

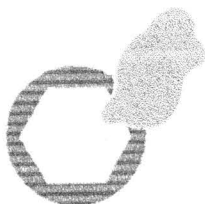


Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Relatório de Estágio PRODEP

Bio-regeneração de Carvões Activados Exaustos Provenientes do Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Tintas Aquosas



AlQuímiCA

Março 2004

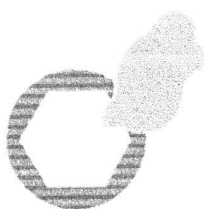


Universidade do Porto

FEUP Faculdade de Engenharia

Relatório de Estágio PRODEP

Bio-regeneração de Carvões Activados Exaustos Provenientes do Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Tintas Aquosas



AlQuímiCA

Março 2004



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação

Bio-regeneração de Carvões Activados Exaustos Provenientes do Tratamento de Águas Residuais da Indústria de Tintas Aquosas

Relatório de Estágio

Estágio financiado nos termos do concurso nº 1 / 3.2 / PRODEP / 2003

Trabalho realizado por: Ana Sofia Oliveira

Orientador FEUP: Prof. Manuel Fernando Pereira

Orientadora Alquímica: Eng^a Maria João Archer

66(047.3)/L68 2003/0152

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Biblioteca 7

Nº 51588

CDU 66(047.3)

Data 22/08/2007

Agradecimentos

A todos os que me apoiaram:

Gostaria de agradecer ao Prof. Fernando Pereira e à Prof. Olga Nunes pelo apoio e dedicação sem os quais este trabalho não teria sido possível.

Agradeço à Eng.^a Maria João Archer pela disponibilidade e simpatia.

Finalmente, agradeço à Cláudia, Luísa, Manuela e Sofia pela ajuda no laboratório e amizade.

Sumário

O principal objectivo deste trabalho foi a regeneração de carvão activado saturado. Este carvão é proveniente de uma etapa do tratamento de águas residuais da indústria de tintas aquosas. Os processos estudados foram: a regeneração térmica a 300 °C durante 60 min e a bio-regeneração durante 72 horas, 30 °C e 120 rpm. A regeneração térmica permitiu obter bons resultados nomeadamente quando comparada a remoção do TOC de uma água residual utilizando o carvão activado original, 60%, e o carvão activado após regeneração térmica, 44%. As experiências de bio-regeneração não permitiram a regeneração do carvão activado.

Índice

Agradecimentos	I
Sumário	II
Índice	III
Lista de Figuras.....	V
Lista de Tabelas	VI
Lista de Abreviaturas e Símbolos	VII
Introdução	1
Adsorção	1
Propriedades do carvão activado	1
Regeneração do Carvão Activado.....	2
Regeneração térmica.....	3
Regeneração do carvão activado por vapor	4
Regeneração do carvão activado utilizando extracção com solvente	5
Regeneração Catalítica.....	6
Regeneração do carvão activado através de água no estado supercrítico	6
Regeneração Biológica do Carvão Activado	7
Diagrama Processual.....	9
Material e Métodos	10
I. Determinação da CBO ₅	10
II. Determinação CQO	10
III. Determinação dos Sólidos Suspensos (SS).....	10
IV. Ensaio termogravimétricos.....	11
V. Regeneração térmica do Carvão Activado.....	11
VI. Ensaio de Adsorção	11
VII. Análise do TOC.....	11
VIII. Preparação do meio de cultura	12
IX. Experiência de bio-regeneração.....	12
X. Isolamento de microrganismos da coluna de CA.....	12
XI. Método de Lowry	13
XII. Experiência de adsorção e bio-regeneração com o inóculo isolado da coluna....	13

XIII. Relação peso húmido/peso seco.....	14
Resultados e Discussão.....	15
Caracterização da água residual.....	15
Determinação da temperatura de remoção dos compostos adsorvidos.....	15
Regeneração térmica do carvão activado.....	18
Ensaio de Adsorção.....	20
Bio-regeneração do carvão activado exausto.....	23
Experiência de adsorção e bio-regeneração com o inoculo isolado da coluna.....	25
Conclusões.....	29
Bibliografia.....	30
Apêndice A – Meio de cultura.....	31
Preparação de meio mineral B.....	31
Apêndice B – Curva de calibração, método de Lowry.....	32
Apêndice C – Relação peso húmido/peso seco.....	33

Lista de Figuras

Figura 1. Fornalha, regeneração térmica.	3
Figura 2. Crescimento bacteriano numa fenda de uma partícula de carvão activado.....	7
Figura 4. Resultados obtidos por termogravimetria, corrente de azoto.	16
Figura 5. Resultados obtidos por termogravimetria, corrente de ar.....	16
Figura 6. Comparação dos resultados obtidos por TG, em ar, entre o carvão regenerado e o carvão saturado seco.	19
Figura 7. Comparação dos resultados obtidos por TG, em ar, entre o carvão regenerado e o carvão virgem.....	19
Figura 8. Resultados obtidos por TG, em ar, do carvão virgem e do carvão regenerado, após os ensaios de adsorção.....	22
Figura 9. Resultados obtidos por TG, em ar, após experiência de bio-regeneração.....	23
Figura B 1. Curva de calibração do método de Lowry.....	32
Figura C 1. Relação peso húmido/peso seco (g).....	33

Lista de Tabelas

Tabela 1. Especificações das etapas da regeneração térmica	4
Tabela 2. Caracterização duma amostra de efluente à entrada da coluna de carvão activado.....	15
Tabela 3. Variação de massa, TG, corrente de azoto, carvão saturado húmido.	17
Tabela 4. Variação de massa, TG, corrente de ar, carvão saturado seco.	17
Tabela 5. Massa de CA, antes e depois da etapa de regeneração térmica.	18
Tabela 6. Comparação dos valores de TOC das amostras de efluente.	20
Tabela 7. Análise de TOC (mg/l) no efluente após 40 h de contacto com o CA.....	21
Tabela 8. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, do carvão virgem após o ensaio de adsorção.	22
Tabela 9. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, do carvão regenerado após o ensaio de adsorção.	23
Tabela 10. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, após experiência de bio- regeneração, em meio mineral.	24
Tabela 11. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, após experiência de bio- regeneração, em meio NB.....	24
Tabela 12. Comparação da quantidade de compostos adsorvidos no CA bio-regenerado e no CA saturado.....	25
Tabela 13. Concentração de proteínas, obtida pelo método de Lowry, após 72 h de incubação da suspensão de inoculo utilizado nos espalhamentos em placas LA. ...	25
Tabela 14. Concentração de proteínas, inicial e final, do inoculo em meio líquido preparado e transferido após os espalhamentos em placas LA.....	26
Tabela 15. Valores da D. O., inicial e final, da cultura de inoculo em meio NB.	26
Tabela 16. Valores da D. O. ao longo do tempo, ensaio A.....	27
Tabela 17. Comparação da quantidade de compostos adsorvidos no CA nos diferentes ensaios.....	28

Lista de Abreviaturas e Símbolos

D. O. – densidade óptica

DO – oxigénio dissolvido

GAC – *granular activated carbon*

BAC – *biologically activated carbon*

CBO – carência bioquímica de oxigénio

CQO – carência química de oxigénio

PAC – *powdered Activated Carbon*

TOC – carbono orgânico total

Introdução

Adsorção

A superfície de um sólido em contacto com uma solução tende a acumular uma camada superficial de moléculas de soluto. A adsorção química resulta da formação de uma monocamada de adsorvido na superfície do adsorvente que decorre da existência de forças superficiais que conduzem a ligações químicas. A adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas (forças de Van der Waals). Geralmente, para substâncias de maior peso molecular, ocorre rapidamente um equilíbrio na concentração interfacial, seguida por uma lenta difusão dentro da partícula do carvão. A velocidade de adsorção é controlada pela difusão das moléculas de soluto nos poros das partículas de carvão activado (CA).

A maioria das águas residuais é altamente complexa e os seus compostos variam muito na sua capacidade para serem adsorvidos. A estrutura molecular, solubilidade, etc., afectam a capacidade de um determinado composto ser adsorvido [1].

Propriedades do carvão activado

O carvão activado é produzido a partir de vários materiais incluindo madeira, carvão e turfa. O carvão activado apresenta propriedades específicas diferentes dependendo do material do qual foi produzido e da forma como foi activado. A capacidade de adsorção é a capacidade que o carvão possui de remover os compostos poluentes das águas residuais.

A determinação da distribuição de tamanho de poros de um carvão activado é uma forma expedita de compreender as características e a *performance* do material. A IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, define a distribuição de tamanho de poros como: macroporos, (acima dos 50 nm de diâmetro), mesoporos (entre 2 e 50 nm de diâmetro) e microporos (abaixo de 2 nm de diâmetro).

