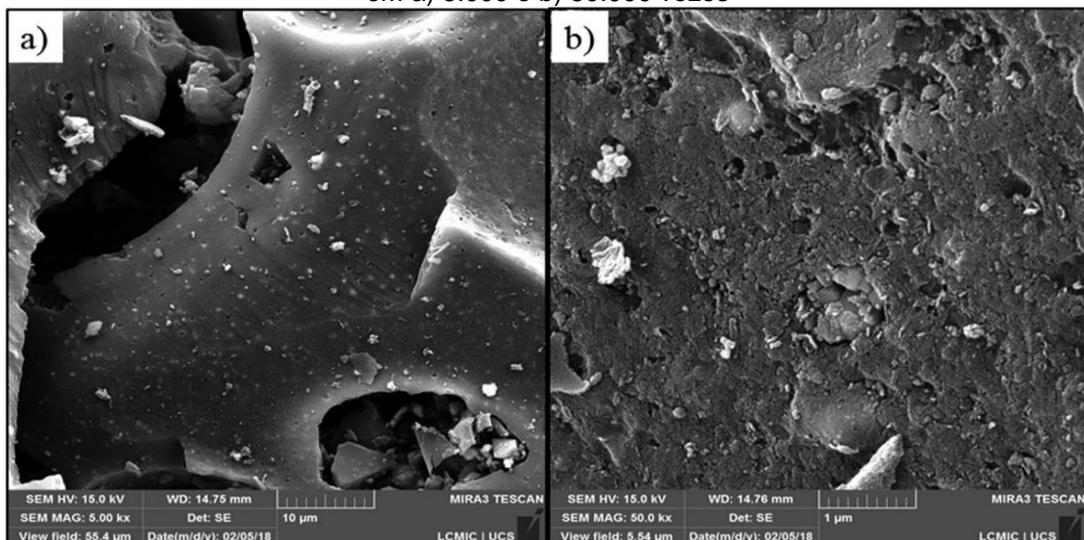
O carvão ativado de resíduo de couro (CARC) gentilmente provido pelo Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBIO) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Ele foi produzido de acordo com a metodologia e condições experimentais descritas por Manera et al (2018), através da pirólise de aparas de couro à 450 °C, desmineralização com ácido clorídrico 3 mol L<sup>-1</sup> e ativação por dióxido de carbono à 900 °C por seis horas. Suas características são apresentadas pela Tabela 3 e sua estrutura microscópica é apresentada na Figura 12.

Tabela 3 - Características do carvão ativado de resíduo de couro

Característica	Valor
Volume de poros	0,51 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Diâmetro médio dos poros	1,27 nm
Ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> )	7,70
Área superficial	800,40 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Grupo funcional lactona	0,077 mmol g <sup>-1</sup>
Grupo funcional carboxila	0,066 mmol g <sup>-1</sup>

Fonte: (MANERA et al, 2018).

Figura 12 - Carvão ativado de resíduo de couro em microscópio eletrônico de varredura amplificado em a) 5.000 e b) 50.000 vezes



Fonte: (MANERA et al, 2018).

Nos testes em coluna de leito fixo foi utilizado um carvão ativado granular (CAG) adquirido de uma indústria de sistemas de filtração de água potável (BBI Filtração). As principais características do CA são: porosidade de 35%, densidade aparente  $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ , granulometria 10x18 mesh e pH 8,9 em meio líquido. Os ensaios de eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D) utilizaram eletrodos de titânio revestido com óxido de rutênio ( $\text{Ti/RuO}_2$ ) fornecidos gentilmente pela De Nora do Brasil Ltda.

Os ensaios de adsorção foram realizados com soluções aquosas de Dodecil Benzeno Sulfonato de Sódio (LAS, Sigma Aldrich, 80%). A concentrações de LAS em solução aquosa foi determinada por espectrofotometria UV no comprimento de onda 223 nm (Tecnal Spec/UV-5100) (SCHOUTEN et al, 2009), através de curva padrão previamente determinada ( $\text{ABS} = 0,0287 \cdot [\text{LAS}]$  (em  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $R^2 = 0,998$ ) para uma concentração máxima de LAS de  $75 \text{ mg L}^{-1}$ , conforme apresentada na Figura A1 do Apêndice.

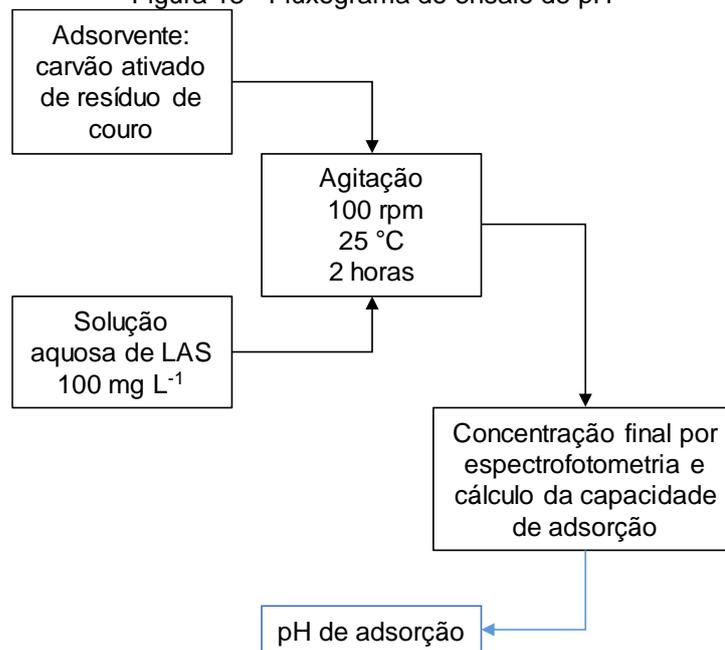
## 3.2 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE COURO

### 3.2.1 Influência do pH na adsorção de LAS por CARC

Nesta etapa foi avaliado o efeito do pH da solução de LAS na capacidade de adsorção do carvão ativado, conforme o método adaptado de Mahmoodi (2011). A Figura 13 apresenta o fluxograma experimental do ensaio.

Em Erlenmeyers de 250 mL foi adicionado 50 mL de uma solução com concentração de LAS de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com pH ajustado com HCl e/ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para a diferentes valores entre 2,5 a 8,5. Os testes foram realizados em duplicata. As soluções foram aclimatadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Adicionou-se 0,05 g do carvão ativado de resíduo de couro (CARC) aos Erlenmeyers que permaneceram sob agitação em mesa agitadora com controle de temperatura (Tecnal/TE-421) a 100 rpm a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h. Após isso uma alíquota de 2 mL foi retirada para tubos de eppendorf, centrifugada por 5 min a 3000 rpm em mini centrífuga (Ionspin/TC7200) para separação do adsorvente e submetida a análise espectrofotométrica para a determinação da concentração. A concentração de LAS na fase sólida ( $q$ , em  $\text{mg g}^{-1}$ ) foi determinada pela equação 1.

Figura 13 - Fluxograma do ensaio de pH



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

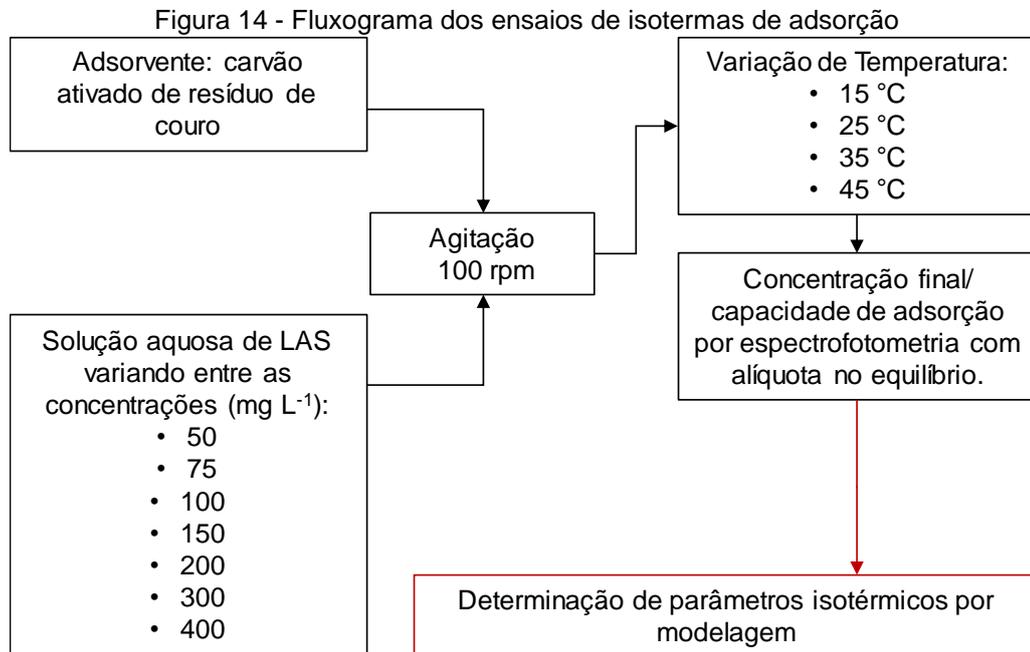
sendo,  $C_0$  e  $C$  a concentração inicial e final ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  a massa de adsorvente (g) e  $V$  o volume de solução. As isotermas e cinéticas de adsorção foram obtidas no pH da solução que apresentou maior capacidade de remoção do LAS.

### 3.2.2 Isotermas de adsorção de LAS por CARC

Nesta etapa foi avaliado o efeito da concentração de LAS e da temperatura sobre a capacidade de adsorção do material. Os ensaios foram realizados de forma similar ao estudo do efeito do pH na capacidade de adsorção. O fluxograma experimental é apresentado na Figura 14.

Em Erlenmeyers de 250 mL foi adicionado 50 mL de solução com concentração de LAS com concentração variando entre 50 e 400  $\text{mg L}^{-1}$  com pH ajustado com HCl e/ou NaOH 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ . Os testes foram realizados em duplicata. As soluções foram aclimatadas na temperatura de estudo (15°C a 45°C). Então, adicionou-se 0,02 g do carvão ativado de resíduo de couro (CARC) aos Erlenmeyers que permaneceram sob agitação (Tecnal/TE-421) a 100 rpm a 25 °C até o equilíbrio. Para definição do equilíbrio, foram realizadas medidas consecutivas da concentração residual de LAS

na solução em intervalos de 1 hora, conforme sugerido por Piccin et al. (2017), até que um erro padrão inferior a 5% fosse observada em três medidas consecutivas.



A capacidade de adsorção ( $q_e$ ) foi determinada pela equação 1 e relacionada a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ) e avaliada através de modelos sugeridos da literatura para descrição das isotermas de adsorção, apresentados na Tabela 4. Os modelos foram ajustados pelo software Statistica 7 com função objetivo a soma dos quadrados, e a consistência dos dados são expressos por valores de coeficiente de determinação  $R^2$  e  $R^2_{aj}$  (ajustado) e de soma quadrada dos erros (SSE).

Tabela 4 - Modelos de isotermas de adsorção

Modelo	Descrição	Equação
Langmuir (1918)	$q_m$ é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e $K_L$ é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$
Freundlich (1906)	$K_F$ é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ ou $\text{mg L}^{-1}$ ) e $n_F$ é o fator de heterogeneidade	$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$
Rendlich-Peterson (1959)	$K_{RP}$ e $a_{RP}$ são as constantes de Rendlich-Peterson ( $\text{L g}^{-1}$ e $\text{L}^B \text{g}^{-B}$ , respectivamente), onde B é um expoente que varia de 0 a 1	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{B_{RP}}} \quad (4)$

Fonte: (BONILLA-PETRIOLET et al, 2019).

Os parâmetros termodinâmicos foram calculados de acordo com a teoria da energia livre de Gibb's ( $\Delta G^0$ ), descrita pela equação 5, que iguala o parâmetro à entalpia ( $\Delta H^0$ ) do sistema reduzido da entropia ( $\Delta S^0$ ) proporcional a temperatura (T). Quando um processo de adsorção atinge o equilíbrio, a variação da energia livre de Gibb's é considerada igual a zero, adotando-se o que é expresso pela equação 6 (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (5)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_e) \quad (6)$$

sendo, R a constante universal dos gases (8,314 J mol K<sup>-1</sup>) e K<sub>e</sub> é a constante de equilíbrio termodinâmico. K<sub>e</sub> é adimensional e são muitos os métodos de estimação, sendo frequente essa discussão no meio científico (LIMA et al, 2019). Neste trabalho adotou-se o valor da constante da isoterma que melhor se adequou aos resultados observados, multiplicada por 1000, equivalente a densidade da solução (MANERA et al, 2018).

Para se obter os valores de entalpia e entropia, foi plotado o gráfico de Van't Hoff, que consiste de representar o eixo x pelo inverso da temperatura (T<sup>-1</sup>) e no eixo y os valores de ln (K<sub>e</sub>), traçando uma linha de tendência de primeiro grau entre os pontos. Rearranja-se as equações 5 e 6 conforme apresentado pela equação 7 para determinar  $\Delta H^0$  pela inclinação da reta e  $\Delta S^0$  pela interseção.

$$\ln(K_e) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (7)$$

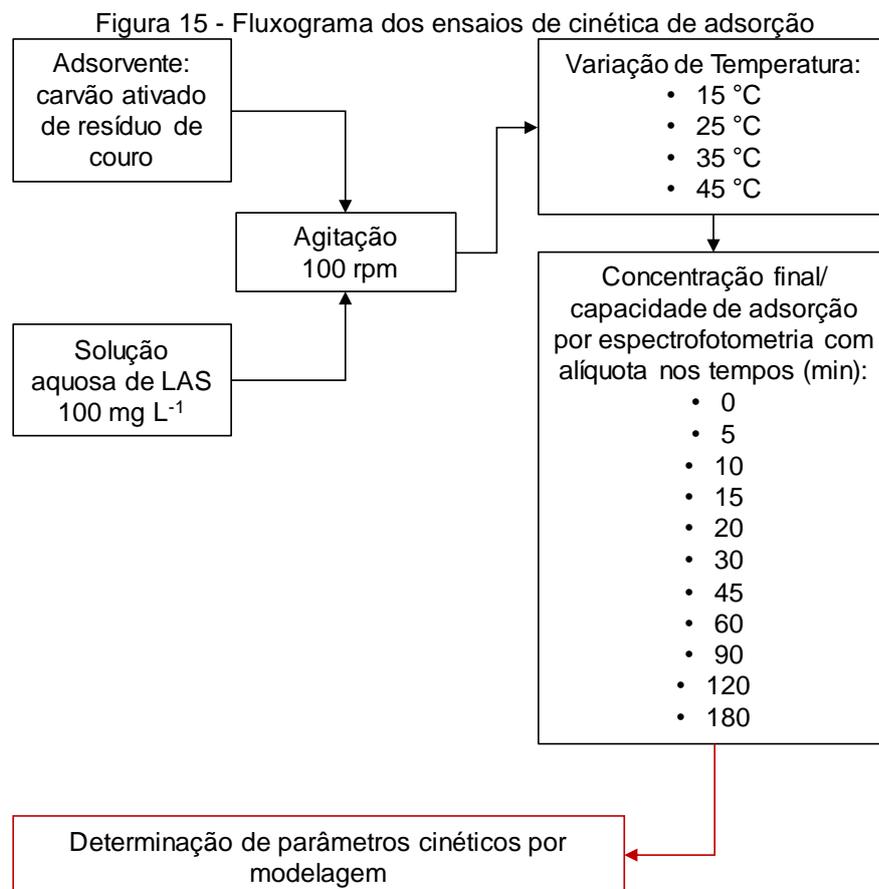
No estudo da concentração micelar crítica, foram incluídas à isoterma de 25°C experimentos em duplicata com concentrações iniciais entre 600 a 1600 mg L<sup>-1</sup> de solução aquosa de LAS, no mesmo procedimento experimental, e anotadas as concentrações finais ao equilíbrio. A análise gráfica foi realizada em escala logarítmica para melhor representar os dados conforme proposto pela literatura quanto às fases

de adsorção de surfactantes em sólidos hidrofílicos (CHANG et al, 2018; PARIA e KHILAR, 2004).

