

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Adsorvente modificado com amina para remoção dos íons Cu^{+2} e Cd^{+2} presentes na água produzida.

AUTORES:

Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento, Eduardo Lins de Barros Neto, Diego Vinícius Fernandes Bezerra, Raul Gomes Leite Freitas.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

ADSORVENTE MODIFICADO COM AMINA PARA REMOÇÃO DOS ÍONS Cu^{+2} E Cd^{+2} PRESENTES NA ÁGUA PRODUZIDA

Abstract

No presente trabalho o adsorvente utilizado é derivado do beneficiamento da casca do coco verde (pó), o qual foi tratado quimicamente com uma amina primária a fim de investigar o seu potencial de adsorção em relação aos íons metálicos presentes na água produzida: Cu^{+2} e Cd^{+2} . O tratamento do pó da casca do coco (PC) foi realizado por meio da impregnação da Monoetanolamina, na proporção 1:1 em massa. A caracterização do adsorvente antes e depois do tratamento foi obtida através da análise da área superficial específica, volume e tamanho de poros. O mecanismo de interação entre os grupos funcionais do adsorvente e os íons de Cu^{+2} e Cd^{+2} foi investigado ajustando os dados experimentais do estudo de equilíbrio de adsorção aos modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e de Dubinin Radushkevich. O tratamento químico através da impregnação de Monoetanolamina aumentou a capacidade adsorviva do pó da casca do coco, por meio da interação entre os grupos funcionais presentes no adsorvente ($-\text{NH}_2$) e ($-\text{OH}$) e os íons metálicos $\text{Cu}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$. Desta forma, torna-se possível o uso do pó da casca do coco como um adsorvente sustentável na remoção dos referidos presentes na água produzida, o que combate duas problemáticas ambientais: o acúmulo de resíduos sólidos nos centros urbanos e, uma opção barata de um adsorvente que pode ser utilizado no tratamento da água produzida.

Introdução

A água produzida é gerada como subproduto da produção de petróleo e gás, durante o processo de separação no qual esses fluidos passam (processamento primário) para que possam se transformar em produtos comerciais. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reúso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo. A água produzida pode conter traços de vários metais, como cádmio, cobre, cromo, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (UTVIK, 2003). Um dos objetivos do tratamento é a remoção de metais que estão presentes na composição da água produzida, tanto na forma dissolvida quanto em microparticulados.

Os métodos convencionais para remoção de metais pesados a partir de efluentes líquidos incluem precipitação química (Sun et al., 2017, Hu et al., 2017) oxidação/redução química (Xing et al., 2018), osmose reversa (Kim et al., 2018, Wang et al., 2017), absorção (Belur et al., 2018), entre outros. No entanto, essas técnicas convencionais apresentam limitações inerentes a cada processo, tais como: menor eficiência, condições de operações sensíveis, produção de efluentes secundários e alto custo operacional (Bhatnagar et al., 2010). Essas desvantagens têm levado a buscas por tecnologias alternativas. Uma via viável é a adsorção que, em comparação com outros processos de separação, oferece mais eficiência de remoção de poluentes, fácil utilização, environment friendly e com possibilidade de regeneração dos adsorventes (Etim et al., 2016, Barakat et al., 2011). O desenvolvimento de adsorventes apropriados pode potencialmente reduzir o custo associado com a remoção de um determinado componente.

Pode considerar que um adsorvente é de “baixo custo” quando o mesmo é abundante na natureza, quando é um subproduto ou um resíduo de algum processo químico e requer pouco tratamento mesmo quando uma melhoria na capacidade de adsorção compensa o custo do tratamento adicional (Nurchi et al., 2008). Os resíduos naturais e agrícolas podem adquirir potencial como adsorventes baratos, por serem renováveis e abundantemente disponíveis. Dentre eles, a casca do coco verde tem sido de grande importância, uma vez que o seu beneficiamento gera resíduos, tais como o pó e a fibra. A fibra normalmente é utilizada como matéria prima para artesanato ou como insumo agrícola (Correia et al., 2003). O pó da casca do coco verde têm sido explorado como biossorvente no tratamento de remoção

de metais pesados (Okafor et al., 2012 e Sousa et al., 2010) e de moléculas orgânicas (Hackbarth et al., 2014; Kim et al., 2018; Mazzeo et al., 2010), devido a sua boa capacidade de troca iônica, alta porosidade e alto teor de lignina (35-45%) e celulose (23-43%) (Pino et al., 2006).