Dado que o carvão activado é um adsorvente com uma porosidade muito elevada possui também uma área superficial igualmente elevada. Os carvões activados comerciais têm uma área superficial entre os 500 e 1500 m²/g. Os carvões activados

podem-se classificar em dois grupos: *Powdered Activated Carbon* (PAC) (tamanho das partículas 1 a 150 micro) e *Granular Activated Carbon* (GAC) (tamanho das partículas 0.5 a 4 mm) [2].

A principal diferença entre o PAC e o GAC reside no facto de o GAC poder ser regenerado quando saturado, enquanto que o PAC normalmente não se reutiliza. Como consequência o GAC é usado em filtros de fluxo contínuo no tratamento de águas residuais e o PAC é utilizado em pré-tratamento de águas, sendo eficaz na remoção da cor e turbidez.

Regeneração do Carvão Activado

O carvão activado que geralmente é utilizado na remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos, ou gasosos, vai ficando gradualmente saturado devido à concentração de contaminantes na superfície do adsorvente. Quando isto acontece deve ser tomada uma decisão sobre o que fazer com o carvão saturado.

A adsorção é normalmente um processo reversível, isto é, em determinadas condições os materiais que foram acumulados no carvão activado podem ser dessorvidos e o carvão pode ser reutilizado.

As vantagens de regenerar o carvão activado saturado incluem a eliminação dos custos de deposição do material saturado em aterros, redução dos custos de operação (o carvão regenerado é menos dispendioso do que o adsorvente virgem) e a protecção do meio ambiente. No entanto, em instalações de pequenas dimensões, onde a quantidade de carvão activado usado é pequena, pode ser economicamente preferível o desperdício do carvão utilizado. Para sistemas de maiores dimensões a regeneração do carvão activado deve ser definitivamente considerada apesar da dimensão crítica a partir do qual se torna economicamente preferível regenerar o carvão variar conforme a aplicação.

As técnicas de regeneração do carvão activado podem dividir-se em dois grupos principais: dessorção e decomposição. Nas técnicas de regeneração do carvão activado por dessorção englobam-se a regeneração térmica e a regeneração não térmica. A dessorção não térmica pode ser extracção com solvente e extracção com fluidos supercríticos. A extracção com solvente, apresenta a desvantagem de apenas transferir os contaminantes do carvão activado para o solvente, necessitando o solvente de um tratamento posterior. Nas técnicas de regeneração do carvão activado por decomposição

enquadram-se, a regeneração química (oxidação ou redução), microbiológica e electroquímica [2].

Os métodos que não são térmicos são geralmente preferíveis porque podem ser aplicados *in situ*. A dificuldade decorre da adsorção de multicomponentes que geralmente não conduz a uma regeneração altamente eficiente por estes métodos [1].

Regeneração térmica

A regeneração térmica é um processo de secagem, dessorção e tratamento a altas temperaturas (650 a 980 °C) na presença de determinadas quantidades de vapor de água, gás inerte ou oxigénio [1].

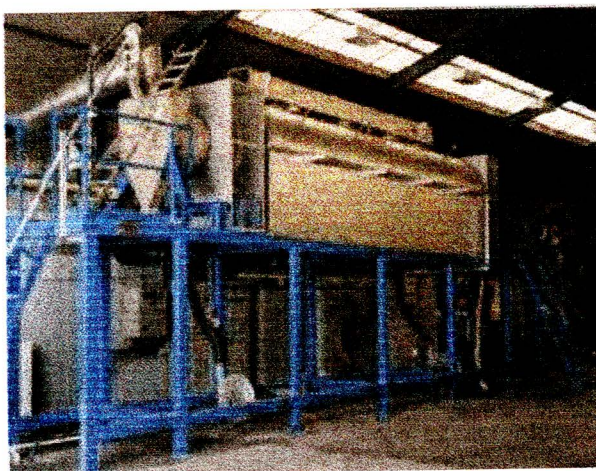


Figura 1. Fornalha, regeneração térmica [3].

Na tabela 1 encontra-se um resumo das etapas da regeneração térmica.

Tabela 1. Especificações das etapas da regeneração térmica [4].

Etapas	Temperatura (°C)	Acção
Secagem	<100	GAC é desidratado até 50% do peso original
Dessorção	100-649	Materiais voláteis são retirados
Pirólise	100-649	Queima de materiais orgânicos pesados, originando resíduos
Gasificação	650-980	Vapores e resíduos provenientes das etapas anteriores são eliminados dos poros

Perdas de peso do carvão resultam do atrito e da oxidação do carvão. Dependendo do tipo de carvão e do tipo de fornalha esta perda pode ser de 5 a 10 % do peso do carvão regenerado. Geralmente, a regeneração térmica permite uma recuperação de 70% do carvão original devido a perdas no tratamento e no transporte.

Existe uma modificação na capacidade de adsorção do carvão após a regeneração causada por uma alteração no tamanho dos poros. Ocorre ainda uma perda de poros devido à deposição de materiais residuais. Na selecção de carvões para o tratamento de águas residuais, a alteração de capacidade após sucessivas regenerações deve ser considerada. Na maioria dos casos, três a seis ciclos de regeneração determinam o máximo da perda de capacidade [1].

Regeneração do carvão activado por vapor

O processo de regeneração do carvão activado por aplicação de vapor é utilizado quando os compostos a dessorver são compostos orgânicos voláteis (VOC). Existem dois tipos de agentes de dessorção, vapor e gás quente (ar/azoto). Cada um tem as suas vantagens e limitações. O vapor está disponível na maioria das instalações industriais. Tem um elevado conteúdo energético por kg, e pode ser rapidamente condensado utilizando uma torre de arrefecimento de água.

Apesar de o gás quente ter um menor conteúdo energético por kg, pode ser muito mais quente do que o vapor proveniente das caldeiras industriais típicas. O ar não é inerte e por isso é necessária precaução na concentração de gás de regeneração que é empregue. O azoto é inerte e para algumas aplicações é o único gás que pode ser utilizado como agente de regeneração seguro. A principal desvantagem deste método é não ser possível condensar pequenas concentrações de VOC utilizando uma torre de arrefecimento de água. Assim, é necessário reciclar o gás de regeneração através do leito a regenerar até ser atingida uma concentração de VOC suficiente que permita que condensação ocorra através da água de arrefecimento. O gás quente não forma água residual, o que pode ser uma vantagem significativa [5].

Regeneração do carvão activado utilizando extracção com solvente

A extracção com solvente pode ser utilizada para regenerar carvão activado granular exausto por compostos orgânicos provenientes de águas residuais ou de poluição do ar e pode ser aplicada a carvão activado virgem ou a carvão regenerado termicamente.

Um solvente não tóxico dissolve e remove o material dos poros do carvão activado. Seguidamente, o solvente residual é removido do carvão por vapor. O material dessorvido é separado do solvente de regeneração por destilação. O solvente é reciclado e o material dessorvido é recuperado numa forma concentrada para reciclagem ou deposição. O método pode ser utilizado quer para regenerar carvão proveniente do tratamento de águas residuais quer do tratamento de poluição do ar. Cerca de 70 a 90% da capacidade do carvão virgem é recuperada usando regeneração por extracção com solvente. O custo e a energia requeridas são menos de um terço das exigidas na regeneração térmica ou na substituição do carvão activado. Depois da extracção com solvente, o carvão é novamente utilizado no processo de adsorção dos poluentes e o solvente é reutilizado. A adsorção é conduzida numa coluna de adsorção para carvão activado granular. A extracção com solvente pode ser efectuada na própria coluna de adsorção ou numa coluna de dessorção. A recuperação do solvente pode ser efectuada num equipamento de destilação.

A extracção com solvente permite menores custos e menos gastos energéticos na recuperação do carvão exausto. Os compostos orgânicos dessorvidos são recuperados

intactos e podem ser utilizados, por exemplo, como combustível. A estrutura porosa do carvão activado não se degrada pela extracção com solvente e este processo pode ser utilizado indefinidamente [6].

Regeneração Catalítica

Os métodos de regeneração catalítica podem aumentar as taxas de decomposição e permitem que a regeneração ocorra a temperaturas e tempos de residência mais baixos. Actualmente existem vários processos de regeneração catalítica. Estes processos de regeneração envolvem a dessorção seguida de oxidação catalítica na fase líquida ou a oxidação directa das espécies adsorvidas no CA [2].