Para averiguar a influência de eletrólitos na adsorção do surfactante LAS, foi realizada a adsorção em batelada pelo período de 12 horas de 50 mL solução aquosa a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 2,5 a  $25^\circ\text{C}$  e dosagem de carvão ativado de resíduo de couro de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ . A variação de dosagem de Cloreto de Sódio (NaCl), como eletrólito, foi entre 20 e  $180 \text{ g L}^{-1}$ , equivalente a valores de saturação entre 6% e 50%.

### 3.2.3 Cinéticas de adsorção do LAS por CARC

Nesta etapa foi avaliado o efeito da taxa de transferência de massa na adsorção do LAS em carvão ativado de resíduo de couro em diferentes temperaturas. Os ensaios foram realizados no pH ideal de adsorção, conforme fluxograma experimental da Figura 15.



Em Erlenmeyers de 500 mL foi adicionado 250 mL de solução de LAS com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com pH ajustado para o valor ótimo com HCl e/ou NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os testes foram realizados em duplicata. As soluções foram aclimatadas na temperatura de estudo ( $15^\circ\text{C}$  a  $45^\circ\text{C}$ ). Então, adicionou-se  $0,05 \text{ g}$  do carvão ativado de resíduo de couro (CARC) aos Erlenmeyers que permaneceram sob agitação (Tecnal/TE-421) a  $100 \text{ rpm}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Alíquotas foram retiradas em intervalos de 5, 10, 15, 30 e 60 min, conforme Figura 15, e submetidas a determinação de concentração por espectrofotometria.

Após os resultados finais de densidade de adsorção ( $q_t$ ) foram relacionados ao tempo e avaliados através de modelos cinéticos apresentados pela Tabela 5. Os modelos foram estimados pelo software Statistica 7, e a consistência dos dados são expressos por valores de coeficiente de determinação  $R^2$  e  $R^2_{aj}$  (ajustado) e de soma quadrada dos erros (SSE). A análise gráfica de Weber e Morris (1963) foi aplicada para investigar os mecanismos de transferência de massa. A energia de ativação foi determinada de acordo com a equação de Arrhenius, correlacionando a constante cinética à temperatura de adsorção (INGLEZAKIS; ZORPAS, 2012).

Tabela 5 - Modelos de cinética de adsorção

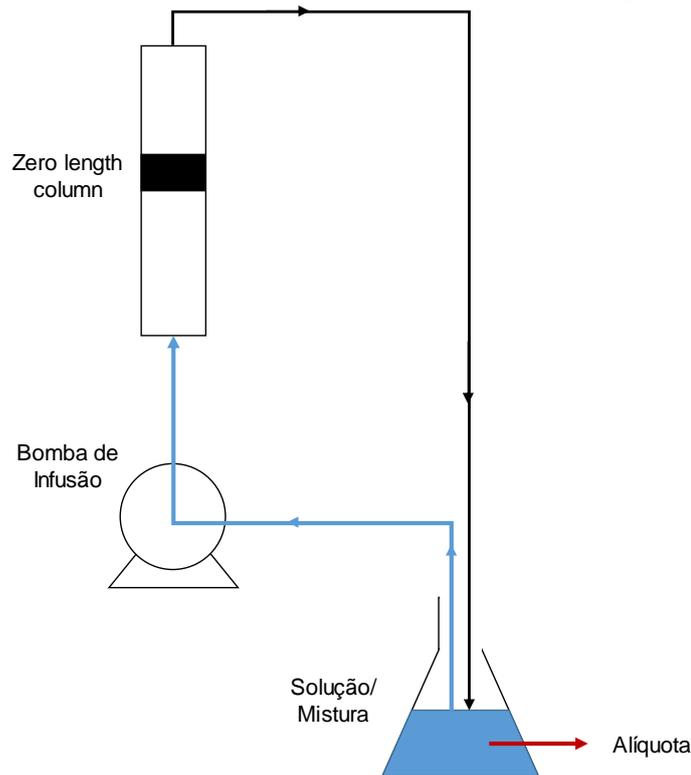
Modelo	Descrição	Equação
Pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898)	$q_t$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é considerada a capacidade de adsorção no tempo $t$ (min) e $q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a capacidade de adsorção no equilíbrio. $K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem	$q_t = q_1(1 - \exp(-K_1t))$ (8)
Pseudo-segunda ordem (HO; MCKAV, 2000)	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante cinética de pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$ (9)

Fonte: (BONILLA-PETRIOLET et al, 2019).

Schouten et al (2009) propuseram estudos em coluna *zero length column* (ZLC) para aprofundar a compreensão de parâmetros cinéticos como a difusão intrapartícula. Este ensaio seguiu a metodologia de Schouten et al (2009), inserindo o carvão ativado de resíduo de couro a uma coluna com  $10 \text{ mm}$  de diâmetro interno, ajustando a altura do leito de  $4 \text{ mm}$  com duas extremidades porosas e preenchendo os vazios com esferas de vidro. A massa de carvão adicionada foi de  $0,1 \text{ g}$ . Uma

solução aquosa de LAS  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em volume de  $50 \text{ mL}$  foi reciclada na coluna a uma vazão de  $50 \text{ mL h}^{-1}$ , e as alíquotas extraídas no ponto de mistura, extraídas em intervalos de tempo de  $5 \text{ minutos}$ . O fluxograma do aparato experimental é apresentado na Figura 16.

Figura 16 – Aparato experimental do ensaio de zero length column



### 3.2.4 Dessorção e reúso do adsorvente

Nesta etapa, o ciclo de vida do adsorvente foi avaliado em ciclos de adsorção e dessorção. Inicialmente, dois diferentes solventes foram testados para realizar a dessorção do carvão ativado: o hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (NaOH) e o Etanol 80%. As condições experimentais do ensaio estão apresentados na Tabela 6.

Em tubos de falcon foram adicionados  $50 \text{ mL}$  de solução de LAS com concentração de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  no pH ideal e carvão ativado que permaneceram em contato por  $30 \text{ minutos}$  em  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $100 \text{ rpm}$ . Após a etapa de adsorção, o material foi centrifugado por cinco minutos à  $3000 \text{ rpm}$  (Parsec/CT0603) para remoção da solução, realizando a medida de concentração por espectrofotômetro.

Tabela 6 - Parâmetros de ensaio de reciclo

Parâmetro	Reciclo NaOH	Reciclo Etanol
Massa de carvão ativado	0,05 g	0,05 g
Solvente de de-sorção	NaOH 0,1 mol L <sup>-1</sup>	Etanol 80%
Volume de solução	25 mL	20 mL
Lavagem 1	25 mL de H <sub>2</sub> O em pH 2,5	10 mL de H <sub>2</sub> O em pH 7,0
Lavagem 2	25 mL de H <sub>2</sub> O em pH 7,0	-

Para a dessorção, foi adicionado o solvente (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou etanol 80%), mantendo-se por 30 minutos a 25 °C e 100 rpm. O eluente foi removido por centrifugação à 3000 rpm (Parsec/CT0603) por 5 min. O adsorvente foi lavado com água destilada e novamente, centrifugado. Para o experimento de dessorção por NaOH foi realizada uma lavagem extra utilizando água destilada com pH calibrado igual ao ideal para não influenciar no pH de adsorção do ciclo seguinte. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados foram analisados em termos de capacidade de adsorção.

### 3.2.5 Tratamento de efluente real de água cinza

Com a finalidade de avaliar a aplicação do carvão ativado de resíduo de couro no tratamento de efluente real foi realizada a coleta e caracterização de água cinza proveniente de banho doméstico, com ênfase na remoção dos surfactantes. A coleta foi realizada por bombeamento do efluente junto ao ralo sifonado do banho, encaminhado a um reservatório de cinco litros pelo período dos 10 minutos iniciais do banho. A caracterização e tratamento foram realizados no mesmo dia da coleta.

A caracterização do efluente foi realizada através da metodologia descrita por APHA (2017), para os parâmetros pH (Método 4500), cor (Método 2120), turbidez (Método 2130) e surfactantes aniônicos (Método 5540). A concentração de surfactantes no efluente real tanto bruto quanto tratado foi realizada através do método de azul de metileno, para evitar a interferência de outros materiais na leitura de absorvância na região UV, através de curva padrão previamente determinada ( $ABS = 0,9871 * [MBAS] + 0,1847$ ,  $R^2 = 0,999$ ), conforme apresentada na Figura A2 do Apêndice.

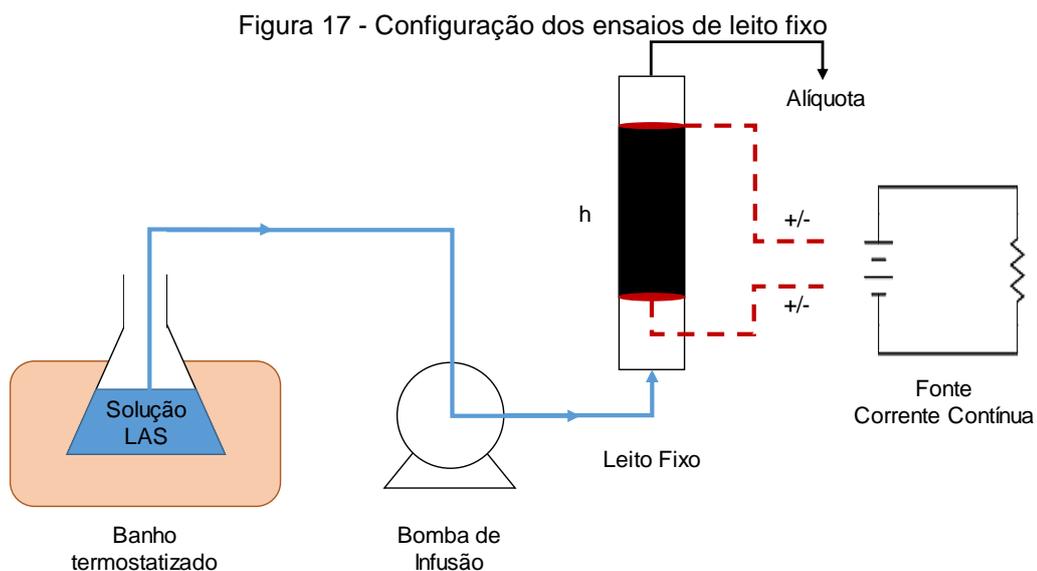
Para a determinação da massa ideal de adsorventes, cinco diferentes dosagens variando entre 0,2 e 3,0 g L<sup>-1</sup> foram adicionados à alíquotas de 50 mL de

efluente bruto em tubos de falcon. Os tubos foram agitados a 100 rpm e 25°C por 1 h. Após, as amostras foram centrifugadas a 3.000 rpm por 5 minutos, para separação do sobrenadante e análise de surfactante residual. Além disso, alíquotas do efluente bruto e dos tratamentos foram monitoradas através de varredura espectrofotométrica na região entre 200 a 800 nm (Eppendorf/BioSpectrometer), para uma correlação com uma possível redução dos contaminantes. Por esta metodologia, segundo Santos et al (2015), a eficiência de tratamento pode ser descrita em função das áreas do gráfico abaixo das bandas de absorbância.

### 3.3 ADSORÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO TRIDIMENSIONAL EM LEITO FIXO

Os ensaios de eletro-oxidação-tridimensional foram realizados com o objetivo de realizar a regeneração *in situ* da coluna. Para isso, uma coluna foi concebida em peças de PVC 32 mm para abrigar o leito de adsorção e os eletrodos para os ensaios de adsorção e eletro-oxidação tridimensional, conforme apresentado pela Figura 17.

O material utilizado como eletrodo na eletro-oxidação foi titânio revestido com óxido de rutênio (Ti/RuO<sub>2</sub>), gentilmente cedido pela De Nora do Brasil Ltda, considerado um material não dissociável e com bom potencial de geração de oxidrilas (CHEN, 2003). Os eletrodos consistem de uma malha do diâmetro de 2,8 cm, onde o superior foi utilizado como catodo e inferior como ânodo.



O sistema permitiu a alimentação de corrente contínua por uma fonte com regulagem de tensão até 100 V e corrente de 0,1 A, para os ensaios de eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D) e alimentada na direção ascendente com vazão controlada através de uma bomba peristáltica (BBRAUN/Infusomat Compact). As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros dos ensaios de adsorção por CAG em coluna de leito fixo

Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	5	10	15
Altura do leito (cm)	2	4	8
pH	3,5	6,5	8,5
Corrente (A)	0		0,1

Em intervalos predefinidos, alíquotas do efluente da coluna eram submetidas a análise de concentração residual de LAS. A concentração de LAS na fase sólida foi determinada pela integral gráfica da equação 10:

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (10)$$

sendo, m a massa de CAG (g), Q a vazão (mL min<sup>-1</sup>), C<sub>0</sub> e C a concentrações inicial e final (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente, e t o tempo da alíquota (min).

A relação entre a concentração no efluente e a concentração de alimentação (C/C<sub>0</sub>) foram correlacionados com o tempo e avaliados através do modelo de Thomas (1944) conforme apresentado pela equação 11:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} q_0 m}{Q} - k_{Th} C_0 t\right)} \quad (11)$$

sendo, k<sub>th</sub> a constante cinética de Thomas (L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e Q é a vazão (L min<sup>-1</sup>). A zona de transferência de massa (ZTM) é importante em situações reais pois prevê uma faixa extra de segurança para garantir a eficiência do tratamento, e é determinada pela Equação 12 (COONEY, 1998). Quando o efluente do tratamento possui concentrações de poluentes desde o início do ensaio significa que não possui ZTM significativa. É considerado tempo de ruptura (t<sub>b</sub>) o momento em que a concentração

é a máxima requerida do tratamento, sendo o tempo final ( $t$ ) o tempo necessário ao equilíbrio estequiométrico em uma altura ( $h$ ) da coluna de adsorção de bancada.

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_b}{t}\right) h \quad (12)$$

Em primeiro momento foram realizados os ensaios de adsorção em coluna para determinar as melhores condições de operação, verificando os efeitos da alteração da vazão, altura do leito e pH do adsorbato, conforme os parâmetros da Tabela 7, avaliando os resultados de capacidade de adsorção e ZTM. Foi realizado o ensaio de tensão superficial para o efluente do ensaio com maior tempo de ruptura, para verificar se as alterações ao longo do experimento condizem com o tempo de ruptura. O equipamento utilizado foi o tensiometro (Sigma/702), pela metodologia de Du Nouy Ring (ASTM, 2014).

Em segundo instante, foi aplicada a corrente elétrica de 0,1 A em 2 experimentos na coluna de leito fixo, repetindo as melhores condições observadas nos ensaios de adsorção, para averiguar a regeneração do leito por eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D) e comparar com os ensaios de adsorção. Todos os ensaios foram alimentados com solução aquosa de LAS 150 mg L<sup>-1</sup> acrescidos de 1 g L<sup>-1</sup> de NaCl para propiciar a condutividade necessária para gerar a corrente.

A tensão aplicada foi monitorada, com a finalidade de estimar a energia requerida pelo sistema. Foram realizados também ensaios na coluna sem a adição de carvão ativado, apenas com a aplicação de corrente elétrica, para verificar se ocorre alteração na concentração de LAS, possibilitando apontar uma sinergia entre os tratamentos, conforme proposto por Andres-García et al (2018).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

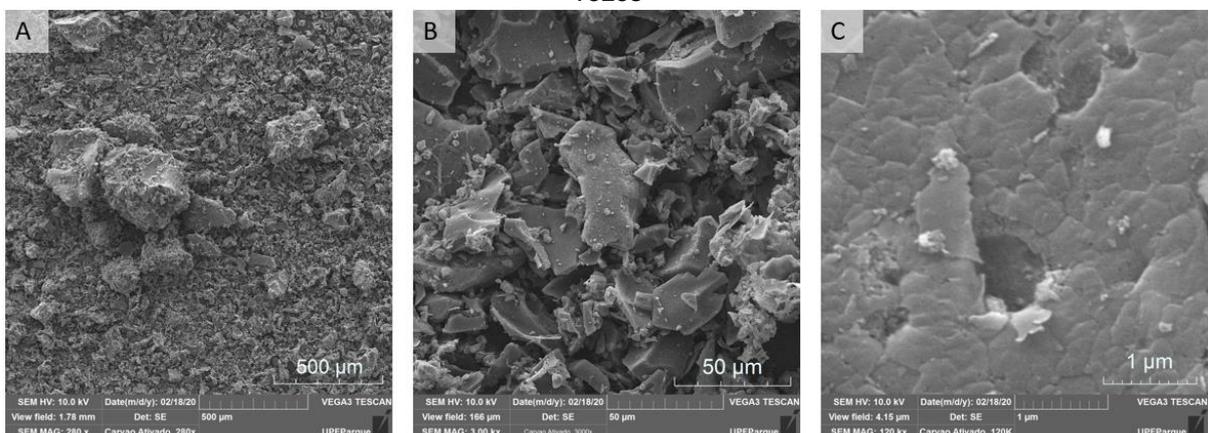
Esta seção apresenta inicialmente os resultados obtidos nos ensaios de adsorção por carvão ativado de resíduo de couro (CARC), através de ensaios em batelada, com foco no estudo dos mecanismos de adsorção, averiguando os efeitos da alteração no pH, na temperatura, na massa de adsorvente, na presença de eletrólitos e em concentração crítica de micelas.