A capacidade adsorviva de um material adsorvente pode ser melhorada através de um tratamento adequado. Para que esse tratamento seja eficiente é necessário o uso de reagentes químicos que atuem na modificação da superfície do adsorvente.

Desta forma, o presente estudo tem como objetivo propor o uso de um adsorvente sustentável para remoção de íons de Cu^{+2} e Cd^{+2} presentes na água produzida. O pó da casca do coco (adsorvente) foi submetido a um tratamento químico com monoetanolamina para aumentar a sua capacidade adsorviva. Foi realizado um estudo comparativo por meio da adsorção monocomponente dos metais Cu^{+2} e Cd^{+2} no pó da casca do coco antes e depois da impregnação da amina. O efeito do tratamento em relação a estrutura do adsorvente foi avaliado a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . O mecanismo de interação entre os íons metálicos e o adsorvente foi investigado a partir da avaliação do processo de adsorção monocomponente em diferentes temperaturas.

Metodologia

Preparo do adsorvente

O pó da casca do coco verde (*Cocos Nucifera L.*) foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical - CE, Brasil (EMBRAPA/CE). Antes do tratamento químico, o adsorvente denominado por PC foi seco em estufa, a 100 °C até a perda de massa ser constante. A modificação química do pó foi realizada utilizando uma solução etanólica de Monoetanolamina PA, de concentração 1 mol L⁻¹, utilizando álcool etílico PA como solvente. A solução etanólica de Monoetanolamina foi adicionada ao adsorvente na proporção 1:1 em massa. A mistura foi submetida a agitação magnética por 3 h, a temperatura ambiente (28 °C), seguida por filtração a vácuo e secagem (60 °C, por 2 horas). O pó da casca do coco impregnado com amina foi denominado por PCA.

Análise textural do adsorvente

A área superficial específica, o volume e o tamanho médio dos poros foram determinadas a partir da isoterma de adsorção-dessorção do nitrogênio líquido (-195,16°C), em um equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020.

Estudo da adsorção monocomponente

Os experimentos foram conduzidos utilizando 0,2 g do adsorvente (PC e PCA) em 50 mL da solução de $\text{Cu}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$, submetidos a agitação mecânica em um shake, a 150 rpm, por 3 h, a diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C). Em seguida as amostras foram filtradas a vácuo e a concentração final do íon metálico presente no filtrado foi analisado no espectro de absorção atômica. A quantidade de $\text{Cu}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$ em equilíbrio, $q_e(\text{mg g}^{-1})$ foi determinada a partir da Equação (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} v \quad (1)$$

Onde C_0 e C_e é a concentração inicial e a concentração de equilíbrio dos metais em solução (mg L⁻¹), respectivamente, m é a massa do adsorvente (g) e v o volume da solução (L).

Os dados experimentais obtidos a partir dos ensaios de adsorção monocomponente, foram ajustados a três modelos teóricos referentes a isotermas de adsorção: modelo de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. As respectivas expressões matemáticas linearizadas de cada modelo, são descritas no Quadro 1 a seguir:

Modelo	Equação
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$
	$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$
Freundlich	$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln q_{\max} - K \varepsilon^2 \quad (5)$
	$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (6)$