A oxidação catalítica após dessorção é um processo com pré-dessorção. Os compostos orgânicos adsorvidos são removidos pelo método de variação da temperatura. Água a temperaturas elevadas (mais de 200 °C) e altas pressões é encaminhada através do adsorvente. Os compostos orgânicos adsorvidos são destruídos pela oxidação catalítica na fase líquida. A oxidação catalítica *wet air oxidation* (WAO) é uma tecnologia já estabelecida enquanto que a oxidação catalítica através de água no estado supercrítico, *supercritical water oxidation* (SCWO), ainda de encontra em fase de desenvolvimento para a decomposição de espécies dissolvidas oxidáveis. Apesar destes métodos apresentarem uma alta eficiência os elevados custos das instalações, que funcionam a altas pressões e temperaturas para os fluidos supercríticos, podem ser desencorajadores [2].

Regeneração do carvão activado através de água no estado supercrítico

Este processo consiste na dessorção térmica e posteriormente na extracção e destruição dos poluentes utilizando água no estado supercrítico. Normalmente, a capacidade de adsorção do carvão activado aumenta após este tipo de regeneração. Um aspecto muito importante neste processo de regeneração é a destruição dos poluentes dessorvidos pela oxidação das substâncias na água supercrítica. Devido às suas propriedades, a água no estado supercrítico, é o meio ideal para a oxidação de compostos orgânicos. A destruição dos poluentes é efectuada pela adição de um

oxidante (ar, O_2 , O_3 , H_2O_2 , etc.) ao vapor existente na câmara de regeneração. É de salientar ainda, que a maioria dos compostos orgânicos não são estáveis em água supercrítica e são degradados por hidrólise ou pirólise. Assim degradação dos poluentes começa logo após o início da etapa de regeneração. Este método permite a regeneração do carvão activado diversas vezes, sem perdas de massa e com o aumento da sua capacidade de adsorção [7].

Regeneração Biológica do Carvão Activado

Nas colunas de carvão activado existe actividade microbiológica na superfície do carvão activado a menos que sejam implementadas etapas preventivas deste fenómeno. Este facto resulta da capacidade do carvão activado adsorver oxigénio, nutrientes e substratos tornando a sua superfície susceptível ao crescimento de microrganismos. Os grupos funcionais presentes no carvão activado favorecem também a adsorção de microrganismos na superfície do carvão activado, incluindo bactérias, fungos e protozoários, observáveis através de microscopia electrónica.

A actividade microbiológica pode ser utilizada na regeneração de carvão activado saturado. O sistema de bio-regeneração do carvão activado consiste em dois módulos, o primeiro contém a fonte de alimentação energética, as unidades de controlo, substratos e nutrientes. O segundo módulo é constituído pelo bio-reactor.

Os microrganismos a utilizar neste tipo de sistema são bactérias que crescem naturalmente nas águas contaminadas ou outras que foram adaptadas de forma a decomporem determinados poluentes [9].

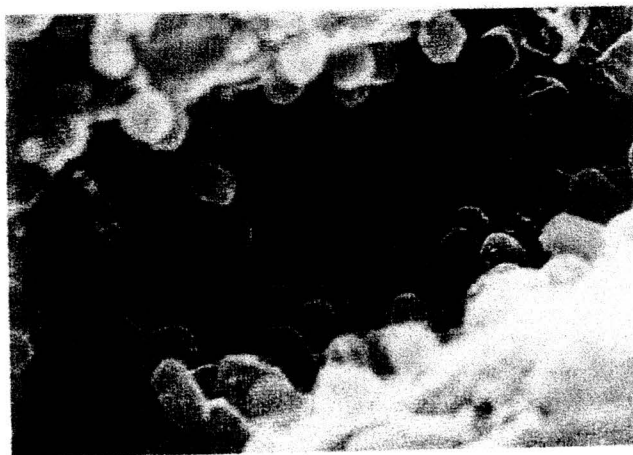


Figura 2. Crescimento bacteriano numa fenda de uma partícula de carvão activado [8].

O tratamento para favorecer o crescimento de bactérias no GAC produz o *biologically activated carbon* (BAC), que é recomendado para o aumento da remoção de compostos orgânicos e aumentar o tempo de vida das colunas de GAC. O crescimento de bactérias nas colunas de carvão activado pode ser aumentado pela introdução de ozono que torna a matéria orgânica mais biodegradável. As bactérias mais comuns no BAC são geralmente aeróbias, gram-negativas, oxidase-negativas, catalase-positivas. Os problemas surgem quando as bactérias ou micro colónias de bactérias se desprendem do carvão ou quando uma partícula de carvão coberta por um biofilme entra para sistema de tratamento posterior [8].

É possível decompor compostos orgânicos perigosos através da actividade microbiológica como benzeno; tolueno; xileno; fenol e pesticidas [9].

Diagrama Processual

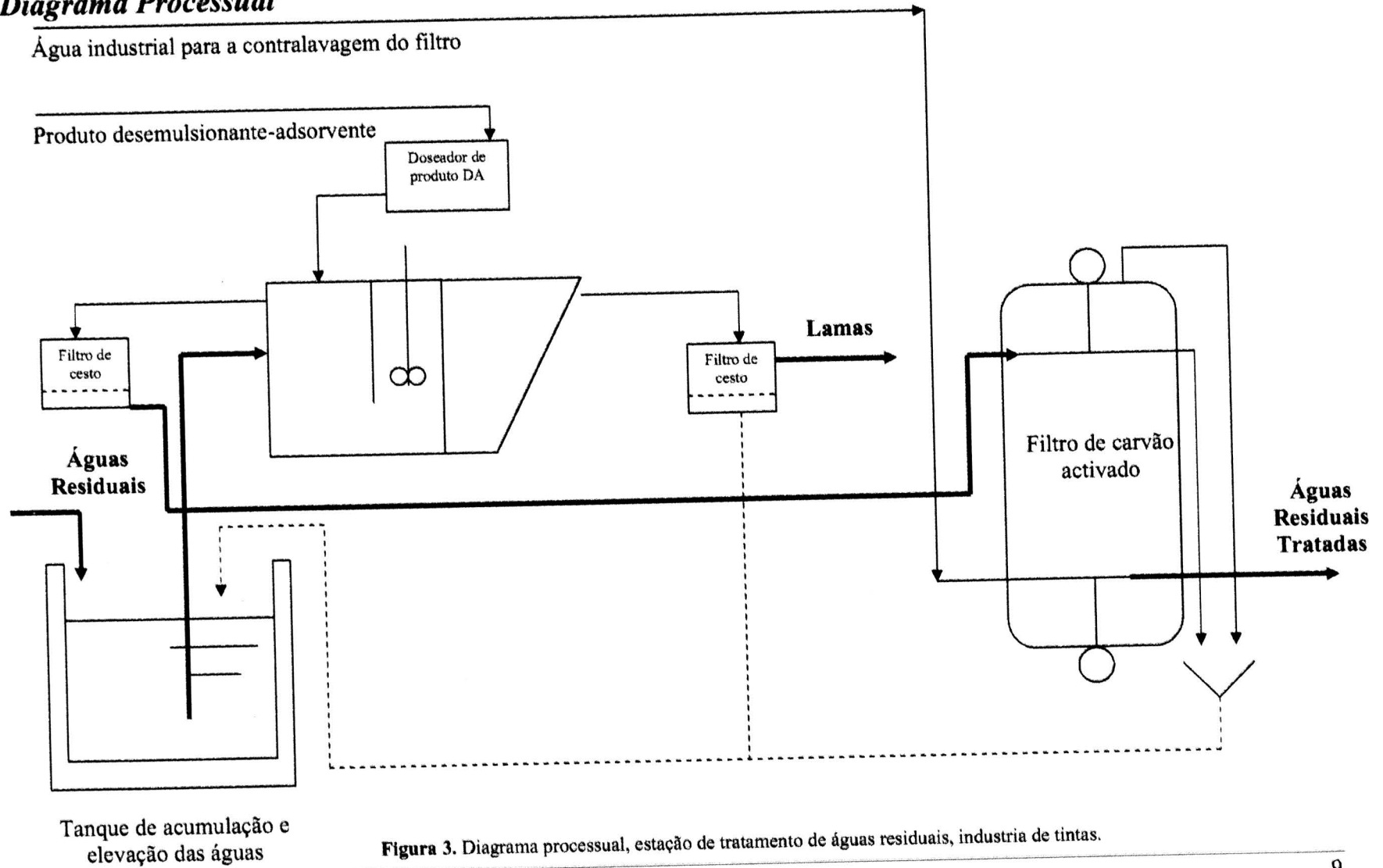


Figura 3. Diagrama processual, estação de tratamento de águas residuais, indústria de tintas.