Na sequência são apresentados os estudos realizados em coluna de leito fixo, utilizando carvão comercial, observando os efeitos das variações de altura do leito, vazão e pH da solução. Por fim, é aplicada a técnica de eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D) e comparados os resultados com a adsorção em coluna convencional.

### 4.1 ADSORÇÃO POR CARVÃO ATIVADO DE RESÍDUO DE COURO

Foram realizados os ensaios de adsorção em regime de batelada para o tratamento de LAS por carvão ativado de resíduo de couro (CARC), determinando os efeitos apresentados na sequência. A varredura do carvão por MEV é apresentada na Figura 18. É possível perceber a similaridade com as varreduras de Manera et al (2018), principalmente na presença dos poros que correspondem à elevada área superficial estimada em  $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (MANERA et al, 2018), sendo indicativo da disponibilidade de sítios ativos na superfície desses poros, para adsorverem partículas que possuírem a afinidade eletrônica compatível.

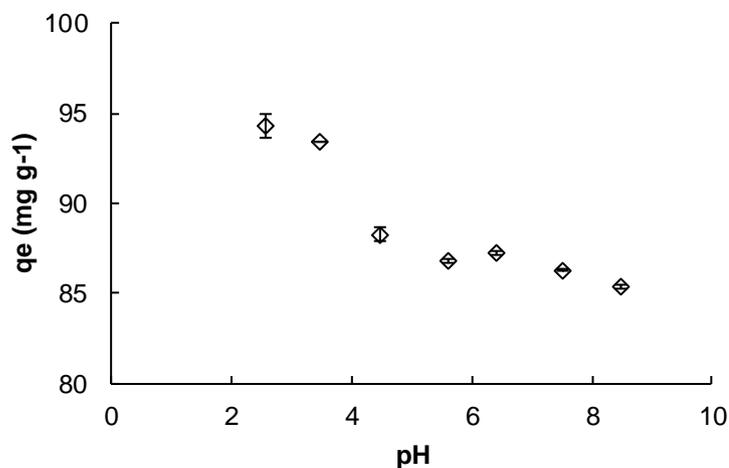
Figura 18 - Carvão ativado de resíduo de couro ampliado por MEV em a) 280, b) 3.000 e c) 120.000 vezes



#### 4.1.1 Influência do pH na adsorção de LAS por CARC

O efeito do pH na adsorção do LAS por CARC é apresentado na Figura 19. É possível perceber a maior afinidade do adsorvente com o adsorbato em meio ácido, sendo o pH de 2,5, considerado ideal, observa-se uma capacidade de adsorção de até  $94,78 \text{ mg g}^{-1}$ , enquanto no meio mais básico (pH=8,5) a capacidade de adsorção do LAS por CARC reduz para  $85,35 \text{ mg g}^{-1}$ .

Figura 19 – Efeito do pH na adsorção de LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ,  $m/V=1,0\text{gL}^{-1}$ ;  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $t=2\text{h}$ ;  $100\text{rpm}$ )



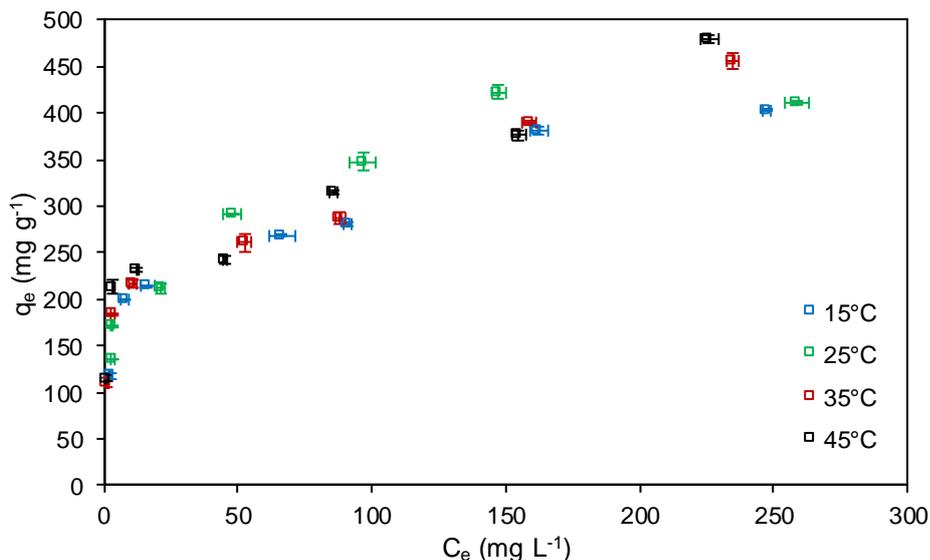
De acordo com Manera et al (2018), em meio ácido, o carvão ativado de resíduo de couro apresenta uma superfície protonada pelos seus grupos carboxila e hidroxila ( $\text{COOH}_2^+$  e  $\text{OH}_2^+$ ). Esta carga positiva é responsável por atrair ânions, o que viabiliza a afinidade com o surfactante aniônico LAS. Ainda, em meio ácido, há o acréscimo da interação eletrostática da superfície do carvão com o grupo sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), também presente no LAS. De acordo com o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) característico do material, as cargas passam a ser positivas na superfície abaixo do pH 7,7 (MANERA et al, 2018). Além disso, em pH básico, o íon  $\text{OH}^-$  pode competir os sítios ativos com o grupamento hidrofílico do LAS.

Entretanto, a menor capacidade de adsorção observada em pH básico foi apenas 9,5% inferior à maior observada. Isso ressalta a ocorrência de ligações hidrofóbicas, que independem da protonação dos grupos funcionais superficiais, favorecendo a remoção do poluente em qualquer pH. Os estudos foram conduzidos no pH ideal para representar o máximo potencial de adsorção do processo.

#### 4.1.2 Isotermas de adsorção de LAS por CARC

A Figura 25 apresenta as isotermas de adsorção de LAS por carvão ativado de resíduo de couro, mostrando os valores de capacidade de adsorção em relação à concentração de equilíbrio. É possível visualizar que, enquanto para as concentrações de equilíbrio mais baixas, existe a tendência de temperaturas mais elevadas resultarem em maiores capacidades de adsorção. Entretanto, com o incremento das concentrações de equilíbrio, apesar de todos os experimentos seguirem a correlação direta com a capacidade de adsorção, existe uma leve oscilação entre as temperaturas que melhor correspondem aos experimentos. E para as maiores concentrações de equilíbrio, o mesmo padrão inicial é observado novamente, condicionando as maiores temperaturas dos ensaios às maiores capacidades de adsorção.

Figura 20 – Isotermas de adsorção de LAS por CARC em diferentes temperaturas ( $m/V=0,4\text{gL}^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm)



Os modelos aplicados para estimativa dos parâmetros de adsorção são apresentados pela Tabela 8, que é representada graficamente para as diferentes temperaturas pela Figura 21. Os modelos de Freundlich e de Redlich-Peterson apresentaram valores estimados com melhores correlações, de maneira semelhante, com os experimentos observados. É possível observar que em concentrações de equilíbrio próximas zero a capacidade de adsorção é elevada, superior a  $100\text{ mg L}^{-1}$ .

Isso é característica de isotermas da classe H, ou seja, de elevada afinidade que caracteriza adsorção química ou por forças eletrostáticas, podendo normalmente serem irreversíveis (PICCIN et al, 2017).

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustado as curvas de equilíbrio de adsorção de LAS por CARC ( $m/V=0,4gL^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm)

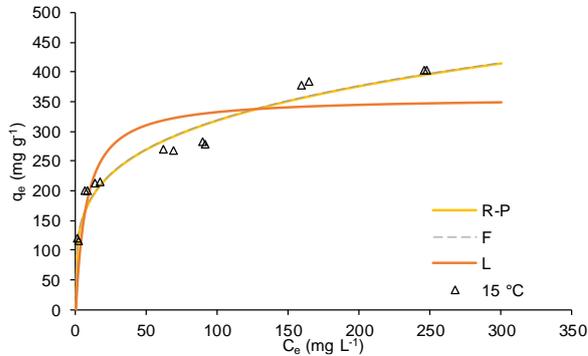
Langmuir						
T (°C)	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )		$R^2$	$R^2_{aj}$	SSE
15	0,1315	357,058		0,7940	0,7768	42,48613
25	0,1293	389,764		0,7960	0,7789	48,24565
35	0,2081	365,814		0,7190	0,6956	58,56132
45	0,2533	367,266		0,6476	0,6182	65,70714
Freundlich						
T (°C)	$K_F$ (mg L <sup>-1</sup> )	$n_F$		$R^2$	$R^2_{aj}$	SSE
15	105,7650	4,1702		0,9526	0,9486	20,37856
25	113,6409	4,1217		0,9526	0,9486	24,10246
35	112,2609	4,1268		0,9289	0,9230	29,45335
45	120,3355	4,2609		0,8891	0,8798	36,86268
Redlich-Peterson						
T (°C)	$K_{RP}$ (L g <sup>-1</sup> )	$a_{RP}$	B	$R^2$	$R^2_{aj}$	SSE
15	56045941,15	529910	0,760	0,9526	0,9486	20,37866
25	111302639,59	979424	0,757	0,9491	0,9448	24,10246
35	406970417,37	3625218	0,760	0,9289	0,9230	29,45335
45	929182641,42	7721598	0,770	0,8891	0,8798	36,86268

Na Figura 21, a inclinação da linha de tendência apresenta leve verticalização com o aumento da concentração de equilíbrio. Essa é uma característica das isotermas do sub-grupo 3 (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017). Isto pode significar uma saturação da monocamada nas baixas concentrações e um aumento da afinidade intermolecular do soluto com o aumento da concentração, dando indícios de formação de multicamada.

Apesar destas considerações, Schouten et al (2007) considera apenas o modelo de Langmuir para classificar suas isotermas. Realizadas de modo similar pela adsorção de LAS com carvão ativado, os autores apresentam  $R^2$  entre 0,86 e 0,99, superiores aos deste estudo que evidenciou  $R^2$  entre 0,65 e 0,80 para Langmuir. Ainda, os valores de capacidade máxima de adsorção do estudo ficaram entre 20 a 400 mg g<sup>-1</sup>, muito próxima a observada neste experimento.

Figura 21 – Ajuste dos modelos de isotermas as curva de equilíbrio de adsorção de LAS por CARC em a)15°C, b)25°C, c)35°C, d)45°C ( $m/V=0,4\text{gL}^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm)

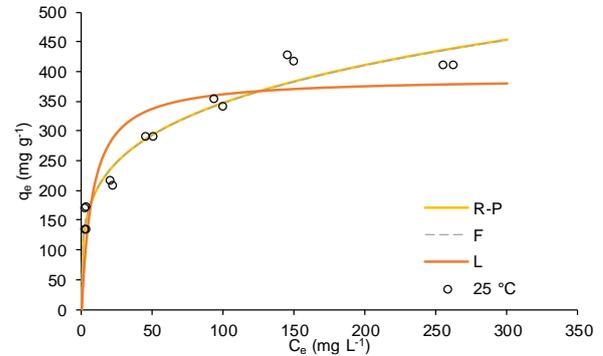
a) 15°C



$$q_{e \text{ Obs}} = 403,9 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_{e \text{ Est}} = 397,5 \text{ mg g}^{-1}$$

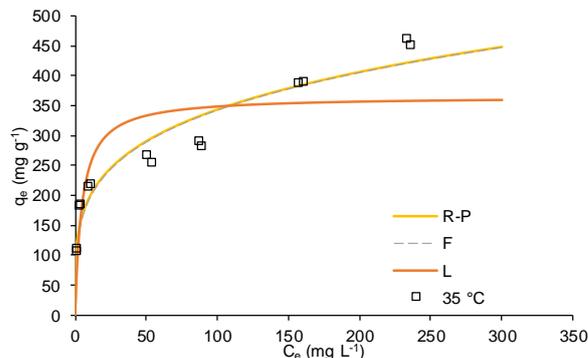
b) 25°C



$$q_{e \text{ Obs}} = 428,6 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_{e \text{ Est}} = 433,8 \text{ mg g}^{-1}$$

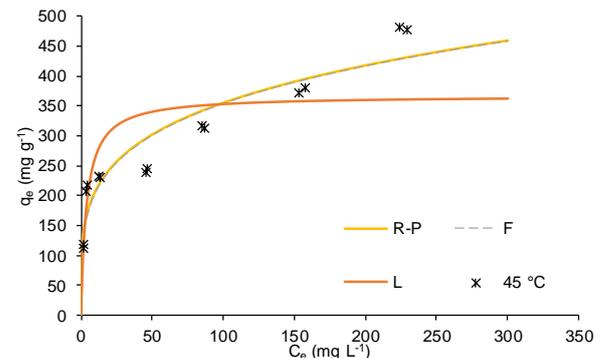
c) 35°C



$$q_{e \text{ Obs}} = 461,9 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_{e \text{ Est}} = 427,8 \text{ mg g}^{-1}$$

d) 45°C



$$q_{e \text{ Obs}} = 481,8 \text{ mg g}^{-1}$$

$$q_{e \text{ Est}} = 439,7 \text{ mg g}^{-1}$$

Legenda: R-P) Modelo de Redlich-Peterson; L) Modelo de Langmuir; F) Modelo de Freundlich;  $q_{e \text{ Obs}}$  = maior capacidade de adsorção observada experimentalmente;  $q_{e \text{ Est}}$  = capacidade de adsorção estimada pelo modelo de Freundlich e Rendlich-Peterson em  $C_e$  de 250  $\text{mg L}^{-1}$ .

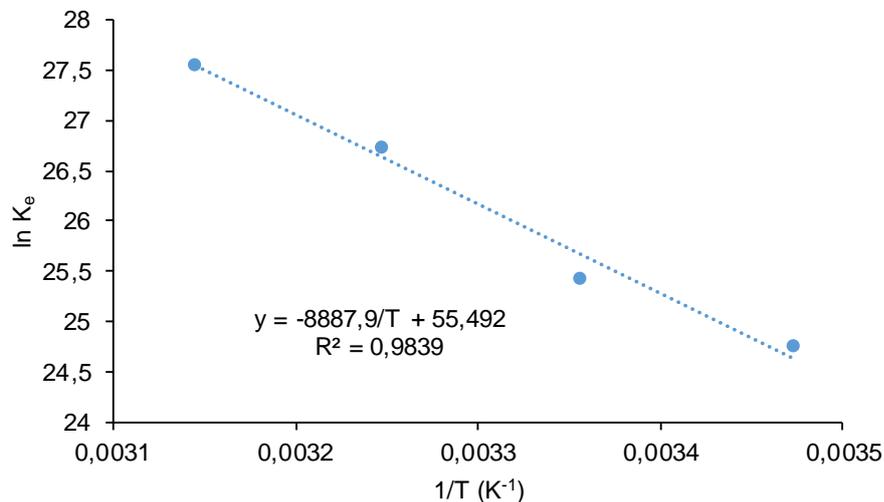
Enquanto as concentrações de equilíbrio variaram entre 228,6 e 262,0  $\text{mg L}^{-1}$ , foi adotado na Figura 21 um valor de  $C_e$  de 250,0  $\text{mg L}^{-1}$  para comparar os resultados experimentais com as estimativas de Freundlich e de Rendlich-Peterson, que são muito próximas. As capacidades de adsorção máximas observadas para as maiores concentrações de equilíbrio variaram entre 403,9 e 481,8  $\text{mg g}^{-1}$ , de modo direto com o aumento da temperatura. A  $q_e$  estimada nos experimentos de maiores concentrações de equilíbrio tiveram uma variação menor, entre 397,5 a 439,7  $\text{mg g}^{-1}$ , subestimando os dados experimentais para as maiores temperaturas.