Onde $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) e K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente do modelo de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e está relacionada ao calor de adsorção (Romero-Cano et al., 2017). A partir dos parâmetros do modelo de Langmuir, $q_{\max}$ e K_L , foi possível avaliar o grau de desenvolvimento da adsorção, por meio do fator de equilíbrio adimensional ou fator de separação (R_L). Esse parâmetro indica se a adsorção é favorável ou desfavorável ($0 < R_L < 1$) (Naushad et al., 2017). K_f é a constante da capacidade de adsorção do modelo de Freundlich ($L \text{ mg}^{-1}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade. O parâmetro ε é o potencial de Polanyi do modelo de Dubinin-Radushkevich, calculado em função da constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e da temperatura T (K). O parâmetro K é a constante do modelo de Dubinin-Radushkevich associada à energia média de adsorção das moléculas (Kaveeshwar et al., 2018).

Resultados e Discussão

Propriedades texturais do adsorvente

Os resultados obtidos a partir das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, Tabela 1, permitiram avaliar o efeito da impregnação da amina nas propriedades texturais do adsorvente. Observa-se que a área superficial, o volume e o diâmetro médio dos poros foram reduzidos, devido ao preenchimento dos poros do pó da casca do coco pela amina (Naowanon et al., 2018 e Lin et al., 2017). O adsorvente antes da impregnação apresentava poros com diâmetros maiores (2,9 nm), classificado como mesoporoso. Após a impregnação, o pó da casca do coco apresentou poros com diâmetros menores (0,27 nm), classificando-o como material microporoso (IUPAC, 1985).

Tabela 1. Propriedades texturais do pó da casca do coco in natura (PC) e do pó da casca do coco impregnado com amina (PCA).

Amostra	Área superficial específica (m^2/g)	Volume total de poros (cm^3/g)	Tamanho médio do poro (nm)	Diâmetro médio da partícula (nm)
PC	1,86	0,0028	2,9	161,1
PCA	0,54	0,000075	0,27	551,6

Ensaio da adsorção monocomponente

O comportamento da adsorção monocomponente dos íons $\text{Cu}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$ nos adsorventes PC e PCA está apresentado na Figura 1. A adsorção dos íons de Cu^{+2} e Cd^{+2} nos adsorventes apresentou isotermas do tipo I, o que sugere que é possível obter grandes quantidades adsorvidas em baixas concentrações do íon em solução, uma vez que o aumento da concentração diminui a disponibilidade dos sítios de adsorção (Brunauer, 1938).