Material e Métodos

I. Determinação da CBO₅

Foi efectuado um inoculo para a amostra a analisar a partir de terra. Preparou-se 2 l de água de diluição, adicionando-se a 2 l de água destilada 2 ml de tampão fosfato, MgSO₄, CaCl₂ e FeCl₃. Foi introduzido 1 ml do sobrenadante do inoculo de terra. Seguidamente, encheram-se 3 frascos de 250 ml apenas com água de diluição, 2 frascos com água de diluição e amostra na proporção 1:10 e 2 dois frascos com água de diluição e amostra na proporção de 1:20. Foi determinado o oxigénio dissolvido, DO, em cada um deles e seguidamente foram incubados a 20 °C durante 5 dias. Após 5 dias o DO foi medido novamente.

II. Determinação CQO

Foram filtradas com filtros de membrana (diâmetro 47 mm, diâmetro dos poros 0,45 µm) duas amostras de 100 ml. No digestor foram colocados dois ensaios brancos de 20 ml e dois ensaios com amostra de 20 ml, ensaio I e II. Pesaram-se 0,4 g de sulfato de mercúrio para cada ensaio. Adicionou-se 5 ml de ácido sulfúrico nos quatro ensaios, seguidamente adicionaram-se 10 ml de dicromato de potássio e finalmente mais 25 ml de ácido sulfúrico. Os ensaios ficaram 2 h no digestor. Em dois matrizes de 250 ml adicionaram-se 10 ml de dicromato de potássio, água destilada até prefazer 100 ml e 30 ml de ácido sulfúrico. Após as 2 h de digestão, determinou-se o titulo do FAS, solução de sulfato de ferro (II) e amónio 0,25 N, e titularam-se as amostras usando como indicador 2 a 3 gotas de Ferroína.

III. Determinação dos Sólidos Suspensos (SS)

Os filtros utilizados para filtrar as amostras usadas para determinar a CQO foram pesados, antes da filtração, após a filtração foram colocados numa estufa a 100 °C. Posteriormente foram pesados novamente.

IV. Ensaios termogravimétricos

Os ensaios termogravimétricos (TG) foram efectuados num aparelho Mettler TA4000, utilizando-se cerca de 20 mg de amostra de CA, com um caudal de ar ou N₂ de 200 cm³/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 700 °C, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

V. Regeneração térmica do Carvão Activado

Colocaram-se 10 g de carvão saturado, previamente seco na estufa a 100 °C durante 24 h, num reactor de vidro com um caudal de ar de 100 cm³/min. Este reactor foi seguidamente introduzido num forno vertical. A amostra foi aquecida a 300 °C durante 60 min. A velocidade de aquecimento do forno foi de 10 °C/min.

VI. Ensaios de Adsorção

Colocaram-se 200 mg de CA em 6 matrizes de 100 ml. Nos matrizes A e B utilizou-se CA novo, nos matrizes C e D colocou-se CA saturado, previamente seco na estufa a 100 °C durante 24 h, e finalmente nos matrizes E e F introduziu-se CA regenerado. Seguidamente, colocaram-se 50 ml de amostra de efluente recolhido à entrada da coluna de carvão activado no processo de tratamento de águas residuais (provenientes de uma industria de tintas aquosas), em cada um dos 6 matrizes e também nos matrizes G e H, igualmente de 100 ml, ensaios sem CA. As amostras de efluente ficaram em contacto com o CA a 20°C e a 100 rpm, durante 40 horas, ao fim das quais foi medido o TOC em cada matriz.

VII. Análise do TOC

As amostras a analisar foram diluídas 20 vezes e posteriormente filtradas em vácuo, com um filtro de membrana (diâmetro 47 mm, diâmetro dos poros 0,45 µm), o aparelho utilizado na medição do TOC foi um *Total Organic Carbon Analyser*, Model TOC-5000^a da Shimadzu Corporation.

VIII. Preparação do meio de cultura

A um frasco Shott, contendo um magnete, adicionou-se a quantidade de água necessária à preparação de 1 l de meio. Esterilizou-se por calor húmido em autoclave, a uma temperatura de 221 °C e pressão de 1,2 bar durante 15 min. Para a preparação de 1 l de meio mineral B adicionou-se 20 ml de tampão fosfato, pH 7,2, 6 ml de macronutrientes, 1 ml de micronutrientes e 1 ml de cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), as composições de cada solução encontram-se no Apêndice A. Finalmente adicionou-se água estéril para perfazer o volume final de 1 l.

IX. Experiência de bio-regeneração

A dois matrizes estéreis de 250 ml, A e B, adicionaram-se 50 ml de meio mineral B e de meio NB, respectivamente. Seguidamente, pesaram-se 0,5 g de CA saturado para cada matraz. Os matrizes foram colocados numa incubadora com agitação orbital a 30 °C e 120 rpm durante 72 horas. No final os carvões foram filtrados e guardados em caixas de Petri para futura análise por TG.

X. Isolamento de microrganismos da coluna de CA

A um matraz de 100 ml foram adicionados 10 ml de meio mineral B, 10 ml de efluente filtrado inicialmente com filtro de papel de 11 cm de diâmetro e seguidamente filtrado com filtro de membrana (diâmetro 47 mm, diâmetro dos poros 0,45 µm) e sulfato de amónia ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) a uma concentração de 4 mM. O ensaio foi colocado na incubadora durante 96 horas a 30 °C e 120 rpm. Após as 96 horas de incubação efectuaram-se espalhamentos em duas placas LA retirando-se directamente 1 ml da suspensão para cada placa. As placas de LA foram a incubar a 30 °C durante 72 horas no final das quais se ressuspenderam as células em meio mineral B. Seguidamente foi lida a D. O. e fizeram-se os cálculos necessários para preparar uma nova suspensão de células em meio líquido (10 ml de meio mineral B e 10 ml de efluente filtrado).

XI. Método de Lowry

Devido à ocorrência de precipitado na adição de efluente filtrado ao meio mineral B tornou-se impossível a medição do crescimento celular pela simples leitura da D. O. Assim, utilizou-se um método de quantificação de proteínas, método de Lowry. Para efectuar a curva de calibração deste método, foram preparados cinco ensaios em tubos diluindo determinadas quantidades de solução padrão de proteínas em 1 ml de água destilada. Foi também preparado um ensaio branco (2 ml de água destilada). As amostras foram preparadas adicionando 1 ml de amostra a 1 ml de água destilada num tubo de ensaio. A cada um destes ensaios foi adicionado 1 ml da Solução Reagente de Lowry ficando os ensaios seguidamente em repouso durante 20 min à temperatura ambiente. Após os 20 min, foi adicionado 0,5 ml da Solução Reagente de *Folin & Ciocalteu's Phenol* a cada tubo seguido de uma rápida e imediata agitação. Após 30 min de repouso foi lida a D. O. a um comprimento de onda de 750 nm. A curva de calibração foi traçada (concentração de proteínas vs D. O.). A quantificação da concentração de proteínas nas amostras foi obtida a partir desta curva.

XII. Experiência de adsorção e bio-regeneração com o inóculo isolado da coluna

Tratou-se inicialmente o CA virgem. Lavou-se o carvão com água destilada e em seguida peneirou-se usando um peneiro de crivos 0,180 mm. Introduziu-se o carvão num Kitasato com água destilada e ligou-se, através de um tubo de borracha, a um matraz de 500 ml (matraz de segurança). Desse matraz fez-se a ligação a uma bomba de vácuo iniciando assim a desgaseificação do CA. O processo foi interrompido quando não foi visível a saída de ar nos poros do CA. Filtrou-se o carvão com um filtro de papel, de diâmetro 11cm, e pesaram-se 0,5 g de carvão húmido para três matrizes de 250 ml, com tampa vedante de teflon. A estes ensaios A, B e C foi adicionado 50 ml de amostra de efluente recolhido à entrada da coluna de carvão activado numa estação de tratamento de águas residuais de uma indústria de tintas aquosas. Seguidamente foram colocados na incubadora a 30 °C e 120 rpm durante 72 horas, etapa de adsorção. No final deste período a amostra de efluente do ensaio C foi filtrada e o carvão recolhido para futura análise por TG. As amostras de efluente dos ensaios A e B foram filtradas e substituídas por 50 ml de meio mineral B. O ensaio A foi inoculado com 5 ml do

inoculo previamente preparado e a D. O. inicial foi lida e seguida ao longo do tempo. Os ensaios A e B foram colocados na incubadora, a 30 °C e 120 rpm, durante 96 horas no final das quais o meio foi filtrado e os carvões recolhidos para posterior análise por TG.