Estudos de adsorção com o mesmo carvão utilizado deste estudo para tratamento de corantes verificaram que os parâmetros dos modelos de isotermas

indicaram adsorção física. A conclusão do estudo apontou que, como o carvão ativado possui diferentes composições químicas em seus sítios ativos, os sítios com maior energia de ativação são responsáveis pela adsorção química, enquanto outros sítios de menor energia de adsorção são responsáveis pelo processo mecanismo de adsorção físico (MANERA et al, 2018).

A partir do efeito da temperatura foram calculados os parâmetros termodinâmicos da adsorção do LAS por CARC. A Figura 22 apresenta o gráfico de Van't Hoff, que correlacionam a constante de equilíbrio ( $K_e$ , obtidas pelo modelo de Rendlich-Peterson) com a temperatura.

Figura 22 - Gráfico de Van't Hoff da adsorção do LAS por CARC ( $m/V=0,4g/L^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm)



A partir dos valores de angulação da reta da Figura 22 é possível obter os valores de entalpia e entropia do sistema, bem como a energia livre de Gibb's para diferentes temperaturas, através das equações 7 e 8. A Figura 23 apresenta os valores estimados dos parâmetros termodinâmicos.

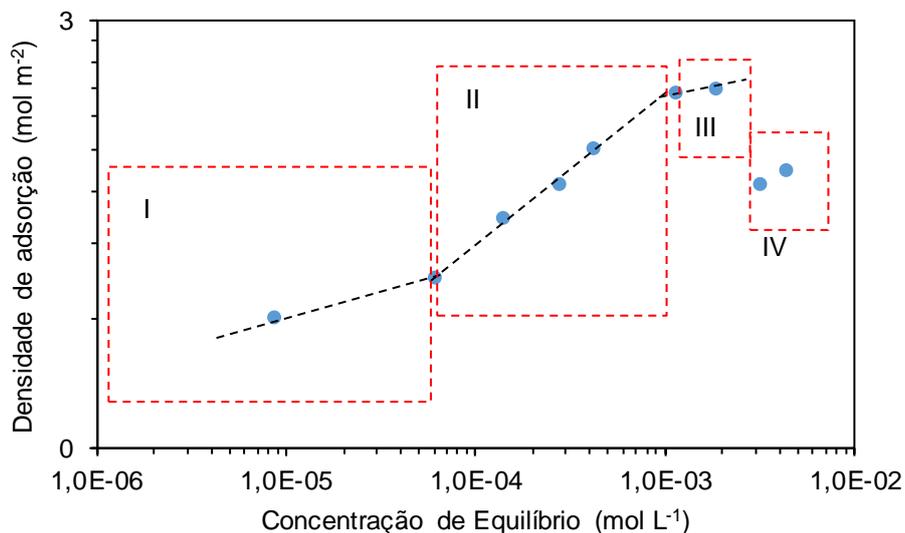
Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de LAS por CARC ( $m/V=0,4g/L^{-1}$ ; pH 2,5; 100rpm)

Temperatura		$\Delta S^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta G^\circ$
(°C)	(K)	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )	(kJ mol <sup>-1</sup> )
15	288			-58,98
25	298			-63,59
35	308	0,46	73,89	-68,21
45	318			-72,82

Os valores negativos de energia livre de Gibb's ( $\Delta G^\circ$ ) comprovam a espontaneidade do processo de adsorção. O valor de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) de  $+73,89 \text{ kJ mol}^{-1}$  representa um processo endotérmico e uma adsorção física forte ou adsorção química, como por interações eletrostáticas (que possuem valores de entalpia na ordem de 20 a  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ , segundo Bonilla-Petriciolet et al (2017)). Ainda, é possível que coexistam ambas as ligações, físicas e químicas, em diferentes partes da partícula de adsorvente, que não é homogênea e possui diferentes sítios ativos (MANERA et al, 2018). Como “ $-T.\Delta S^\circ$ ” é de maior magnitude que “ $\Delta H^\circ$ ”, assume-se que a adsorção é um processo controlado pela entropia (BONILLA-PETRICIOLET et al, 2017).

A Figura 23 apresenta o efeito da formação de micelas, em um gráfico logarítmico das isotermas em concentrações iniciais de LAS de 0,05 até  $1,6 \text{ g L}^{-1}$ , considerando a área superficial do CARC de  $800,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Conforme proposto por Chang et al (2018) e Paria e Khilar (2004), a isoterma de adsorção de surfactantes em sólidos hidrofílicos apresentam geralmente 4 regiões distintas, referentes ao arranjo molecular e micelar, também destacadas na imagem.

Figura 23 - Isoterma de adsorção de LAS em em concentrações iniciais de 50 a  $1600 \text{ mg L}^{-1}$  ( $m/V=0,4 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 2,5$ ; 100rpm)



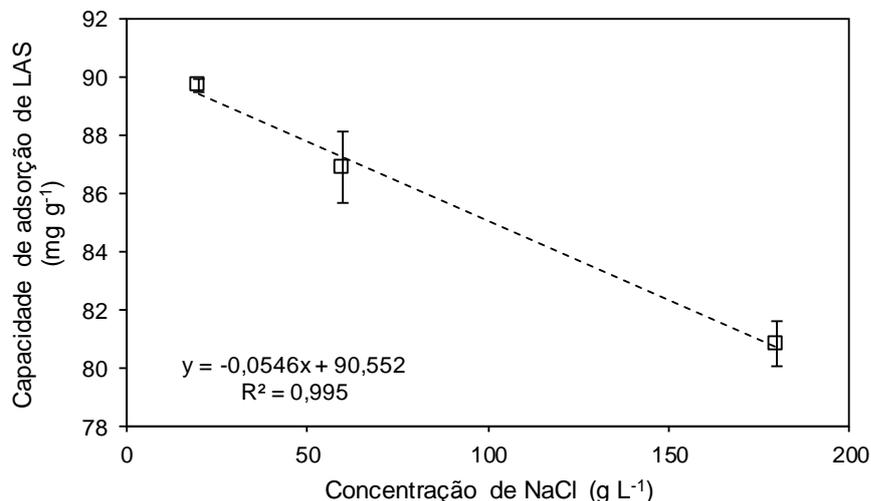
Segundo os autores, a etapa inicial de adsorção na etapa I é menos intensa que a adsorção da etapa II, onde as moléculas de surfactante iniciam a ficarem perpendiculares em relação a superfície do adsorvente, aumentando a disponibilidade

dos sítios de adsorção. Uma redução dessa intensidade é observada na etapa III, quando começam a se formar hemi-micelas, uma sobreposição devido a atratividade lateral do grupo hidrofóbico dos surfactantes, voltando a extremidade polar ao adsorbato e às moléculas de água, que também é polar (CHANG et al, 2018; PARIA; KHILAR, 2004).

Na etapa 4, ocorre a concentração crítica de micelas, estagnando a capacidade de adsorção, e em alguns casos, reduzindo essa capacidade, conforme observado neste experimento. Isto ocorre porque as moléculas de surfactantes passam a ser mais atraídas pelas suas micelas do que pelo adsorbente (PARIA; KHILAR, 2004). Logo, a formação de micelas na solução em equilíbrio é prejudicial a capacidade de adsorção.

Quanto a influência da presença de eletrólitos, a Figura 24 demonstra o declínio da capacidade de adsorção, de modo linear, até 50% de saturação por NaCl. Isso representa que, para estes moldes, a saturação de sal compete com a adsorção de LAS e reduziria em cerca de  $19,67 \text{ mg g}^{-1}$  a capacidade de adsorção. Isto indica a proporção em que os ânions de  $\text{Cl}^-$  tomam lugar do  $\text{SO}_3^-$  nos sítios ativos.

Figura 24 - Influência da presença de eletrólitos na adsorção de LAS ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $m/V=1\text{gL}^{-1}$ ; 12h;  $25^\circ\text{C}$ ; pH 2,5; 100rpm)

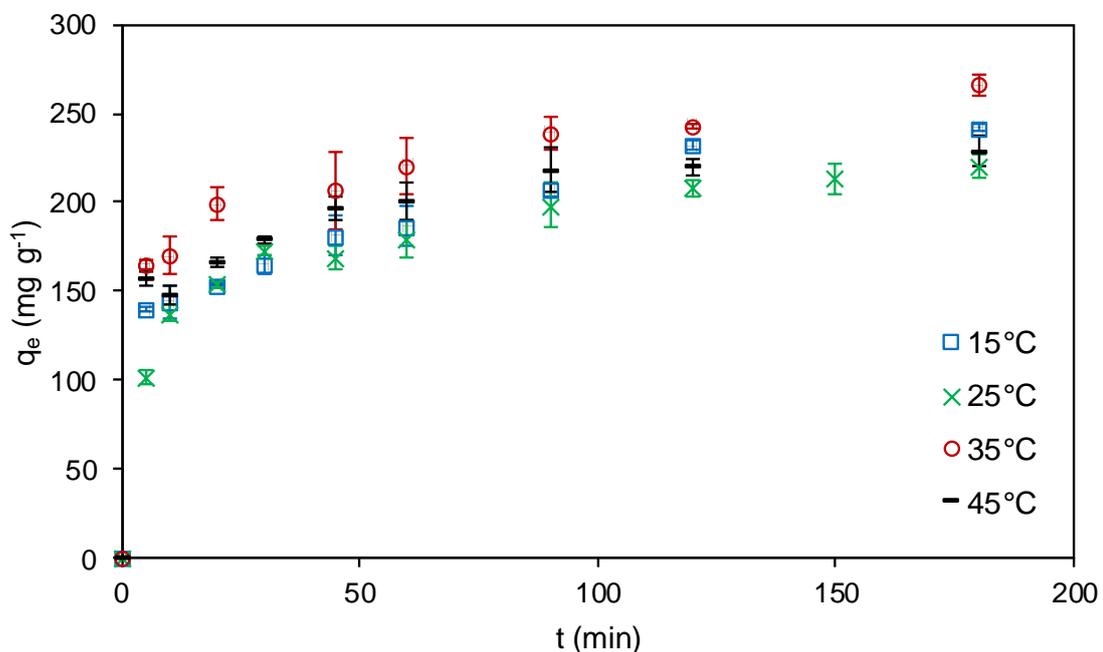


#### 4.1.3 Cinéticas de adsorção do LAS por CARC

As cinéticas de adsorção do LAS por CARC são apresentados pela Figura 25. É visível que todos os ensaios seguem uma mesma tendência, sem se dispersarem

ou oscilarem ao longo dos ensaios. É possível perceber uma ascendência inicial superior para os ensaios de maiores temperaturas, que se mantém até o final dos experimentos, com destaque para os ensaios em 35°, que superam os outros experimentos em termos de capacidade de adsorção ( $q_e$ ), em contraste com a os ensaios em 25°C, que sempre se mantém inferiores em relação aos demais. Os ensaios a 15°C superam as capacidades de adsorção dos ensaios a 45°C após 100 minutos de experimento.

Figura 25 - Cinéticas de adsorção de LAS por CARC para as temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 2,5$ ; 100rpm)



A Tabela 10 sumariza os parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estimados para adsorção de LAS em carvão ativado. Os valores de  $R^2$  ajustado variaram entre 0,76 e 0,88, e entre 0,88 e 0,95 para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, o que orienta o melhor ajuste ao segundo modelo, que também apresentou valores menores de erro SSE.

As capacidades de adsorção estimadas variaram entre 200,5 a 240,8  $\text{mg g}^{-1}$  para o modelo de Pseudo-primeira ordem, enquanto para o modelo de Pseudo-segunda ordem essa variação foi de 215,7 a 255,5  $\text{mg g}^{-1}$ . Os menores valores correspondem a maior temperatura de estudo, 45 °C. No entanto, as maiores capacidades de adsorção estimada são a 35 °C, no montante de 255,5  $\text{mg g}^{-1}$  para Pseudo-segunda ordem e de 240,8 para Pseudo-primeira ordem. O maior valor

observado se aproxima disso, sendo na mesma temperatura atingindo uma  $q_e$  de 265,2 mg g<sup>-1</sup>.

Tabela 10 - Parâmetros dos modelos cinéticos ajustado aos dados experimentais da adsorção do LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 2,5$ ; 100rpm)

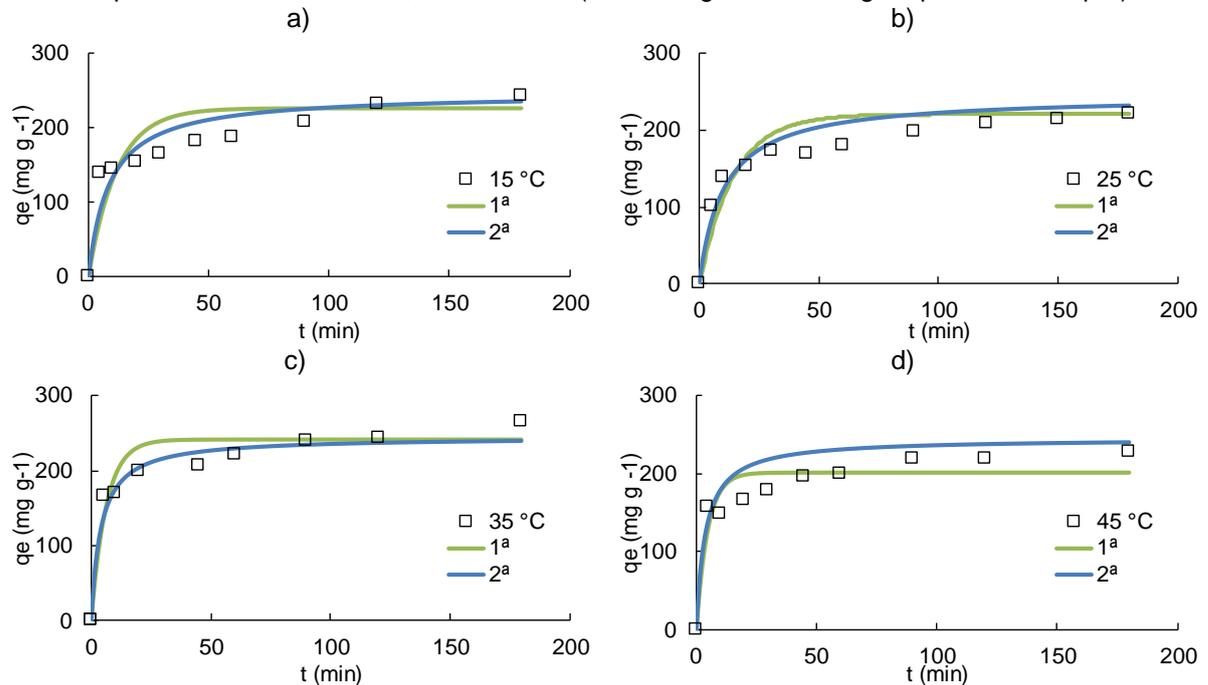
Pseudo-primeira ordem						
T (°C)	$q_1$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R^2_{aj}$	SSE	$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )
15	225,2	0,08533	0,7707	0,7612	33,2	268,3
25	220,6	0,07051	0,8607	0,8566	22,9	252,7
35	240,8	0,16097	0,8833	0,8774	25,4	274,3
45	200,5	0,21304	0,8797	0,8730	21,9	233,5
Pseudo-segunda ordem						
T (°C)	$q_2$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R^2_{aj}$	SSE	$q_{e,exp}$ (mg g <sup>-1</sup> )
15	245,7	0,00048	0,8873	0,8826	23,3	268,3
25	235,8	0,00043	0,9474	0,9458	14,1	252,7
35	255,5	0,00094	0,9474	0,9447	18,0	274,3
45	215,7	0,00144	0,9390	0,9356	15,6	233,5

Apesar de os modelos indicarem uma menor capacidade de adsorção no equilíbrio para a temperatura de 45 °C, as constantes  $K_1$  e  $K_2$  são maiores para esta temperatura, o que representa uma rápida adsorção nos momentos iniciais de contato entre o adsorvente e o adsorbato, indicando maior velocidade na transferência de massa. O aumento da temperatura é responsável direto da redução da viscosidade do meio líquido, acarretando na mais fácil difusão interna nos poros (PICCIN et al, 2013).