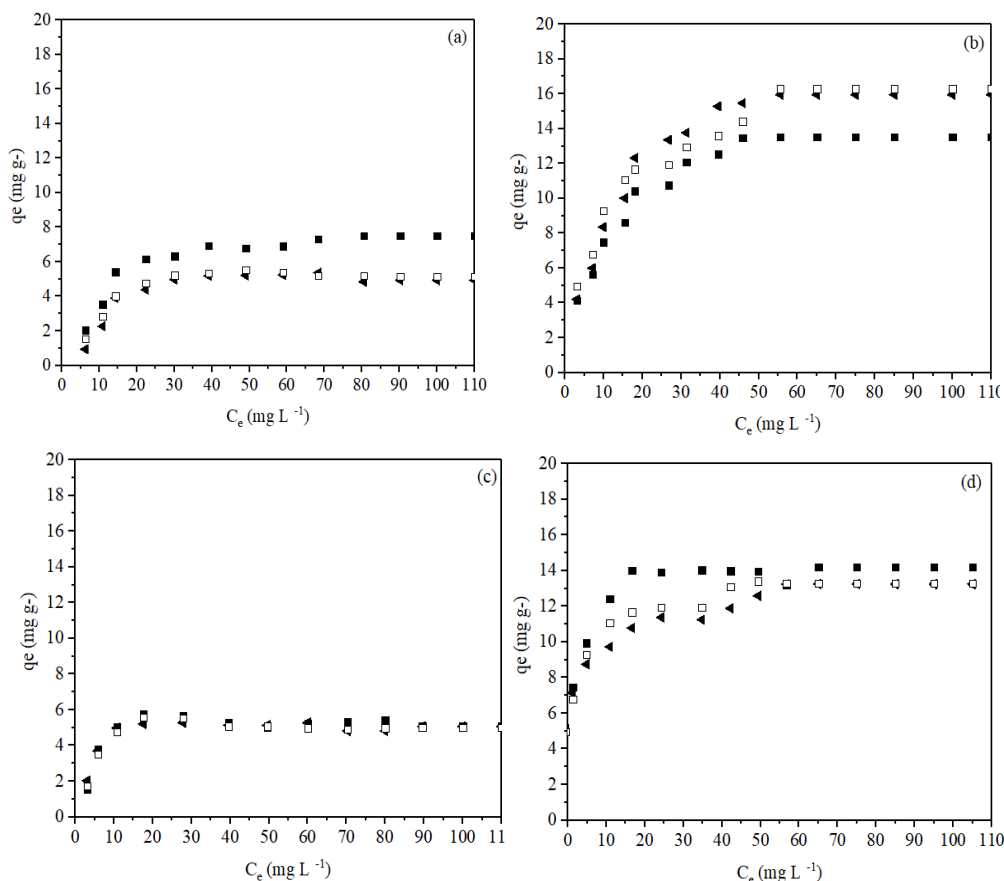


Figure 1. Isotermas de adsorção de Cu^{2+} em pó de casca de coco in natura (a) e pó de casca de coco com amina (b) e isotermas de adsorção de Cd^{2+} no pó de casca de coco in natura (c) e no pó de casca de coco com amina (d): ■ Temperatura ambiente; ▲ temperatura de 40 °C; □ Temperatura 50 °C.

É possível observar nas isotermas (Figura 1) que o aumento da temperatura foi favorável apenas para adsorção dos íons de Cu^{+2} no adsorvente PCA (Figura 1 (b)). Enquanto que a adsorção de Cu^{+2} em PC (Figura 5 (a)), assim como também adsorção de Cd^{+2} em PC (Figura 1 (c)) e PCA (Figura 1 (d)), a quantidade de íon adsorvido foi maior a temperatura de 25 °C. Esse comportamento está relacionado com o tipo de reação: endotérmica e exotérmica, respectivamente.

A Tabela 2 resume os parâmetros dos modelos teóricos Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich calculados a partir dos dados obtidos da isotermas de equilíbrio. Observando os coeficientes de correlação (R^2) e os valores do parâmetro q_m calculados a partir do ajuste dos modelos (q_m cal) pode-se afirmar que os modelos de Langmuir e de Dubinin-Radushkevich melhor ajustaram os dados experimentais.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich calculados a partir dos dados experimentais da adsorção de íons Cu^{2+} e Cd^{2+} no pó de casca de coco (PC e PCA).

Amostra	T (K)	q _m ^{exp} (mg/g)	Isoterma de Langmuir				Isoterma de Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
			q _m ^{cal} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L	R ²	K _F (L/mg)	1/n	R ²	q _s cal (mg/g)	K _D	R ²
Cu ²⁺												
PC	298	7,5018	7,9127	0,1834	0,1698	0,9966	2,0983	0,3246	0,8756	6,4321	1,00E-06	0,8273
	313	5,3673	6,1726	0,0686	0,1321	0,9842	0,6769	0,5059	0,6927	5,1997	1,18E-05	0,9762
	323	5,5438	5,7071	0,1745	0,1240	0,9890	1,3171	0,3507	0,7885	5,0855	3,33E-06	0,9161
PCA	298	15,9447	19,0252	0,1157	0,0545	0,9735	1,5861	0,4901	0,9309	10,9456	3,18E-07	0,6005
	313	13,5251	14,7034	0,1471	0,0537	0,9764	2,6825	0,4243	0,9738	10,8896	2,04E-06	0,7064
	323	16,2956	20,2612	0,2086	0,0585	0,8889	3,0184	0,5321	0,8384	11,0117	2,86E-07	0,6667
Cd ²⁺												
PC	298	7,71315	5,14753	0,50175	0,06298	0,9354	2,1984	0,2190	0,6062	5,4138	3,11E-06	0,7201
	313	5,27542	5,03984	0,37590	0,21997	0,9954	2,5116	0,1828	0,6410	5,3369	2,32E-07	0,8958
	323	5,58810	5,14295	0,32740	0,08154	0,9947	2,1409	0,2235	0,7456	5,2012	1,95E-06	0,9750
PCA	298	14,02585	13,66701	5,99842	0,61243	0,9988	14,6573	0,0160	0,8820	13,7795	5,19E-07	0,8454
	313	13,24268	12,56441	1,02400	0,22877	0,9858	6,8443	0,1539	0,7831	12,3329	4,91E-06	0,7747
	323	13,29557	12,98332	2,89068	0,43503	0,9840	7,1157	0,1666	0,9319	12,8196	2,32E-06	0,6729