XIII. Relação peso húmido/peso seco

De forma a determinar a massa de carvão activado seco utilizada na experiência anterior foi necessário estabelecer a relação peso húmido/peso seco do CA em estudo. Mediram-se 3 massas, em duplicado, de carvão activado húmido, entre 0,25 g e 0,75 g. Secaram-se na estufa a 100 °C até estabilização do peso, pesaram-se as massas até à obtenção de dois valores concordantes em cada amostra.

Resultados e Discussão

Caracterização da água residual

Efectuou-se a caracterização de uma água residual proveniente de uma indústria de tintas aquosas de forma a determinar quais os seus parâmetros à entrada da coluna de carvão activado.

Tabela 2. Caracterização duma amostra de efluente à entrada da coluna de carvão activado.

Conditividade	2,39 mS/cm
pH	7
TOC	154,8 mg/l
CQO	354,2 mg/l
CBO₅	160,5 mg/l
SS	0

Determinação da temperatura de remoção dos compostos adsorvidos

Através de ensaios termogravimétricos, é possível determinar, através da perda de massa, a temperatura à qual os compostos adsorvidos são removidos do carvão. Esta técnica pode ser utilizada com uma corrente de ar ou de azoto. Os resultados obtidos, com corrente de ar e de N₂ encontram-se nas Figuras 4 e 5, CA virgem e CA saturado, respectivamente.

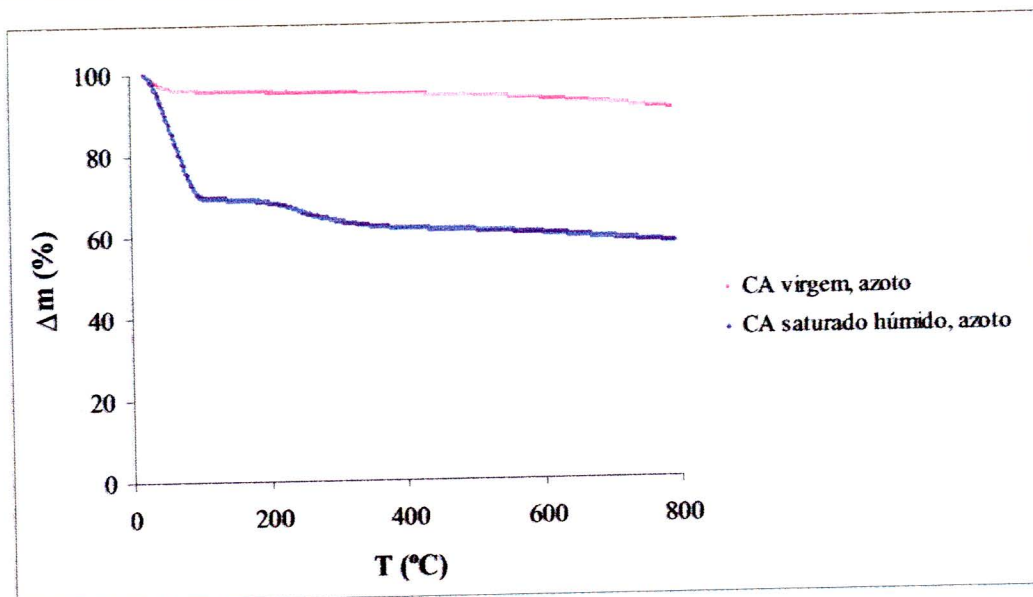


Figura 4. Resultados obtidos por termogravimetria, corrente de azoto.

Na Figura 4, na curva que representa a perda de massa do carvão saturado húmido, verifica-se que a água é representada pela perda de massa até aos 100 °C e os compostos adsorvidos são representados pela perda de massa até cerca dos 350 °C.

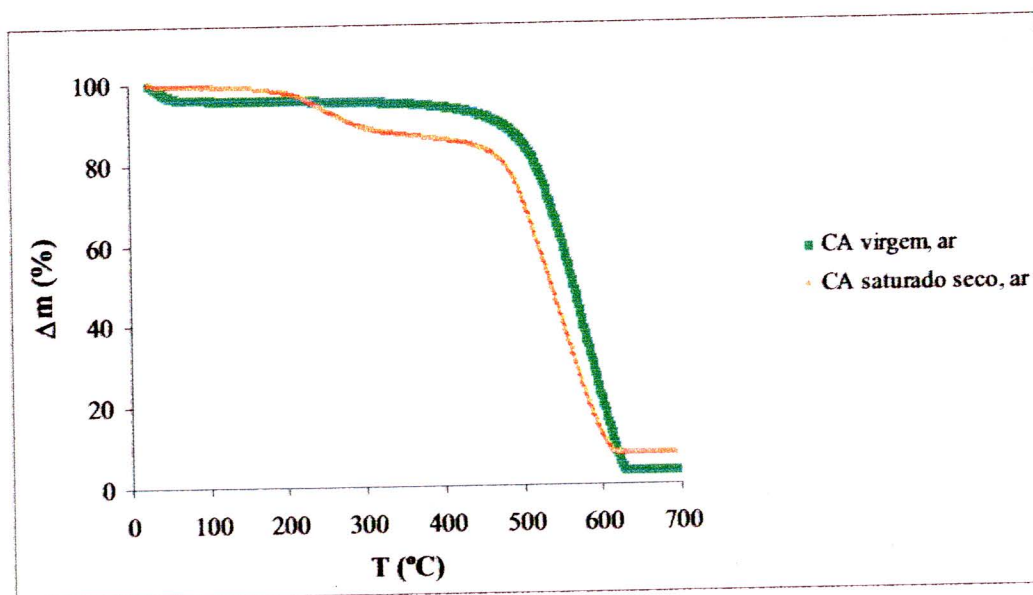


Figura 5. Resultados obtidos por termogravimetria, GAC, corrente de ar.

Analisando as figuras 4 e 5 verifica-se que a remoção dos compostos adsorvidos termina quando a temperatura atinge cerca de 350 °C.

Na figura 5 verifica-se que existe maior quantidade de cinzas no ensaio do carvão saturado do que no carvão virgem, facto que se deve à existência de materiais inorgânicos adsorvidos que não são removidos pela aplicação de calor. O facto de o CA virgem não ser exactamente o mesmo que o CA saturado também pode ter influenciado as diferenças verificadas.

Na Tabela 3, encontra-se a quantificação dos resultados obtidos por TG sob corrente de azoto, do carvão saturado húmido.

Tabela 3. Variação de massa, TG, corrente de azoto, carvão saturado húmido.

	Δm (mg)	% (base seca)
Humidade	10,9	-
Compostos Adsorvidos	2,8	10,9
Carvão	22,7	89,1

Na Tabela 4, encontra-se a quantificação dos resultados obtidos por TG sob corrente de ar, do carvão saturado previamente seco na estufa.

Tabela 4. Variação de massa, TG, corrente de ar, carvão saturado seco.

	Δm (mg)	% (base seca)
Humidade	0,1	-
Compostos Adsorvidos	3,7	13,0
Carvão	22,5	79,0
Cinzas	2,3	8,0

Regeneração térmica do carvão activado

Verificou-se através dos ensaios de TG, ensaios dinâmicos até 700 °C, que a remoção dos compostos adsorvidos terminava quando se atingia a temperatura de 350 °C. Assim, o carvão activado saturado seco foi regenerado num reactor de vidro, num forno vertical a 300 °C durante 60 min, ensaio estático, conforme o descrito na secção *Material e Métodos*. Na Tabela 5, encontra-se a quantificação da perda de massa durante o processo de regeneração e a quantificação da perda de massa, média, durante os ensaios de TG previamente efectuados.

Tabela 5. Massa de CA, antes e depois da etapa de regeneração térmica.

$m_{\text{inicial}} \text{ (g)}$	$m_{\text{final}} \text{ (g)}$	Δm regeneração(%)	Δm ensaios TG (média) (%)
10,01	8,87	11,39	11,95

Como é possível verificar na Tabela 5, a perda de massa que ocorreu durante a regeneração térmica, ensaio estático, a 300 °C durante 60 min, foi idêntica à perda de massa ocorrida durante os ensaios dinâmicos de TG.