Manera et al (2018) observaram valores similares para os parâmetros cinéticos para a adsorção dos corantes vermelho e preto ácido (AR357 e AB210) pelo mesmo carvão ativado deste estudo, com capacidade de adsorção no equilíbrio estimada em 179,4 mg g<sup>-1</sup>,  $K_1$  de 0,217 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e  $K_2$  de 0,002 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, valores similares aos destes ensaios, inclusive quanto ao tempo até o equilíbrio ser próximo de uma hora. Para a adsorção de surfactantes por carvão ativado, foi obtido valor de  $K_2$  de entre 0,0003 e 0,0007 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> por Zhang et al (2017), em média inferiores aos apresentados neste estudo.

Para melhor investigação do comportamento cinético, a Figura 26 apresenta os dados observados plotados junto aos modelos de Pseudo-primeira e Pseudo-segunda ordens.

Figura 26 - Ajuste dos modelos cinéticos aos dados de adsorção de LAS por CARC para as temperaturas de 15°C, 25°C, 35°C e 45°C ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 2,5$ ; 100rpm)



Legenda: 1ª) Modelo de Pseudo-primeira ordem; 2ª) Modelo de Pseudo-segunda ordem.

Mi-na et al (2006) observaram capacidade de adsorção de até  $229\text{ mg g}^{-1}$  na adsorção de surfactantes por resíduos de couro, também com melhor correlação com o modelo de Pseudo-segunda ordem. Porém, os autores aplicaram concentrações de até  $500\text{ mg L}^{-1}$  de LAS, o que favoreceu a alta capacidade encontrada, e o tempo até observarem valores próximos do equilíbrio foi de cerca de 5 horas.

O gráfico de Weber e Morris é apresentado na Figura 27, e correlaciona a densidade de adsorção ( $q_t/q_e$ ) com a raiz quadrada do tempo. Este gráfico é importante para demonstrar os efeitos de transferência de massa no adsorvente, relacionados com a inclinação das porções lineares dos dados.

Observa-se, na Figura 27 que os dados cinéticos de adsorção possuem uma tendência que não passa pela origem, indicando que a adsorção tem como principal fenômeno resistivo a difusão no interior da partícula (LIMA et al, 2015). As constantes cinéticas de pseudo-segunda ordem podem ser aplicadas para encontrar a Energia de ativação, de acordo com a teoria de Arrhenius. A

Figura 28 apresenta o gráfico de Arrhenius, que correlaciona a constante cinética com a temperatura.

Figura 27 - Gráfico de Weber e Morris dos dados cinéticos de adsorção de LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 2,5$ ;  $100\text{rpm}$ )

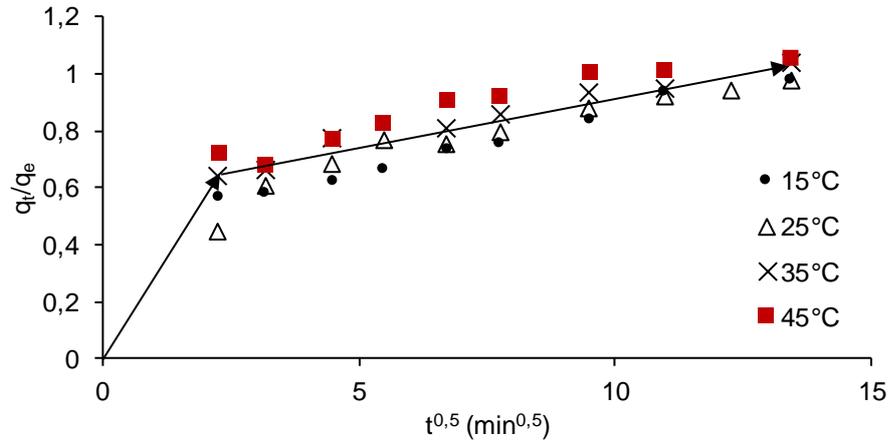
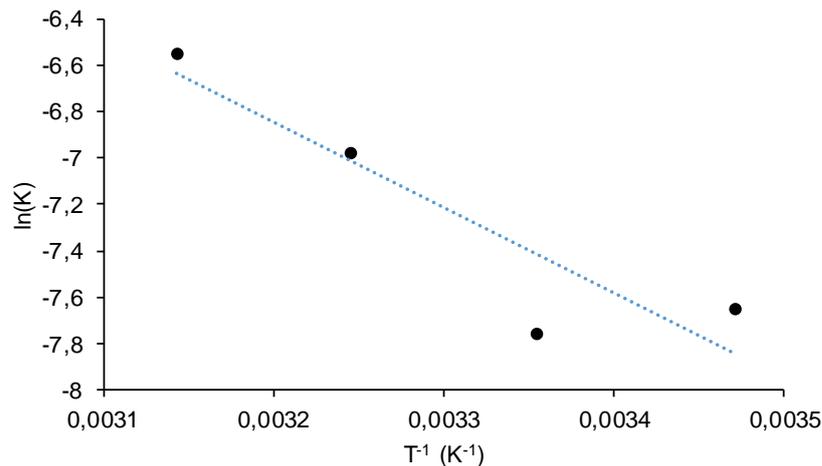


Figura 28 - Gráfico de Arrhenius dos ensaios cinéticos da adsorção de LAS por CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $m/V=0,2\text{gL}^{-1}$ ;  $\text{pH}= 2,5$ ;  $100\text{rpm}$ )

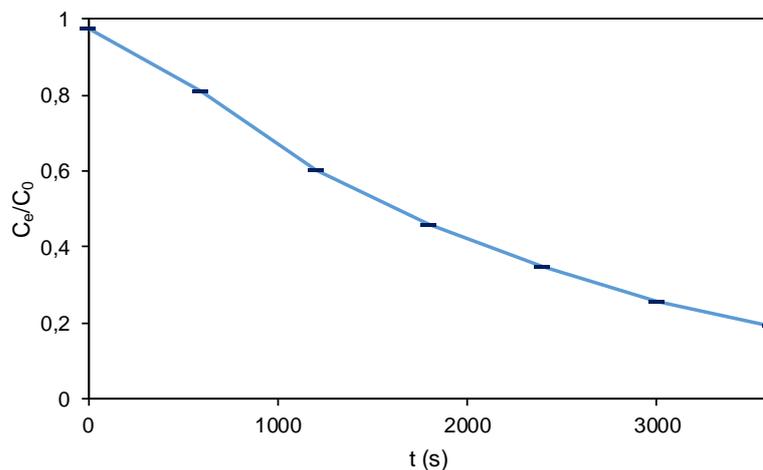


A energia de ativação, obtida pela inclinação do gráfico de Arrhenius dividida pela constante ideal dos gases, é de  $27,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . De acordo com a descrição dos mecanismos de adsorção proposta por Inglezakis e Zorpas (2012), esse valor é comum para adsorção física ou trocas iônicas, e ainda é um indício da ocorrência do fenômeno de difusão intra-partícula (KARACA et al, 2004; LIMA et al, 2015).

A Figura 29 apresenta o ensaio realizado na coluna de comprimento zero (*zero length column*). Em 150 minutos de ensaio mais de 98% do LAS havia sido removido. A capacidade de adsorção máxima observada neste ensaio foi de  $42,68 \text{ mg g}^{-1}$ . Schouten et al (2009) realizaram ensaio em condições similares, com exceção da vazão, que variou entre  $20$  e  $60 \text{ mL min}^{-1}$ , e observaram a redução da concentração da mistura em cerca de 20% para após 1 hora de experimento, similar ao observado

neste experimento. Os autores esclarecem, entretanto, que não houve mudança significativa decorrente das alterações de vazão. Isso ocorre devido à alta velocidade de fluido que, ao percolar rapidamente pelo carvão da coluna, possui tempo de residência reduzido, interferindo negativamente no processo de difusão intra-partícula (BABU; GUPTA, 2005). Esse fator, no entanto, é compensado pela maior taxa de transferência de massa. Além disso, Schouten et al (2009) determinaram uma capacidade de adsorção de  $370 \text{ mg g}^{-1}$  estimado pelo modelo de isoterma de Langmuir, próximo aos valores encontrados neste estudo e coeficiente de difusão de seus experimentos com LAS em carvão ativado foi de cerca de  $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , que não foi influenciado pelo tamanho da partícula.

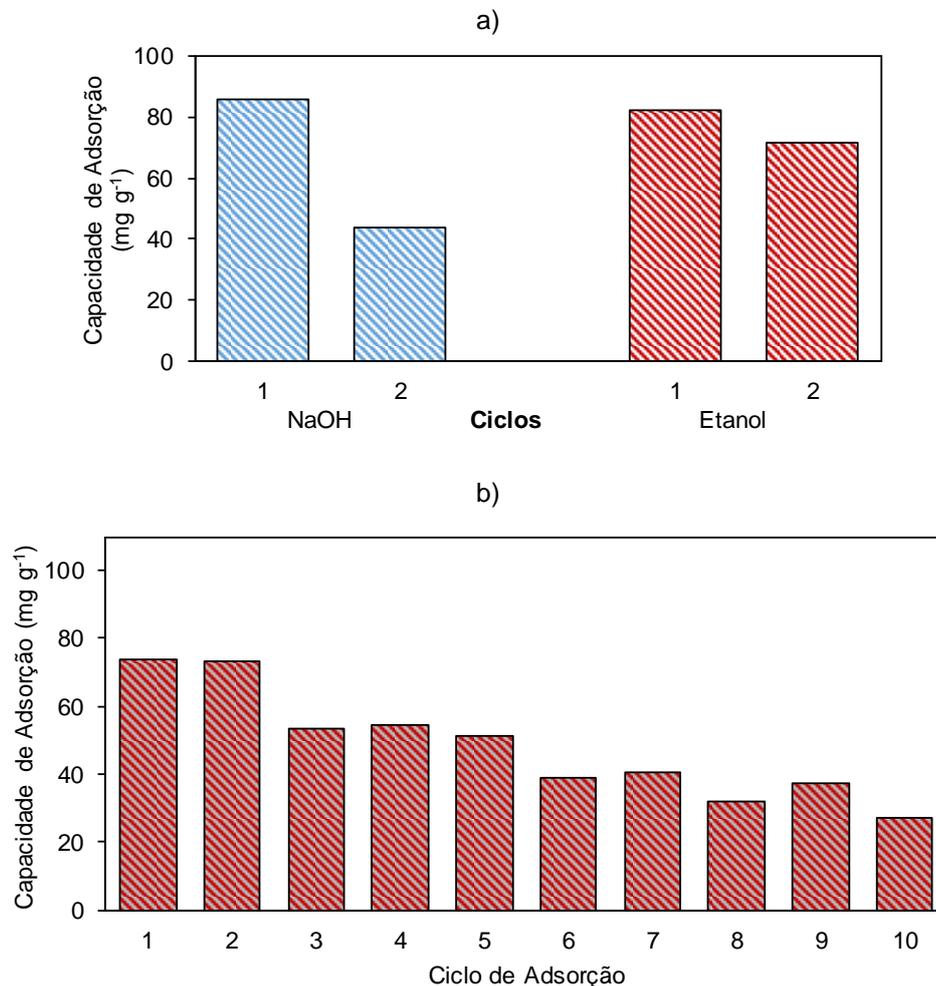
Figura 29 – Concentração relativa de LAS no tempo no ensaio de adsorção em coluna *zero length column* com CARC ( $Q=50\text{mLh}^{-1}$ ;  $m/V=2,0\text{gL}^{-1}$ ;  $\text{pH } 2,5$ ;  $25^\circ\text{C}$ )



#### 4.1.4 Dessorção e reúso do adsorvente

Foram realizados dois ensaios em duplicata para avaliar o ciclo de vida do CARC. Após dois ciclos de adsorção e dessorção, utilizando como solventes NaOH e Etanol, já foi possível verificar diferença significativa entre os dois métodos. A capacidade de adsorção após a dessorção por NaOH se reduziu de  $85,5 \text{ mg g}^{-1}$  para  $43,8 \text{ mg g}^{-1}$ , ou seja, perdeu-se 48,8% da eficiência do adsorvente. Enquanto para o primeiro reciclo do ensaio com o etanol essa redução foi mais sutil, de  $82,2 \text{ mg g}^{-1}$  para  $71,4 \text{ mg g}^{-1}$ , ou seja, perdeu-se apenas 13,1% de eficiência de adsorção no ciclo. Sendo assim, apenas os ensaios de dessorção por etanol 80% foram continuados. Os resultados dos ensaios de adsorção e dessorção são apresentados pela Figura 30.

Figura 30 - Ensaio de reciclo e reuso do CARC ( $C_0=100\text{mgL}^{-1}$ ;  $\text{pH}=2,5$ ;  $100\text{rpm}$ ;  $30\text{ min}$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $m/v=1,0\text{gL}^{-1}$ ) em: a) dois ciclos de adsorção de LAS utilizando como eluente  $\text{NaOH } 0,1\text{ mol L}^{-1}$  ou etanol 80%; e b) dez ciclos de adsorção de LAS utilizando como eluente etanol 80%.



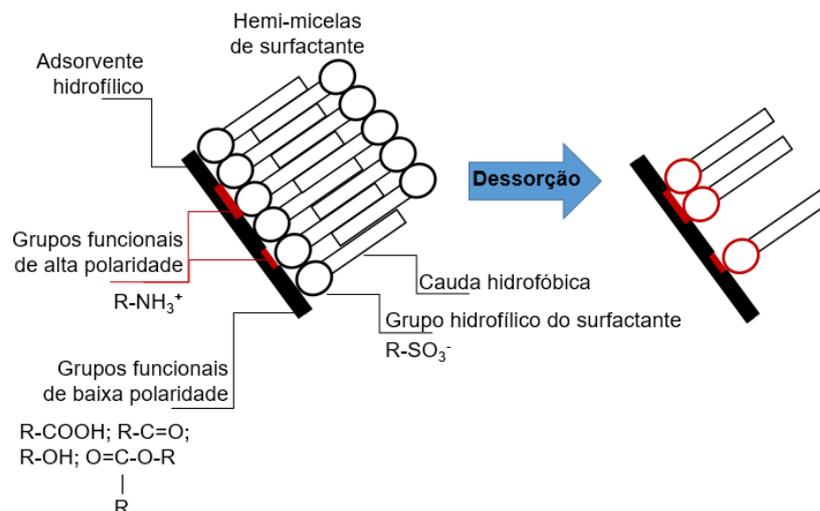
Quanto ao ensaio de dez ciclos de reuso do carvão ativado após dessorção por Etanol, conforme apresentado pela Figura 30b, é possível verificar que, após o sétimo ciclo, a capacidade de adsorção é de  $40,5\text{ mg g}^{-1}$ , representando uma perda de eficiência de 50,7%, similar aos resultados do primeiro reciclo de  $\text{NaOH}$ , apresentado pela Figura 30a, no segundo ciclo de adsorção. No fim dos 10 ciclos, a capacidade de adsorção do etanol é de apenas  $27,2\text{ mg g}^{-1}$ , reduzindo-se a eficiência à apenas 33,0% da capacidade inicial. No contexto de totalizar a massa de LAS adsorvida ao longo dos dez ciclos, as capacidades de adsorção somadas são de  $481,59\text{ mg g}^{-1}$  para o ensaio com Etanol. O Etanol possui maior potencial de dessorção que o hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) para as condições estudadas. Esse fato confirma a relevância das ligações hidrofóbicas já evidenciadas nos ensaios iniciais de  $\text{pH}$ , limitando a eficácia da dessorção química por  $\text{NaOH}$ .

Os ensaios de dessorção aplicado por Manera et al (2018) apresentaram eficiências de regeneração próximas a 50%, aplicando o método apenas com NaOH. Sendo assim, os autores determinaram que não ocorre somente uma adsorção de natureza física no carvão ativado de resíduo de couro, mas determinaram por meio de modelos que a energia de adsorção ocorre de maneira heterogênea na superfície do carvão. Ou seja, é provável que a presença de múltiplos agrupamentos funcionais no material adsorvente responda de uma maneira diferente para cada adsorbato.