De acordo com o modelo de Langmuir, os íons metálicos $\text{Cu}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$ na adsorção monocomponente interagem eletrostaticamente com os grupos funcionais da superfície do adsorvente, limitando a adsorção à monocamada (Naowanon et al., 2018). Observa-se na Tabela 2 que a capacidade de adsorção (q_m) obtida para os adsorventes impregnados com amina foram maiores em relação ao adsorvente sem amina. A amina primária tem propriedade de formar complexos com íons metálicos de transição, ou seja, a adsorção ocorreu devido a interação entre os grupos funcionais do adsorvente ($-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$) e íons metálicos (Agboh et al., 1996 e Naowanon et al., 2018).

A maior capacidade de adsorção foi encontrada para íons de Cu^{+2} ($q_m = 16,29 \text{ mg g}^{-1}$) devido a maior afinidade entre esse íon e os grupos doadores de elétrons do grupo amina presentes na amostra PCA. Desta forma, pode-se afirmar que o tratamento dado ao pó da casca do coco utilizando uma amina primária foi eficaz. Outro parâmetro que confirma a maior afinidade do Cu^{+2} pelo adsorvente é a constante K_L . Observa-se na Tabela 2 que os maiores valores de K_L foram encontrados para adsorção de Cu^{+2} . Isso se deve ao tamanho do raio iônico dos íons de Cd^{+2} ser maior, o que impede o acesso destes íons aos poros do adsorvente (Bohli et al., 2013). O fator de separação de Langmuir confirma a adsorção favorável ($0 < R_L < 1$).

Conclusões

No presente trabalho, o pó da casca do coco verde (*Cocos nucifera*) foi tratado quimicamente através da impregnação de Monoetanolamina, na razão 1:1 em massa, com o objetivo de utiliza-lo como adsorvente na remoção dos íons Cu^{+2} e Cd^{+2} presentes na água produzida. A análise textural do adsorvente demonstrou que houve impregnação do grupo amina, devido à redução da área superficial, do tamanho e do volume de poros do adsorvente. Após a impregnação da amina, a capacidade máxima adsorptiva (q_m) do adsorvente aumentou. Durante a adsorção monocomponente, os elétrons disponíveis nos grupos hidroxílicos ($-\text{OH}$) presentes na superfície do pó da casca do coco atraem os íons Cu^{+2} e Cd^{+2} . Essa interação química é mais forte após a impregnação da amina no pó, pois aumenta a quantidade de elétrons disponíveis para atrair os referidos íons metálicos. Observa-se portanto que o adsorvente

sustentável tratado com a monoetanolamina possui potencial para ser aplicado na tecnologia de adsorção, para remoção de metais tóxicos Cu^{+2} e Cd^{+2} presentes na água produzida e, desta forma, é possível combater dois problemas ambientais: o destino final de resíduos sólidos e a presença de metais tóxicos nos corpos de água.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ/UFRN), à CAPES e ao PIBIT pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

AGBOH, O. C.; QIN, Y., 1996. Chitin and Chitosan Fibers. **Polymers for Advanced Technology**, v. 8, p. 355-365, 1996.