De forma a confirmar a regeneração do carvão activado, ou seja, se os compostos adsorvidos, tinham efectivamente dessorvido por este processo, foi feito um novo ensaio de TG, em ar. Na Figura 6 é possível verificar que efectivamente houve a dessorção dos compostos poluentes. Nesta figura, verifica-se que a partir de 600 °C não ocorre mais variação de massa. A quantidade de massa existente após ser atingida esta temperatura corresponde às cinzas. As cinzas são o material que permanece após o ensaio dinâmico em ar de TG estar completo. Neste caso, a diferença verificada entre a percentagem de cinzas do carvão regenerado e do carvão saturado seco, deve-se ao facto de no caso do carvão regenerado esta percentagem incidir apenas sobre a perda de massa do carvão e das cinzas. No caso do carvão saturado seco, esta percentagem incide sobre a perda de massa dos compostos adsorvidos, do carvão e das cinzas. Assim, o carvão regenerado possui uma maior percentagem de cinzas, Figura 6.

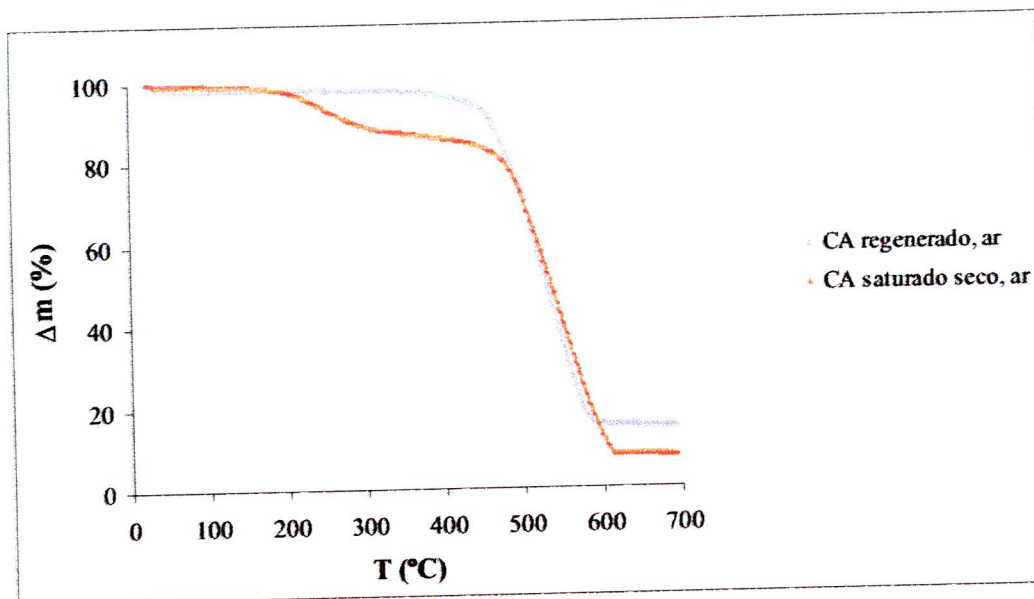


Figura 6. Comparação dos resultados obtidos, TG, entre o carvão regenerado e o carvão saturado seco.

Na Figura 7 encontram-se as curvas obtidas, por TG, para o carvão virgem e o carvão regenerado.

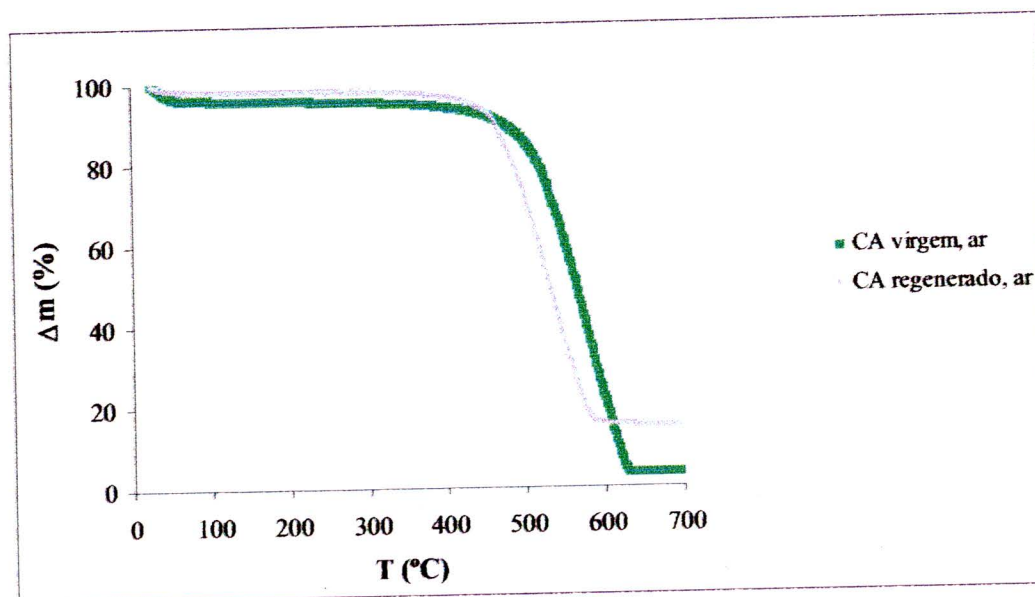


Figura 7. Comparação dos resultados obtidos, TG, entre o carvão regenerado e o carvão virgem.

A existência de uma maior percentagem de cinzas no ensaio do carvão regenerado, Figura 7, deve-se à existência de materiais inorgânicos que não foram removidos pela aplicação do calor. De salientar ainda, que eventuais diferenças

verificadas entre os dois ensaios possam ser devidas ao facto de o CA virgem e o CA saturado não serem exactamente o mesmo.

Ensaio de Adsorção

Foi efectuado o estudo comparativo da adsorção, após 40 h de contacto do carvão com o efluente, do CA virgem, CA saturado e CA regenerado conforme o descrito na secção *Material e Métodos*. Neste estudo foi utilizada água residual de uma indústria de tintas aquosas recolhida à entrada da coluna de carvão activado. De referir que este efluente tinha características diferentes do anteriormente caracterizado, nomeadamente ao nível do TOC, Tabela 6.

Tabela 6. Comparação dos valores de TOC das amostras de efluente.

TOC (amostra anterior)	TOC(amostra utilizada nos ensaios de adsorção)
154,8 mg/l	498,5 mg/l

Após as 40 h de contacto do carvão com o efluente foi analisado o TOC. Na Tabela 7 encontra-se a análise de TOC obtida nesta experiência.

Tabela 7. Análise de TOC (mg/l) no efluente após 40 h de contacto com o CA.

Ensaio	TOC(mg/l)	Remoção média TOC(mg/l)	Remoção média TOC (%)
carvão virgem 1	200,8	299,1	60,0
carvão virgem 2	197,9		
carvão regenerado 1	282,8	221,4	44,4
carvão regenerado 2	271,4		
carvão sat. seco 1	424,8	96,8	19,4
carvão sat. seco 2	378,6		
sem carvão 1	526,0	-	-
sem carvão 2	471,0		

Na tabela anterior verifica-se, pela remoção do TOC, que o carvão virgem é o que adsorve mais, 60%, seguido pelo carvão regenerado, 44%. O carvão considerado saturado demonstrou ainda alguma capacidade de adsorção 19,4%. Foram efectuados dois ensaios de TG, do carvão virgem e do carvão regenerado após a experiência de adsorção.

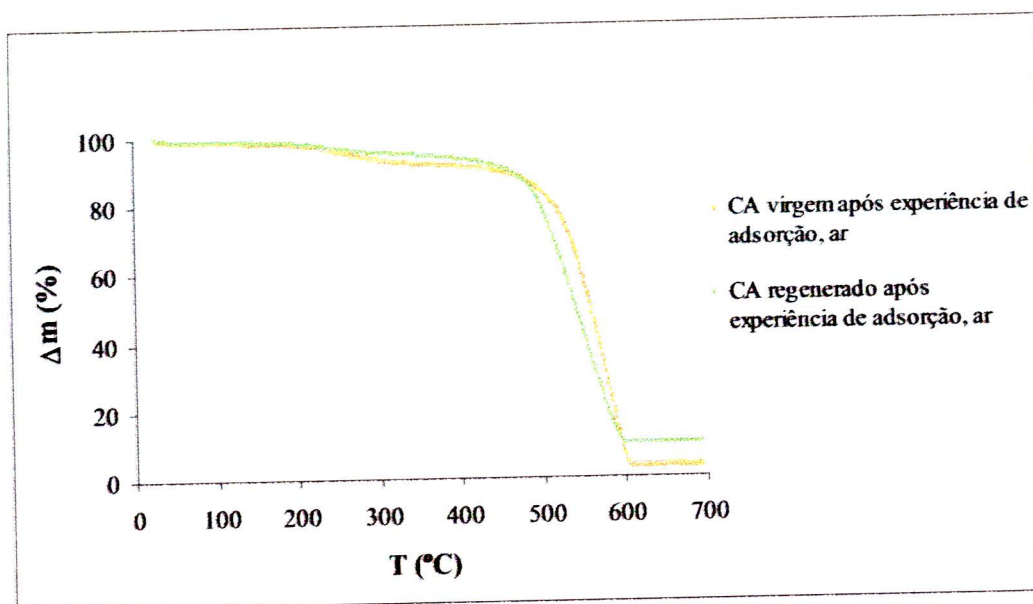


Figura 8. Resultados obtidos por TG, em ar, do carvão virgem e do carvão regenerado, após os ensaios de adsorção.