Sendo assim, baseado na teoria de adsorventes hidrofílicos, como é o caso dos agrupamentos carboxila e lactona (MANERA et al, 2018), e ainda, do agrupamento amina presente em resíduos de couro (MINA et al, 2006), supõe-se que algumas moléculas de surfactantes adsorvidas em sítios ativos de grupos funcionais de forte polaridade ou atratividade com o seu grupo funcional sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) sofrem ligações por trocas iônicas e interações eletrostáticas fortes. Por isso essa natureza de adsorção é muitas vezes considerada química, quando o que possivelmente ocorre é uma adsorção de natureza mista. Ainda, por se tratar de um adsorvente heterogêneo, o etanol ser uma substância apolar, e os surfactantes possuírem uma cauda apolar, supõem-se duas possibilidades: que ocorra a ligação polar entre o eluente e o surfactante de maneira mais intensa que a adsorção; e também possa estar ocorrendo ligações apolares entre o surfactante e regiões apolares do adsorvente heterogêneo.

A Figura 31 ilustra o processo de dessorção de LAS deste ponto de vista. A melhor eficiência resultante da dessorção por Etanol pode ser devido as interações apolares entre a cauda do surfactante e o reagente.

Figura 31 - Processo de dessorção de LAS de adsorvente hidrofílico de superfície heterogênea



#### 4.1.5 Tratamento de efluente real de água cinza

O efluente bruto de água cinza coletado em banho doméstico foi tratado com doses de carvão ativado de resíduo de couro entre 0,2 e 3,0 g L<sup>-1</sup>, e teve o seu espectro UV-VIS determinado por espectrofotometria, para averiguar a redução na presença dos contaminantes dissolvidos (Santos et al, 2015). A Figura 32 apresenta a banda espectral das varreduras entre os comprimentos de onda de 200 e 800 nm e a Tabela 11 mostra os valores da área abaixo do espectro e os valores relativos a redução teórica de contaminantes. A concentração média do efluente bruto de água cinza coletada foi investigada em 110,82 mg L<sup>-1</sup> de surfactantes aniônicos.

Figura 32 - Espectro UV-Vis do efluente bruto de água cinza de banho e de seus tratamentos por diferentes dosagens de carvão ativado de resíduo de couro, variando de 0,2 a 3,0 g L<sup>-1</sup> (25°C; 100rpm)

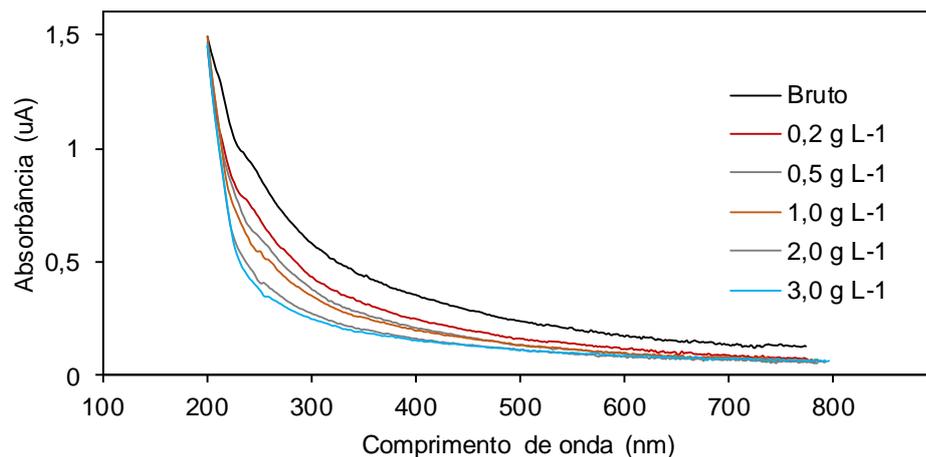
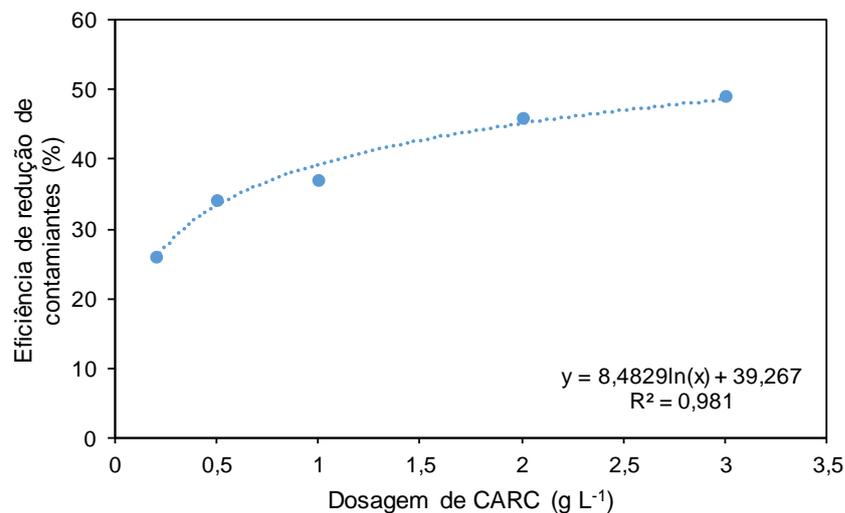


Tabela 11 - Variação da varredura espectral UV-VIS de água cinza de banho e seus tratamentos

Dosagem de carvão ativado (g L <sup>-1</sup> )	Soma espectral dos comprimentos de onda absorvidos	Eficiência de redução de contaminantes
0 (efluente bruto)	212,4	
0,2	157,9	26%
0,5	140,4	34%
1,0	132,8	37%
2,0	113,7	46%
3,0	109,1	49%

Como convenção deste ensaio, todos os valores de absorvância foram considerados como contaminantes. Para esta convenção, a adição gradual de adsorvente CARC contribuiu diretamente para a redução desses prováveis contaminantes, sendo que, com uma análise gráfica dos dados, o comportamento se aproxima de uma escala logarítmica, conforme apresentado pela Figura 33 ( $R^2=0,981$ ). Os melhores resultados obtidos foram para as maiores dosagens de CARC, havendo uma tendência de estabilização, onde as substâncias diluídas não seriam mais passíveis de remoção por adsorção. Dentre elas, possíveis substâncias catiônicas ou não-iônicas, inclusive surfactantes, ou outras não compatíveis para os sítios ativos do CARC dentro das condições dos experimentos.

Figura 33 - Eficiência de redução de contaminantes em efluente de águas cinzas por adsorção de CARC (25°C; 100rpm)

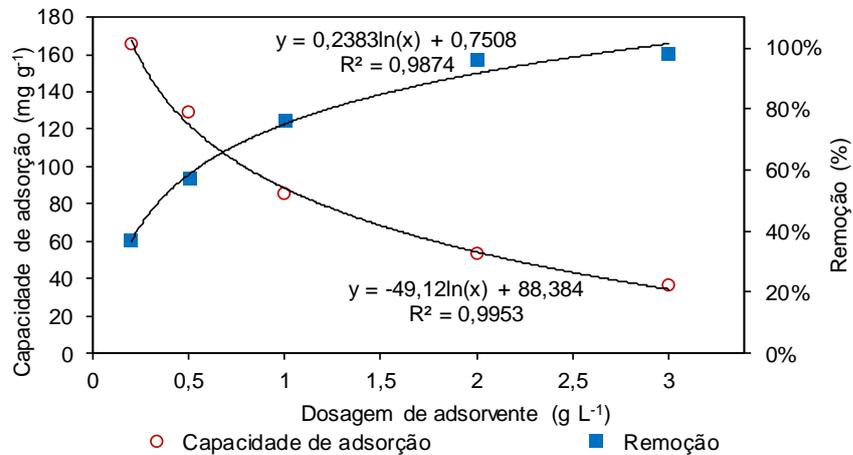


Para todos os tratamentos, foi monitorada a remoção de surfactantes aniônicos. A Figura 34 apresenta os resultados da variação da dosagem de adsorvente na remoção de surfactantes aniônicos do efluente real.

A remoção de surfactantes aniônicos foi superior a 95% no tratamento por adsorção em doses de carvão ativado de resíduo de couro a partir de 2,0 g L<sup>-1</sup>. Nesta dosagem, a capacidade de adsorção foi de 52,69 mg g<sup>-1</sup>, atingindo uma concentração final de 4,6 mg L<sup>-1</sup>.

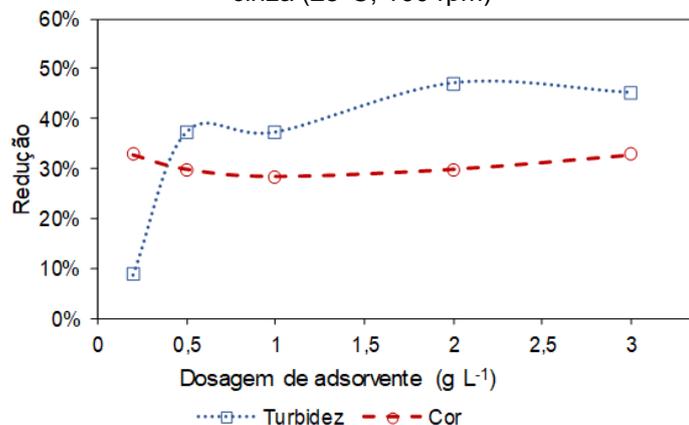
A tendência do decréscimo da capacidade de adsorção com o incremento da massa de adsorvente é usual. Isso ocorre devido ao aumento proporcional de sítios ativos de adsorção, que podem superar a demanda das moléculas de adsorvato em ocasião da superdosagem de adsorvente (YAGUB et al., 2014).

Figura 34 - Efeito da dosagem de adsorvente na remoção de surfactantes aniônicos no tratamento de efluente real de água cinza de banho doméstico (25°C; 100rpm)



A remoção de solução aquosa de LAS a 100 mg L<sup>-1</sup> nos ensaios cinéticos foi de 40% em 60 minutos de ensaio, muito próximo ao observado neste tratamento de efluente real, onde também se aplicou uma dosagem de 0,2 g L<sup>-1</sup>, e obteve-se uma remoção de 37%. Evidenciou-se um incremento de pH em relação a amostra bruta, que era inicialmente igual a 6,8, e aumentou gradualmente a 7,7 no tratamento da maior dosagem (3,0 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado). A variação de cor e turbidez é apresentada pela Figura 35, que apresenta uma estabilidade na redução de cor, que variou de 335 a 225 Hazens, e uma redução sutil de turbidez, que variou de 102 NTU no efluente bruto a 54 NTU após o tratamento com 2,0 g L<sup>-1</sup> de carvão ativado de resíduo de couro.

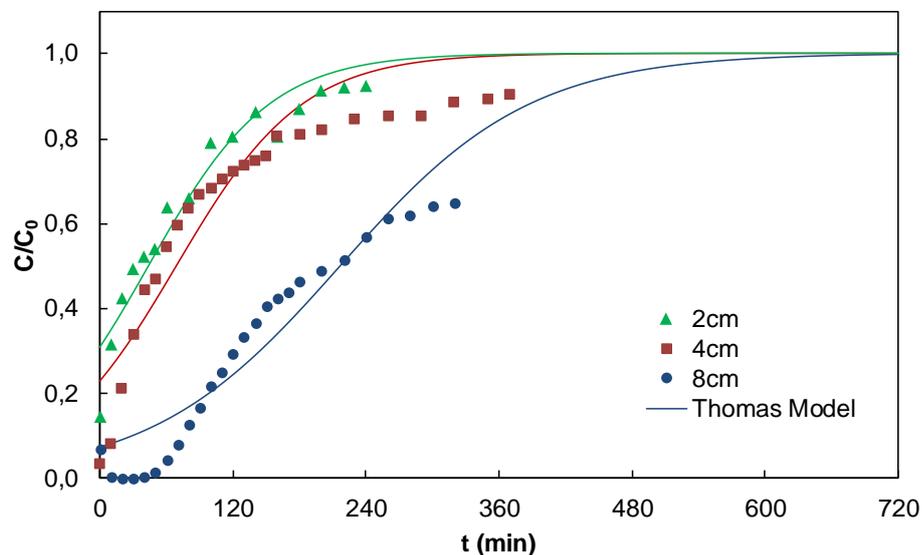
Figura 35 - Variação de cor e turbidez para diferentes dosagens de adsorvente no tratamento de água cinza (25°C; 100 rpm)



## 4.2 ADSORÇÃO E ELETRO-OXIDAÇÃO TRIDIMENSIONAL EM LEITO FIXO

Foram conduzidos ensaios de adsorção em leito fixo com carvão ativado granular comercial (CAG) gentilmente fornecido pela BBI Filtração. A primeira etapa de ensaios definiu os efeitos das variações de vazão, altura do leito e pH no processo. A Figura 36 apresenta o comportamento da adsorção de LAS em leito fixo de carvão ativado para diferentes alturas de leito, com os valores estimados pelo modelo de Thomas em linhas contínuas.

Figura 36 - Efeito da altura do leito sobre a adsorção de LAS por CAG ( $Q=15\text{mLmin}^{-1}$ ; pH 6,5)

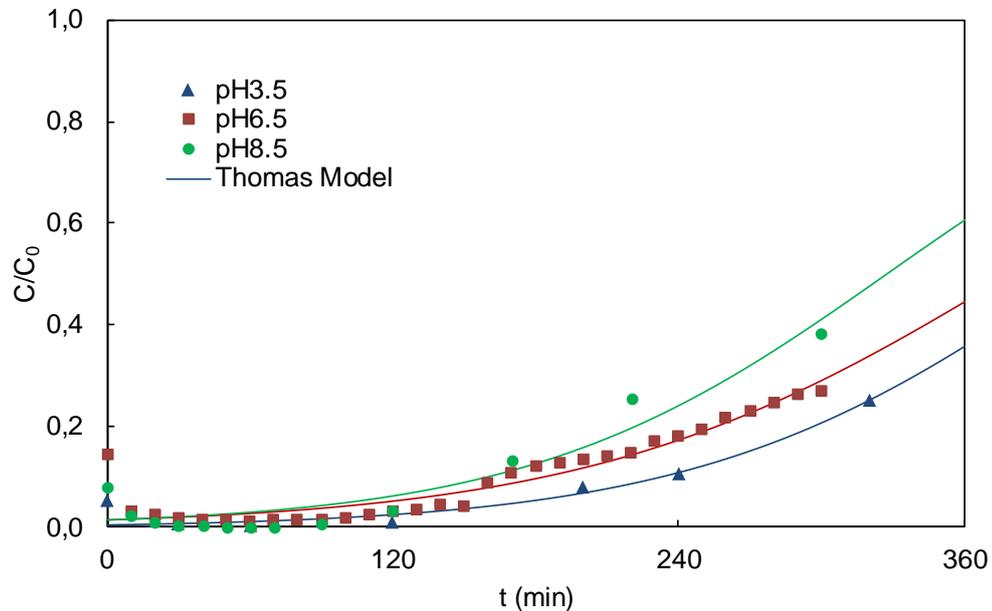


Como pode ser observado, o leito de 2 cm e 4 cm de GAC são os primeiros a atingir a saturação. Já para o leito de 8 cm de GAC não foi possível observar experimentalmente a saturação, a qual foi estimada pelo modelo de Thomas em 8 horas. Os valores observados de concentração de saída na coluna 8 cm se mantêm próximos de zero durante cerca de 50 minutos, o que não é observado nos outros ensaios deste comparativo. A Figura 37 mostra a influência do pH nas curvas de ruptura.

A influência do pH nas curvas de ruptura, apesar de sutil, mostra que o comportamento mais favorável de adsorção se dá em pH 3,5, ou seja, em meio ácido. Tendência similar ao que ocorreu nos testes de pH em batelada da seção anterior. Isso se dá devido a protonação da superfície do carvão ativado em pH ácido, atraindo

o polo de íons negativos do surfactante aniônico. Pelo período observado de 300 minutos, a saturação variou de 21% para o meio ácido a 38% em meio básico.