BELUR, D. P.; GURURAJAN, K. Screening and selection of indigenous metal tolerant fungal isolates for heavy metal removal. **Environmental Technology & Innovation**, v. 9, 91-99, 2018.

BHATNAGAR, A.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Coconut-based biosorbents for waater treatment – A review of the recente literature, **Advances Colloid and Inteface Science**, v. 160, p. 1-15, 2010.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, 361-377, 2011.

CORREIA, D.; ROSA, M. F.; NORÕES, E. R. V.; ARAÚJO, F. B. Use of coconut shell powder in the formulation of substrates for the formation of grafted seedlings of prewar dwarf cashew, **Journal Brazilian of fruit**, v. 25, p. 557-558, 2003.

ETIM, U. J.; UMOREN, S. A.; EDUOK, U. M. Coconut coir dust as a low cost adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solution. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. 67-76, 2016.

HU, Y.; KANG, J.; SUN, W.; GAO, Z.; LIU, R.; ZHANG, Q.; LIU, Hang.; MENG, X.; 2017. The utilization of waste by-products for removing silicate from mineral processing wastewater via chemical precipitation. **Water Research**, v. 125, 318-324, 2017.

KIM, H. G.; KIM, S. S.; KIM, S. C.; JOO, H. J. Effects of Ca^{+2} on biological nitrogen removal in reverse osmosis concentrate and adsorption treatment. **Journal Industrial Chemical Engineering**, v. 57, p. 216-225, 2018.

KAVEESHMWAR, A. R.; KUMAR, P. S.; REVELLAME, E. D.; GANG, D. D.; ZAPPI, M. E.; SUBRAMANIAM, R. Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal

from fracking wastewater using peca shell based activated carbono, **Journal Cleaner Production**, v. 193, p. 1-13, 2018.

LIN, S.; LIU, L.; YANG, Y. Study on preferential adsorption of cationic-style heavy metals using amine-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles (MIONPs-NH₂) as efficient adsorbents, **Applied Surface Science**, v. 407, p. 29-35, 2017.

NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultura biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, 1178-1188, 2008.

NAUSHAD, M.; ALQADAMI, A. A.; ABDALLA, M. A.; AHAMAD, T.; ALOTHMAN, Z. A.; ALSHERI, S. M.; GHFA, A. A. Efficient removal of toxic metal ions from wastewater using a recyclable nanocomposite: A study of adsorption parameters and interaction mechanism, **Journal Cleaner Production**, v. 156, p. 426-436, 2017.

MAZZEO, D. E. C.; LEVY, C. E.; ANGELIS, D. F.; MORALES-MARIN, M. A. BTEX biodegradation by bacteria from effluents of petroleum refinery, **Science of the Total Environment**, v. 408, 2010.

OKAFOR, P. C.; OKON, P. U.; DANIEL, E. F.; EBENSO, E. E. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of extracts from piper guineensis on mild steel corrosion in acid media, **Internation Journal Eletrochm Scienc**, v. 7, p. 12193-12206, 2012.

PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 380-387, 2006.

ROMERO-CANO, L. A.; GARCIA-ROSETO, H. G., GONZALES-GUTIERREZ, L. V.; BALDENEGRO-PEREZ, L. A.; CARRASCO-MARIN, F. Functonalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 195-204, 2017.

SUN, S.; YE, M.; LI, G.; YAN, P.; REN, Z.; HAN, D.; HUANG, S. Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation, **Chemosphere**, v. 85, p. 1189-1196, 2017.

SOUSA, F.W.; OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRA, J. P.; ROSA, M. F.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. Green coconut shells applied as adsorbents for removal of toxic metallic ions using fixed bed column technology, **Journal Environmental Management**, v. 91, p. 1634-1640, 2010.