Na figura 8 observa-se que as curvas do CA virgem e do CA regenerado praticamente se sobrepõem. Nesta figura verifica-se novamente uma maior percentagem de cinzas no ensaio do CA regenerado utilizado na experiência de adsorção do que no ensaio do CA virgem utilizado na mesma experiência.

Nas Tabelas 8 e 9, encontra-se a quantificação dos resultados obtidos por TG, para o carvão virgem e o carvão regenerado, após os ensaios de adsorção.

Tabela 8. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, do carvão virgem após o ensaio de adsorção.

	Δm (mg)	% (base seca)
Compostos adsorvidos	1,4	7,3
Carvão	16,5	89,3
Cinzas	0,6	3,4

Tabela 9. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, do carvão regenerado após o ensaio de adsorção.

	Δm (mg)	% (base seca)
Compostos adsorvidos	1,0	5,0
Carvão	17,6	85,3
Cinzas	2,0	9,6

Bio-regeneração do carvão activado exausto

De forma a testar a possibilidade de bio-regeneração do CA exausto em estudo, efectuaram-se dois ensaios, conforme o descrito na secção *Material e Métodos*. Nesta experiência promoveu-se o contacto de microrganismos existentes na coluna de CA com o CA saturado durante 72 horas em meio mineral e em meio NB. No final da experiência efectuaram-se dois ensaios de TG, Figura 9.

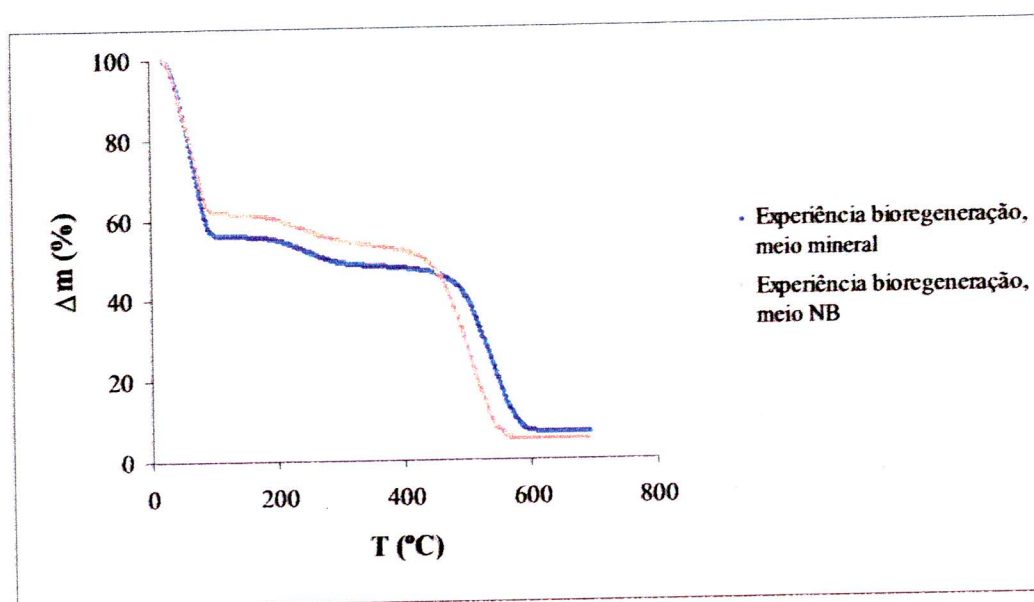


Figura 9. Resultados obtidos por TG, em ar, após experiência de bio-regeneração.

Como evidenciam as curvas na Figura 9, não houve bio-regeneração do CA saturado. Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se a quantificação destes resultados demonstrando que não existe diferença na quantidade de compostos adsorvidos no final da experiência de bio-regeneração nos dois ensaios efectuados com diferentes meios.

Tabela 10. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, após experiência de bio-regeneração, em meio mineral.

	Δm (mg)	% (base seca)
Compostos adsorvidos	3,2	14,8
Carvão	15,4	72,3
Cinzas	2,7	12,8

Tabela 11. Quantificação dos resultados obtidos por TG, em ar, após experiência de bio-regeneração, em meio NB.

	Δm (mg)	% (base seca)
Compostos adsorvidos	3,2	14,6
Carvão	16,6	76,9
Cinzas	1,8	8,4

Na Tabela 12, encontra-se a quantidade de compostos adsorvidos no carvão após a experiência de bio-regeneração e no carvão saturado. Nesta tabela verifica-se que existe um ligeiro aumento de compostos adsorvidos, este facto pode resultar de produtos do metabolismo das células que possam ter sido adsorvidos pelo CA.

Tabela 12. Comparação da quantidade de compostos adsorvidos no CA bio-regenerado e no CA saturado.

Carvão activado	Após exp. bio-regeneração, meio mineral	Após exp. bio-regeneração, meio NB	Carvão saturado
% (base seca)			
Compostos adsorvidos	14,8	14,6	13,0

Experiência de adsorção e bio-regeneração com o inóculo isolado da coluna

De forma a confirmar os resultados acima descritos efectuou-se uma experiência de adsorção e bio-regeneração isolando microrganismos de uma amostra de carvão activado exausto e de água residual, de uma coluna de tratamento de águas residuais proveniente de uma indústria de tintas. Este carvão activado esteve cerca de 3 anos em actividade.

De forma a poder ser seguido o crescimento dos microrganismos isolados da coluna foi utilizado um método de quantificação de proteínas, método de Lowry. Inicialmente foi efectuada a curva de calibração conforme o descrito na secção *Material e Métodos*, Apêndice B.

Foi preparada uma suspensão de inóculo com microrganismos isolados da coluna de CA conforme o descrito na secção *Material e Métodos*. Na Tabela 13, encontra-se a concentração de proteínas, obtida pelo método de Lowry, após 72 h de incubação, a 30 °C e 120 rpm, da suspensão de inóculo utilizado nos espalhamentos em placas LA.

Tabela 13. Concentração de proteínas, obtida pelo método de Lowry, após 72 h de incubação da suspensão de inóculo utilizado nos espalhamentos em placas LA.

	D. O.	Conc. proteínas (µg/l)
Amostra	0,157	22,32
Amostra (duplicado)	0,158	22,48

Na Tabela 14, encontra-se a concentração de proteínas, obtida pelo método de Lowry, inicial e final (após cerca de 96 h na incubadora a 30 °C e 120 rpm), do inoculo em meio líquido (10 ml de meio mineral B e 10 ml de efluente filtrado) preparado e transferido após os espalhamentos em placas LA.

Tabela 14. Concentração de proteínas, inicial e final, do inoculo em meio líquido preparado e transferido após os espalhamentos em placas LA.

	D. O.	Conc. proteínas (µg/l)
1^a transferência		
t_{inicial}	0,326	49,14
t_{final}	0,362	54,86
2^a transferência		
t_{inicial}	0,142	19,94
t_{final}	0,049	5,17

Como é possível verificar na Tabela 14 o aumento na concentração de proteínas foi pouco significativo na 1^a tranferência. Na 2^a tranferência houve um decréscimo na concentração de proteínas. Assim, verifica-se que as condições de incubação, ou o meio utilizado, não permitiram o crescimento celular.

De forma a efectuar a experiência de bio-regeneração do CA, com a cultura de inoculo isolado da coluna de CA, foi efectuada nova transferência de 5 ml da cultura de inoculo para um matraz de 250 ml contendo 50 ml de meio NB estéril (meio mais nutritivo). Na Tabela 15 encontra-se a D. O. inicial e final (após 96 h na incubadora a 30 °C e 120 rpm).

Tabela 15. Valores da D. O., inicial e final, da cultura de inoculo em meio NB.