Figura 37 - Efeito do pH sobre a adsorção de LAS por CAG ( $Q=5\text{mLmin}^{-1}$ ;  $h=4\text{cm}$ )

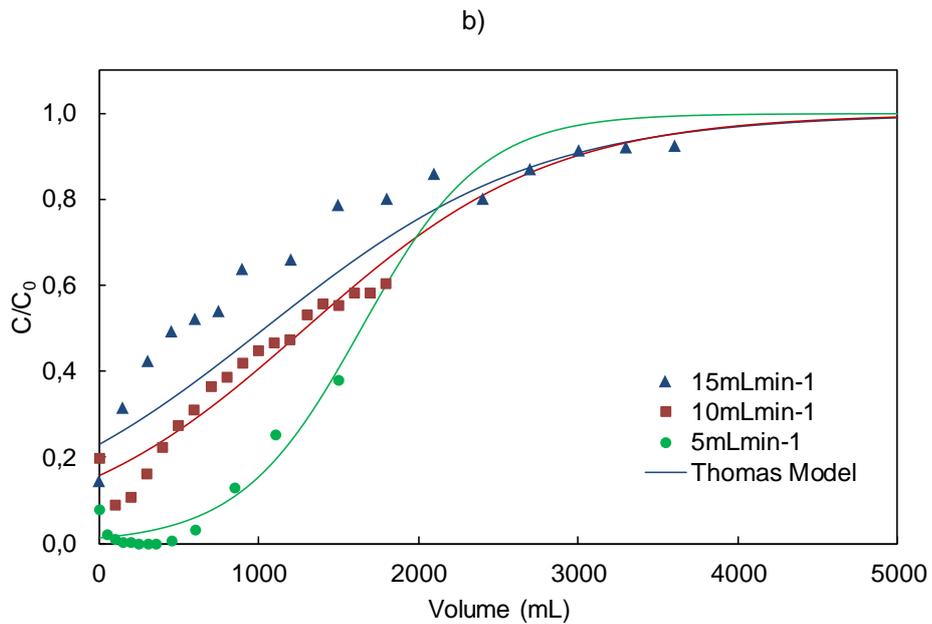
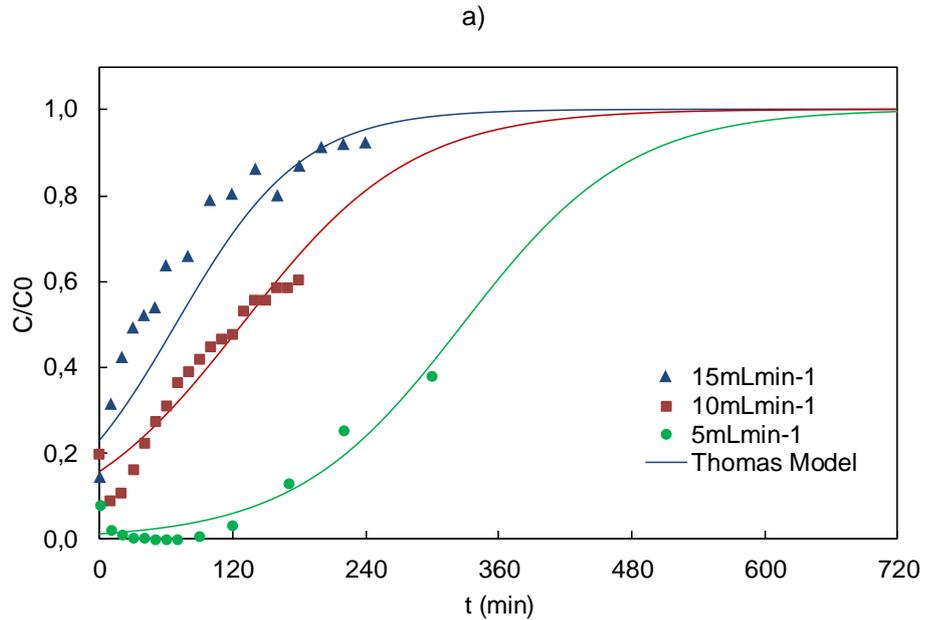


O último efeito avaliado, da variação de vazão, é apresentado pela Figura 38. Este também é expresso em função do volume tratado, a fim de melhor comparar os tratamentos.

Para as duas maiores taxas de vazão, a concentração efluente de LAS nos instantes iniciais é superior a  $2,0\text{ mg L}^{-1}$  ( $C/C_0 > 0,013$ ). Este é o ponto de ruptura considerado neste estudo, embasado nas recomendações da legislação estadual vigente (RIO GRANDE DO SUL, 2017).

A Tabela 12 resume todos os parâmetros estimados pelo modelo de Thomas para os ensaios apresentados. Foram calculados com base nisso as zonas de transferência de massa (ZTM), conforme apresentado pela equação 11. De acordo com o descrito pela Tabela 12, a capacidade de adsorção máxima estimada foi de  $21,78\text{ mg g}^{-1}$  para as condições de pH ácido, em coluna de 4 cm e vazão de  $5\text{ mL min}^{-1}$ . Os menores valores de capacidade de adsorção foram observados nas vazões mais altas.

Figura 38 - Efeito da vazão na adsorção de LAS por CAG ( $h=4\text{cm}$ ;  $\text{pH } 6,5$ ) em termos de a) tempo e b) Volume



Quando comparada com a capacidade de adsorção dos experimentos em batelada realizados com CARC, os valores dos ensaios em leito fixo por CAG foram até 20 vezes inferiores. No entanto, ainda é notável o potencial de atendimento da legislação, e as informações apresentadas neste estudo podem servir de base para futuros dispositivos de tratamento.

Tabela 12 - Parâmetros de adsorção de leito fixo

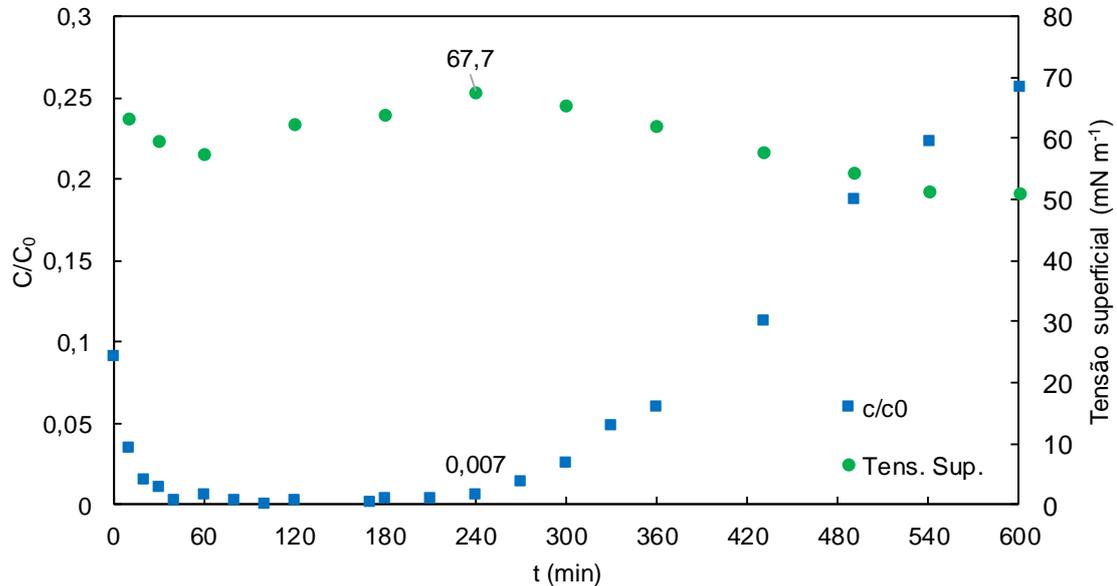
Q (mL min <sup>-1</sup> )	h (cm)	pH	k <sub>Th</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	t <sub>b,Th</sub> (min)	t <sub>b,o</sub> (min)	ZTM (cm)
Efeito da altura do leito (h)							
15,0	2,0	6,5	0,122	14,061	-190,0	no	3,8
15,0	4,0	6,5	0,117	11,083	-170,0	no	6,8
15,0	8,0	6,5	0,078	17,437	-150,0	50,0	10,6
Efeito do pH							
5,0	4,0	3,5	0,084	21,783	70,0	150,0	3,6
5,0	4,0	6,5	0,075	20,360	0,0	90,0	4,0
5,0	4,0	8,5	0,088	17,559	20,0	100,0	3,9
Efeito da vazão (Q)							
5,0	8,0	6,5	0,048	19,507	130,0	270,0	7,1
10,0	8,0	6,5	0,081	19,372	-120,0	110,0	10,0
15,0	8,0	6,5	0,078	17,437	-150,0	50,0	10,6

no: não observado; k<sub>Th</sub>: constante cinética de Thomas; q<sub>e</sub>: capacidade de adsorção; t<sub>b,Th</sub>: tempo de ruptura estimado pelo modelo de Thomas; t<sub>b,o</sub>: tempo de quebra observado; ZTM: zona de transferência de massa.

O tempo de ruptura observado nos experimentos foi maior que o estimado pelo modelo de Thomas, sendo o maior tempo observado de 270 minutos, enquanto neste mesmo experimento é estimado pelo modelo o tempo de 130 minutos. Os tempos estimados como negativos indicam que a adsorção tende a apresentar efluente com concentrações maiores que os limites da legislação desde o início. Apesar disso, experimentalmente foram observados tempos acima de 50 minutos antes da ruptura para 87% dos experimentos, enquanto o modelo prevê essa situação para apenas 50% dos casos. Ou seja, há clara subestimação do modelo para o observado experimentalmente. Os menores valores de zona de transferência de massa estão relacionados aos maiores valores de capacidade de adsorção. Para o experimento de maior valor de q<sub>e</sub>, de 21,78 mg g<sup>-1</sup>, é estimada para a menor ZTM apresentada, de 3,6 cm.

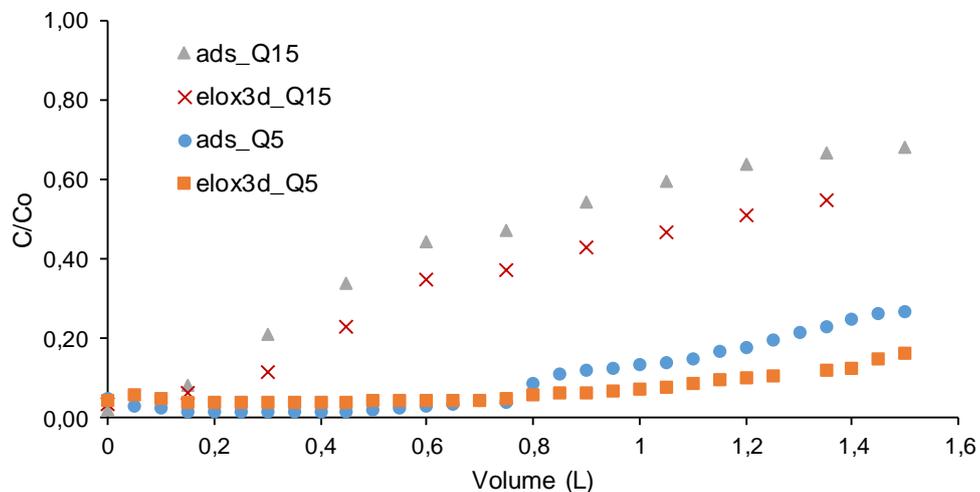
A tensão superficial do ensaio que apresentou maior tempo de ruptura foi monitorada, como demonstrado pela Figura 39. A tensão superficial variou entre 60 e 70 mN m<sup>-1</sup> no início do processo, até que no momento que antecede a ruptura do leito, em 240 minutos, a tensão superficial inicia um constante decréscimo. Concomitantemente, a concentração de saída inicia sua ascensão. Isso ajuda a compreender a adoção do limite de 2 mg L<sup>-1</sup> tomada pelos órgãos reguladores. Uma vez que a tensão superficial da água natural é modificada, ambientes aquáticos passam a trocar oxigênio e outros gases com a atmosfera com maior facilidade, podendo resultar em uma desestabilização ecológica (KUMAR et al, 2014).

Figura 39 - Comportamento da tensão superficial no decorrer do ensaio de adsorção de LAS por CAG (h=8cm; Q=5mLmin<sup>-1</sup>; pH 3,5)



A Figura 40 apresenta os resultados de eletro-oxidação tridimensional (ELOX3D) em comparação com os resultados obtidos para adsorção simples. As capacidades de adsorção para o tratamento do volume de 1,5 L de solução de LAS foram de 10,13 mg g<sup>-1</sup> e 12,75 mg g<sup>-1</sup> para os ensaios de adsorção e ELOX3D, respectivamente, a vazão de 15 mL min<sup>-1</sup>. Isso representa um aumento na capacidade de adsorção de 25,86%.

Figura 40 - Comparação entre ensaio de adsorção (ads) e eletro-oxidação tridimensional (elox3d) em vazão de 15 mL min<sup>-1</sup> (Q15) e 5 mL min<sup>-1</sup> (Q5)



Porém, nos ensaios de vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ , essa diferença foi de  $15,74 \text{ mg g}^{-1}$  para o ensaio de adsorção e  $15,48 \text{ mg g}^{-1}$  no ensaio de ELOX3D, o que não representa uma diferença significativa para baixas vazões.

Os ensaios de eletro-oxidação realizados experimentalmente sem a presença de CAG como meio filtrante não apresentaram nenhuma redução de surfactantes notável, o que indica que houve sinergia no tratamento, uma vez que a soma das eficiências dos tratamentos separados é menor que a eficiência do tratamento combinado (ANDRES-GARCÍA et al 2018).

A média de tensão aplicada foi de 61 volts para a vazão maior, que consumiu em média 4,2 kwh. Para o ensaio em vazão menor, a média de tensão aplicada foi e de 40 volts para a vazão menor, sendo o consumo médio de 2,4 kwh. Para ambos os ensaios, foi observado um claro crescimento nos valores de tensão de acordo com o passar do experimento, sendo de 30 a 80 volts na vazão de  $15 \text{ mL min}^{-1}$  e de 25 a 60 volts na vazão de  $5 \text{ mL min}^{-1}$ . Isso é um indício de um aumento na resistência no material adsorvente, devido a obstrução dos poros, ocupação dos sítios ativos, aumento da massa adsorvida e possível mineralização do material adsorvido.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi confirmada a adsorção do surfactante aniônico LAS (Alquilbenzeno Sulfonato Linear) por carvão ativado, sendo uma tecnologia recomendável ao tratamento de efluentes como águas cinzas em remoção desse contaminante. Sendo assim, contribuindo com os avanços na área de saneamento ambiental, visando o descarte mais seguro de efluentes e o reúso dos recursos.

Este estudo investigou que o pH ideal de adsorção de LAS em carvão ativado de resíduo de couro é em meio ácido, apesar de possuir boas condições também em meio básico, devido as interações hidrofóbicas entre adsorbato e adsorvente. As isotermas de equilíbrio foram de alta afinidade, que se correlacionaram melhor com os modelos de Freundlich e Rendlich-Peterson ( $R^2_{aj} > 0,88$ ), com valores de capacidade de adsorção observados de até  $481,8 \text{ mg g}^{-1}$ , acontecendo um processo espontâneo e endotérmico, indicando a formação de hemi-micelas na superfície de adsorção. Os ensaios cinéticos se correlacionaram melhor com o modelo de pseudo-segunda ordem ( $R^2_{aj} > 0,88$ ), guiada pelo fenômeno de difusão intra-partícula, com energia de ativação de  $27,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

A dessorção foi melhor sucedida por etanol do que hidróxido de sódio, o que indica que a superfície do adsorvente é heterogênea, coexistindo ligações de natureza física, eletrostáticas e químicas, além de ligações polares e apolares entre os surfactantes e os grupos ativos do carvão ativado de resíduo de couro.

A aplicação do tratamento em efluente real foram capazes de remover contaminantes de águas cinzas de banho, em especial surfactantes aniônicos com até 95% de eficiência de remoção, reduzindo inclusive outros parâmetros como turbidez e cor.

Para os ensaios em leito fixo, com carvão ativado granular comercial, as melhores condições observadas foram para as menores vazões, em pH ácido e para a altura de leito de 4 cm. Os ensaios de eletro-oxidação tridimensional, apesar de apresentarem melhores resultados de capacidade de adsorção, não demonstram resultados promissores ao processo. Recomenda-se, portanto, a adoção de outros materiais como eletrodos, para novos experimentos, podendo-se basear nas condições deste estudo.

## REFERÊNCIAS

- AÇIKYILDIZ, M.; GÜRSES, A.; GÜNES, K.; YALVAÇ, D. A comparative examination of the adsorption mechanism of an anionic textile dye (RBY 3GL) onto the powdered activated carbon (PAC) using various the isotherm models and kinetics equations with linear and non-linear methods. **Applied Surface Science**, v. 354, p. 279-284, 2015.
- ANDRADE, M. V. F. et al. Effects of hydraulic retention time, co-substrate and nitrogen source on laundry wastewater anionic surfactant degradation in fluidized bed reactors. **Bioresource Technology**. v. 224, p. 246–254, 2017.
- ANDRÉS GARCÍA, E. et al. Hybrid electrochemical-granular activated carbon system for the treatment of greywater. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 405-411, 2018.
- APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed. Washington: American Public Health Association, 2017.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. D971 Standard test method for interfacial tension of oil against water by the ring method. West Conshohocken, 2012.
- BABU, B.; GUPTA, S. Modeling And Simulation Of Fixed Bed Adsorption Column: Effect Of Velocity Variation. **i-manager's Journal on Future Engineering and Technology**, v. 1, n. 1, p. 60–66, 2005.
- BANI-MELHEM, K.; SMITH, E. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. **Chemical Engineering Journal**, v. 198-199, p. 201–210, 2012.
- BARIŞÇI, S.; TURKAY, O. Domestic greywater treatment by electrocoagulation using hybrid electrode combinations. **Journal of Water Process Engineering**. v. 10, p. 56-66, 2016.
- BAUTISTA-TOLEDO, M. et al. Adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate on activated carbons: Effects of solution chemistry and presence of bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 1, p. 11–17, 2008.
- BAUTISTA-TOLEDO, M. I. et al. Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate from water by processes based on adsorption/bioadsorption and biodegradation. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 418, p. 113–119, 2014.
- BNDES – BANCO NACIONAL DO DESENVOLVIMENTO. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira: Relatório 4 – tensoativos**. Rio de Janeiro, 2014.

BONILLA-PETRICIOLE, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Introduction**. In: Adsorption processes for water treatment and purification. Gewerbestrasse: Springer, 2017.

BRANDT, K. et al. Toxic effects of linear alkylbenzene sulfonate on metabolic activity, growth rate, and microcolony formation of *nitrosomonas* and *nitrosospira* strains. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 67, p. 2489-2498, 2001.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. Adsorption in Water Treatment. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, 2019.

CHANG, Z.; CHEN, X.; PENG, Y. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. **Minerals Engineering**, v. 121, p. 66–76, 2018.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and purification technology**. v. 38, p. 11-41, 2003.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. New York: CRC Press LCC, 1998.

FIORI, S.; FERNANDES, V. M. C.; PIZZO, H. Avaliação qualitativa e quantitativa do reúso de águas cinzas em edificações. **Ambiente Construído**. v. 6, p. 19-30. Porto Alegre, 2006.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 385471, p. 1100-1107, 1906.

GILES, C. H., MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES, R. F. et al. Caracterização e tratamento de diferentes tipos de águas residuárias de origem residencial após segregação. **AIDIS: Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. Montevideo, 2006.

GUHA, S.; JAFFÉ, P. R. Biodegradation Kinetics of Phenanthrene Partitioned into the Micellar Phase of Nonionic Surfactants. **Environmental Science & Technology**. v. 30, n. 2, p. 605–611, 1996.

GUSLOV, A. I.; KHOKLOV, A. R.; GOVORUM, E. N. Micelle. Glossary of nanotechnology and related terms. Disponível em: <eng.thesaurus.com>. Acesso em 01/07/2018.

HARUTYUNYAN, L.; PIRUMYAN, G. Purification of waters from anionic and cationic surfactants by natural zeolites. **Chemical Biology**, 2015.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HOUTMAN, C.J. Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. **J. Integr. Environ. Sci.** v. 7, p. 271-295. 2010.

INGLEZAKIS, V. J.; ZORPAS, A. A. Heat of adsorption, adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems. **Desalination And Water Treatment**, v. 39, p. 149–157, 2012.

JURADO, E. et al. Ecotoxicity of anionic surfactants. **Transactions on Ecology and the Environment.** v. 144, p. 497-506, 2011.

KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER, M.; et al. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of phosphate on dolomite. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 277, no. 2, p. 257–263, 2004.

KNEPPER, T. P.; BERNA, J. L. Surfactants: properties, production, and environmental aspects. **Comprehensive analytical chemistry.** Elsevier Science. 2003.

KUMAR, S.; KIRHA, T. J.; THONGER, T. Toxicological effects of sodium dodecyl sulfate. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research.** v. 6, p. 1488-1492, 2014.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, 24, n. 4, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption. **Carbon Nanostructures Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications**, p. 33–69, 2015.

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids.** 2019.

LINSTROM, C. Greywater: what it is, how to treat, it and how to use it. Disponível em: <greywater.com> Acesso em: 01/07/2019.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; BAHRAMI, H.; KHORRAMFAR, S. The effect of pH on the removal of anionic dyes from colored textile wastewater using a biosorbent. **Journal of applied polymer science.** v. 120. 2011.

MANERA, C.; TONELLO, A. P.; PERONDI, D.; GODINHO, M. Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. **Environmental Technology**, 2018.

MANERA, C. et al. Activated carbon from leather shaving waste, part ii. effect of char demineralization and activation time on surface area and pore size distribution. **Journal American Leather Chemists Association**, v. 111, 2016.

MI-NA, Z.; XUE-PIN, L.; BI, S. Adsorption of surfactants on chromium leather waste. **Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists**, v. 90, p. 1, 2006.

MOLLAH, M. A. et al. Electrocoagulation (EC) — science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, n. 1, p. 29–41, 2001.

MOSTAFAZADEH, A. K.; BENGUIT, A. T., CARABIN, A.; DROGUI, P.; BRIEN, E. Development of combined membrane filtration, electrochemical technologies, and adsorption processes for treatment and reuse of laundry wastewater and removal of nonylphenol ethoxylates as surfactants. **Journal of Water Process Engineering**. v. 28, p. 227-292. 2019.

MS - MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de consolidação nº 5: Anexo XX. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, 2017.

MUNGRAY, A. K.; KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**. v. 63, n. 8, p. 981–987, 2009.

NCIBI, M. C.; GASPARD, S.; SILLANPÄÄ, M. As-synthesized multi-walled carbon nanotubes for the removal of ionic and non-ionic surfactants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 195–203, 2015.

OLIVEIRA, L. C. et al. Removal of organic dyes using Cr-containing activated carbon prepared from leather waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1094–1099, 2011.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development**. New York: United Nations, 2015.

PAL, A.; PAN, S.; SAHA, S. Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 426–434, 2013.

PALMER, M.; HATLEY, H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review. **Water Research**, v. 147, p. 60–72, 2018.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of anionic surfactants. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 35, p. 357–361, 2005.

PARHIZGAR, F. et al. Removing Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) from Aqueous Solutions Using Chitosan. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 3, p. 836–843, 2016.

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 3, p. 75–95, 2004.

PATIL, Y. M.; MUNAVALLI, G. R. Performance evaluation of an integrated on-site greywater treatment system in a tropical region. **Ecological engineering**. v. 95, p. 492-500, 2016.

PETROVIC, M.; GONZALEZ, S.; BARCELO, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAc Trends in analytical chemistry*. v. 22, p. 685-698, 2003.

PICCIN, J. S. et al. **Adsorption isotherms in liquid phase**: experimental, modelling and interpretations. in: *Adsorption processes for water treatment and purification*. Gewerbestrasse: Springer, 2017.

PICCIN, J.; GOMES, C.S.; FERIS, L.AL; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30–38, 2012.

PICCIN, Jeferson S.; FERIS, Liliانا A.; COOPER, Mírian; et al. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. **Journal of Chemical & Engineering Data**, vol. 58, no. 4, p. 873–882, 2013.

PICCIN, J. S.; GUTERRES, M. Otimização de parâmetros de transferência de massa e capacidade de adsorção de corante por resíduos de couro. **Revista CIATEC – UPF**, v. 11, p. 50-61, 2019.

PIZUTTI, J. T. **Pós-tratamento de efluente de reator UASB por eletrocoagulação e adsorção para reúso**. Dissertação. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2018.

PREDIGER, P. et al. Graphene oxide nanomaterials for the removal of non-ionic surfactant from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1536–1545, 2018.

RADJENOVIC, J.; SEDLAK, D. L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as NextGeneration Technologies for the Treatment of Contaminated Water. **Environmental science and technology**. v. 49, p. 11292-11302, 2015.

RAMPELOTTO, G. **Caracterização e tratamento de águas cinzas visando reúso doméstico**. Dissertação. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2014.

REBELLO, S.; ASOK, A. K.; MUNDAYOOR, S.; JISHA, M. S. Surfactants: Chemistry, Toxicity and Remediation. In: LICHTFOUSE et al (Org). **Environmental Chemistry for a Sustainable World**. Switzerland: Springer, 2013.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024-1024, 1959.

RIO GRANDE DO SUL. Resolução CONSEMA n° 355. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2017.

SANTOS, D. C. D. et al. Application of Carbon Composite Adsorbents Prepared from Coffee Waste and Clay for the Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015.

SCHOUTEN, N. et al. Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water. **Water research**. v. 41, p. 4233-4241, 2007.

SCHOUTEN, N. et al. Kinetic analysis of anionic surfactant adsorption from aqueous solution onto activated carbon and layered double hydroxide with the zero length column method. **Separation and purification technology**. v. 68, p. 199-207, 2009.

SCHURICHT, F.; BOROVINSKAYA, E. S.; RESCHETILOWSKI, W. Removal of perfluorinated surfactants from wastewater by adsorption and ion exchange — Influence of material properties, sorption mechanism and modeling. **Journal of Environmental Sciences**, v. 54, p. 160–170, 2017.

SINDUSCON-SP. **Manual de conservação e reúso de água em edificações**. São Paulo: Prol editora gráfica, 2005.

SIYAL, A. A. et al. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 254, p. 109797, 2020.

SNIS - SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos – 2016**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2018. 220 p.

STAVROPOULOS G. G.; ZABANIOUTOU, A. A. Minimizing activated carbons production cost. **Fuel processing technology**. v. 90, p. 952-957, 2009.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering**. v. 23, p. 771-779. 2010.

THOMAS HC. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **J Am Chem Soc**. 1944.

TRIPATHI, S. K.; TYAGI, R.; NANDI, B. K. Removal of residual surfactants from laundry wastewater: a review. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v. 34, p. 1526-1534, 2013.

UNESCO – UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **Emerging Pollutants in Water and Wastewater**, [2015]. Disponível em: <<https://en.unesco.org/emergingpollutants>>. Acesso em: 01 junho 2019.

VAKIL, A. et al. Characterization of greywater in an Indian middle-class household and investigation of physicochemical treatment using electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**. v. 130, p. 160-166, 2014.

VALIZADEH, S.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Highly mesoporous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and KOH/activated carbon for SDBS removal from water samples: Batch and fixed-bed column adsorption process. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 1–13, 2016.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**. v. 89, p. 31–60, 1963.

WU, S. H.; PENDLETON, P. Adsorption of Anionic Surfactant by Activated Carbon: Effect of Surface Chemistry, Ionic Strength, and Hydrophobicity. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 243, p. 306–315, 2001.

YAGUB, M.T.; SEM. T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.209, p.172-184, 2014.

YEKEEN, N. et al. Influence of surfactant and electrolyte concentrations on surfactant Adsorption and foaming characteristics. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 149, p. 612–622, 2017.

YING, G.-G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. **Environment International**. v. 32, n. 3, p. 417–431, 2006.

ZHANG, C. et al. Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations. **Water research**. v. 33, 1999.

ZHANG, C. et al. Adsorption of anionic surfactants from aqueous solution by high content of primary amino crosslinked chitosan microspheres. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 635–641, 2017.

## APÊNDICE

Figura A1 – Curva padrão de LAS em espectrofotômetro no comprimento de onda 223 nm (Tecnal Spec/UV-5100)

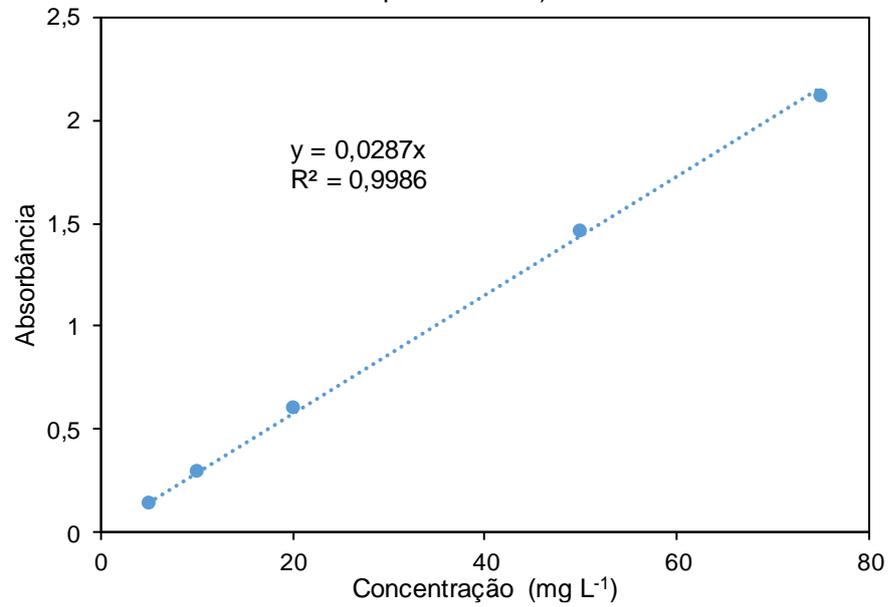
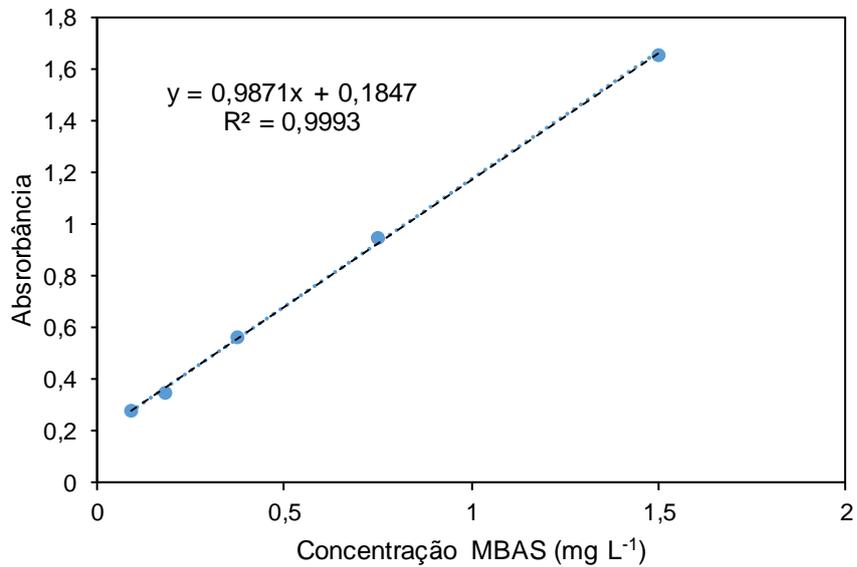
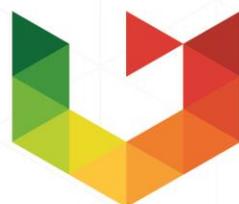


Figura A2 – Curva padrão de MBAS em espectrofotômetro no comprimento de onda 652 nm (Tecnal Spec/UV-5100)





# UPF

UNIVERSIDADE  
DE PASSO FUNDO

UPF Campus I - BR 285, São José  
Passo Fundo - RS - CEP: 99052-900  
(54) 3316 7000 - [www.upf.br](http://www.upf.br)