	D. O.
t_{inicial}	0,096
t_{final}	2,253

Na experiência de adsorção e bio-regeneração foram utilizados três matrizes, A, B e C, de 250 ml nos quais foram colocados 0,5 g de CA húmido, correspondendo a

0,24 g de CA seco, em contacto com 50 ml de amostra de efluente durante 96 h, na incubadora a 30 °C e 120 rpm, conforme o descrito na secção *Material e Métodos*. No final deste período, nos ensaios A e B, a amostra de efluente foi filtrada e substituída por 50 ml meio mineral B. No ensaio C a amostra de efluente foi filtrada e o CA guardado para análise por TG. O ensaio A foi inoculado com 5 ml da cultura de inóculo. Os ensaios A e B foram novamente colocados na incubadora, nas mesmas condições, durante 96 h. A D. O. no ensaio A foi seguida ao longo do tempo, Tabela 16.

Tabela 16. Valores da D. O. ao longo do tempo, ensaio A.

tempo (h)	D. O.
0	0,170
24	0,151
48	0,101
96	0,075

Como é possível verificar na Tabela 16 a D. O. foi decrescendo ao longo do tempo, ao contrário do que seria de esperar, se efectivamente tivesse ocorrido a dessorção dos poluentes do CA e posterior bio-degradação pelos microrganismos isolados da coluna.

Na Tabelas 17, encontram-se os resultados obtidos por TG para os ensaios de adsorção, dessorção e após 96 horas de contacto com os microrganismos isolados da coluna.

Tabela 17. Comparação da quantidade de compostos adsorvidos no CA nos diferentes ensaios.

Carvão activado	Ensaio A (amostra de efluente filtrada, substituição por meio mineral B e cultura de inóculo)	Ensaio B (amostra de efluente filtrada, substituição por meio mineral B)	Ensaio C (adsorção)
% (base seca)			
Compostos adsorvidos	8,25	8,26	10,5

Como é possível verificar na tabela 17, as quantidades de compostos adsorvidos no ensaio A, experiência de bio-regeneração, e no ensaio B, experiência de dessorção, são idênticas o que prova que não houve bio-regeneração do CA.

Conclusões

Como principal conclusão pode-se afirmar que é possível a regeneração térmica do carvão activado saturado proveniente de uma etapa do tratamento de águas residuais da indústria de tintas aquosas. A regeneração térmica a 300 °C durante 60 min foi o processo estudado que apresentou bons resultados nomeadamente quando comparada a remoção do TOC de uma água residual utilizando o carvão original, 60%, e o carvão regenerado termicamente, 44%. As experiências de bio-regeneração não permitiram a regeneração do carvão saturado.

Bibliografia

- [1] Eckenfelder W. W., *Industrial Water Pollution Control*, 3ª Ed, McGraw-Hill, EUA, 2000.
- [2] Matatov-Meytal Yu. I., Sheintuch M., *Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon*, *Catalysis Today* 53, 1999, pp 73-80.
- [3] www.activated-carbon.com
- [4] www.cee.vt.edu
- [5] www.amcec.com/case1.html
- [6] www.epa.gov
- [7] Salvador F., Sánchez C., Cubero R., *Supercritical water technology applied to the regeneration of activated carbon*, www.aidic.it/venicehp/vhpwebpapers/79%20Salvador%20.pdf
- [8] Bitton G., *Wastewater Microbiology*, Wiley-Liss, EUA, 1994.
- [9] www.bartetzko.com/english/futour.htm

Apêndice A – Meio de cultura

Preparação de meio mineral B

Para a preparação de 1 L de meio mineral B é necessário adicionar 20 ml de tampão fosfato, pH 7,2, 6 ml de macronutrientes, 1 ml de micronutrientes e 1 ml de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Macronutrientes (1L)

NaCl (1,26 mM)	73,65 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,135 mM)	23,35 g
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,865 mM)	0,55 g

Micronutrientes (1L)

HCl_2 (10 mM)	1,3 ml
ZnCl_2 (0,5 mM)	0,07 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1mM)	0,1 g
H_3BO_3 (1 mM)	0,062 g
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,8 mM)	0,019 g
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mM)	0,017 g
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mM)	0,024 g
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,15 mM)	0,036 g

Tampão fosfato (1L)

KH_2PO_4	50 g
Na_2HPO_4	175 g

Apêndice B – Curva de calibração, método de Lowry

Na figura B1 encontra-se a curva de calibração do método de Lowry.

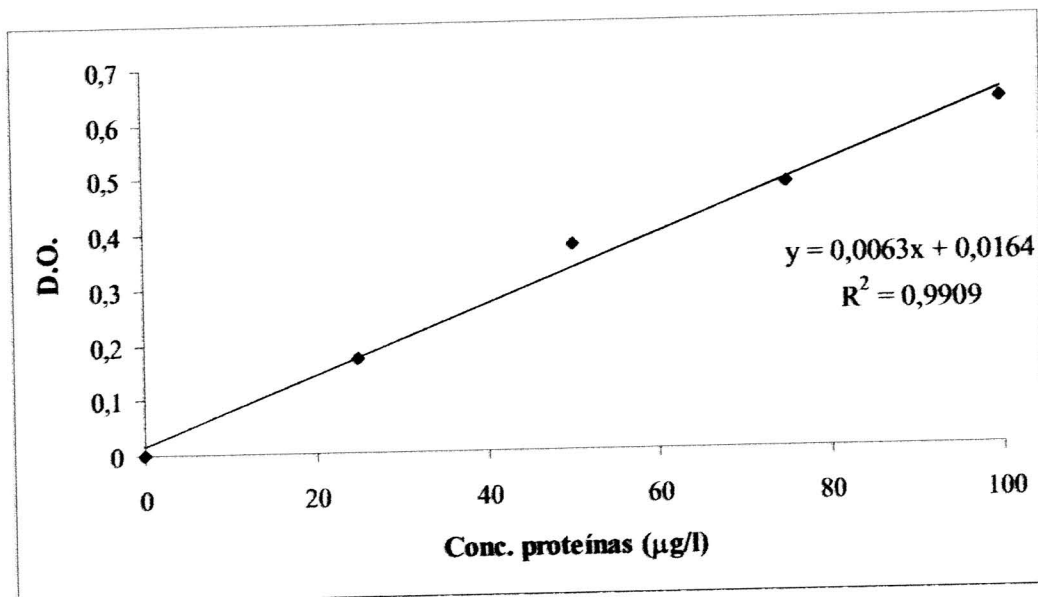


Figura B 1. Curva de calibração do método de Lowry.

Apêndice C – Relação peso húmido/peso seco

Mediram-se 3 massas de carvão activado húmido, entre 0,25 g e 0,75 g, em duplicado. Secaram-se na estufa a 100 °C até estabilização do peso. Os resultados obtidos encontram-se na figura A1.

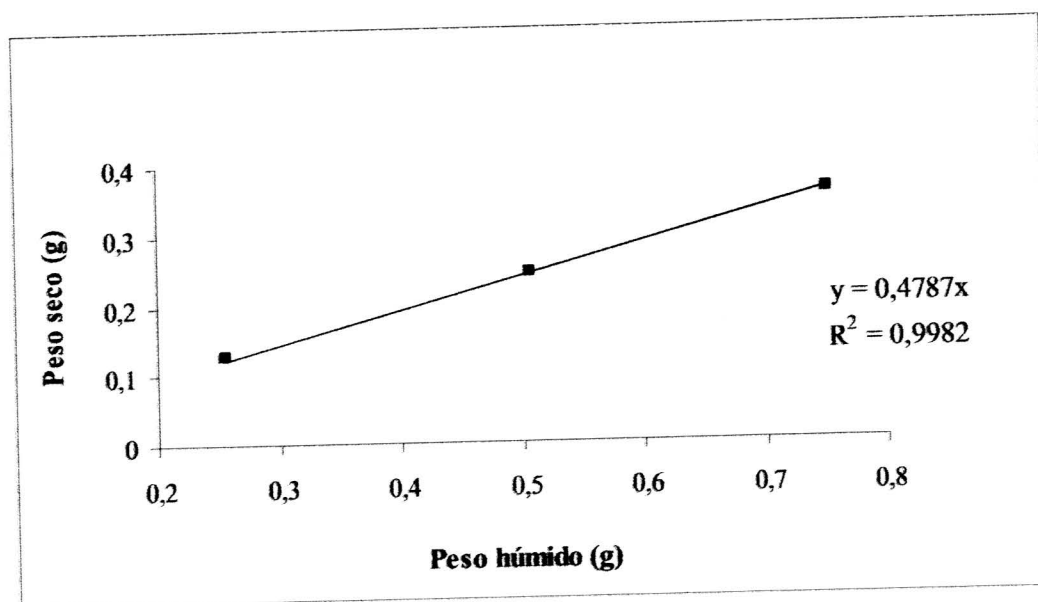


Figura C 1. Relação peso húmido/peso seco (g).



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000051588



UNIÃO EUROPEIA
Fundo Social Europeu



Mais Educação