

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Remoção de Quinolina em meio aquoso utilizando adsorvente de biomassa de casca de amendoim: Uma abordagem cinética e de equilíbrio adsorptivo

AUTORES:

Matheus Leonardo Gomes da Silva, Jean Heliton Lopes dos Santos, Marina Nunes dos Santos Silva, Carolaine de Oliveira Lima Silva e Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Remoção de Quinolina em meio aquoso utilizando adsorvente de biomassa de casca de amendoim: Uma abordagem cinética e de equilíbrio adsorativo

Resumo

No processamento do petróleo são gerados efluentes líquidos, que mesmo após tratamento ainda apresentam substâncias recalcitrantes como a quinolina. Diante disso, este estudo tem como objetivo avaliar a cinética e o equilíbrio de adsorção da quinolina em meio aquoso, utilizando carvão ativado da casca de amendoim como adsorvente. A evolução cinética demonstrou uma alta interação entre a quinolina e o adsorvente, atingindo o equilíbrio nos primeiros minutos. Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem representaram bem os dados experimentais, indicando que a adsorção depende tanto da disponibilidade dos sítios quanto da concentração do adsorbato em solução. O modelo Sips apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, sugerindo adsorção em mono e multicamadas, além de uma superfície heterogênea, com q_{max} de 110 mg·g⁻¹. Os valores de R^2 , Sr^2 e n indicam que a adsorção é favorável, com sítios ativos apresentando diferentes níveis de energia. Assim, o adsorvente preparado a partir de resíduos de biomassa mostrou-se eficaz na adsorção da quinolina.

Palavras-chave: Adsorção, resíduo agroindustrial, biomassa

Abstract

Oil processing generates liquid effluents which, even after treatment, still contain recalcitrant substances such as quinoline. The aim of this study was to evaluate the kinetics and equilibrium of quinoline adsorption in aqueous media, using activated carbon from peanut shells as an adsorbent. The kinetic evolution showed a high level of interaction between quinoline and the adsorbent, reaching equilibrium within the first few minutes. The pseudo-first order and pseudo-second order models represented the experimental data well, indicating that adsorption depends on both the availability of sites and the concentration of the adsorbate in solution. The Sips model showed the best fit to the experimental data, suggesting monolayer and multilayer adsorption, as well as a heterogeneous surface, with a q_{max} of 110 mg·g⁻¹. The R^2 , Sr^2 and n values indicate that adsorption is favorable, with active sites presenting different energy levels. Thus, the adsorbent prepared from biomass waste proved to be effective in adsorbing quinoline.

Keywords: Adsorption, agro-industrial waste, biomass.

Introdução

O petróleo é uma das principais fontes de energia do mundo moderno, sendo essencial para diversas indústrias e atividades cotidianas. A exploração e refino do petróleo geram poluentes, que podem ter efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde humana [1].

Entre esses poluentes, destacam-se os compostos orgânicos como a quinolina, que é um dos muitos derivados tóxicos presentes no petróleo e seus subprodutos. A quinolina é um composto heterocíclico aromático que possui uma estrutura molecular composta por um anel benzênico fundido a um anel

piridínico. Este composto é amplamente utilizado na síntese de produtos químicos, medicamentos e corantes, mas também é um poluente persistente e tóxico. A presença de quinolina em águas residuais industriais é uma preocupação ambiental significativa, pois é resistente à degradação biológica convencional. Portanto, é necessário desenvolver métodos eficazes para a sua remoção dos efluentes industriais antes que esses sejam liberados no meio ambiente [2].

Uma abordagem promissora para a remoção de quinolina de efluentes de refinaria é a adsorção, devido à sua simplicidade operacional, que não exige mão de obra qualificada, à possibilidade de utilizar resíduos na produção do adsorvente e à recuperação da quinolina após a dessorção [3].

O uso de resíduos agroindustriais como adsorventes além de favorecer o tratamento de efluentes se alinha com práticas ecologicamente corretas [4]. Dentre a diversidade de resíduos de biomassas existentes a casca de amendoim merece destaque pois ele representa 30% da produção do grão e é geralmente utilizada na composição de ração animal ou como combustível de caldeiras. No entanto, a maior parte é descartada, resultando em desperdício desses recursos naturais [5].

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção de quinolina em meio aquoso utilizando carvão ativado quimicamente, com ácido fosfórico (H_3PO_4), preparado a partir da casca de amendoim avaliando a evolução cinética e o equilíbrio adsorptivo.

Metodologia

Com base nas condições estabelecidas em estudos anteriores (pH igual a 5, velocidade de agitação (V.A.) de 200 rpm, granulometria $< 0,09$ mm, relação massa do adsorvente pelo volume da solução de $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e C_0 igual a $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), foi realizado estudo da evolução cinética de adsorção. Os ensaios foram conduzidos colocando-se o adsorvente em contato com a soluções de quinolina durante intervalos de tempo de 0 a 360 minutos. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2) foram ajustados aos dados experimentais com auxílio do *software Origin 8.5* por meio de ajuste não linear. A qualidade dos ajustes dos modelos foi avaliada calculando os valores do coeficiente de determinação (R^2) e os desvios deixados pelos modelos (S_R^2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Sendo: k_1 representa a constante cinética da taxa de adsorção para o modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}). q_e e q_t indicam as capacidades de adsorção no equilíbrio e no instante de tempo t , respectivamente; k_2 é a constante cinética da taxa de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$).

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados seguindo as condições previamente estabelecidas. Os ensaios foram realizados utilizando soluções de quinolina com concentrações variando de 1 a $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, empregando o adsorvente preparado e mantendo a temperatura a $30 \pm 2^\circ\text{C}$. Para avaliar o processo de adsorção, foram aplicados os modelos de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4) e Sips (Equação 5).

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

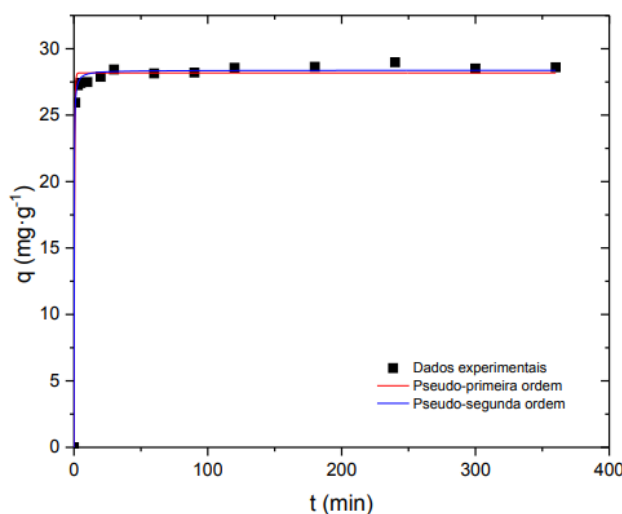
$$\frac{q_e}{q_{\max}} = \frac{(K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (5)$$

Sendo: q é a capacidade adsorptiva do material ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), K_L é a constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir (constante de interação adsorvato/adsorvente em $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e $q_{\max}$ é a capacidade adsorptiva máxima; K_F é a constante de adsorção do modelo de Freundlich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{-n}$), q_e é a capacidade adsorptiva no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e n é a constante relacionada a heterogeneidade da superfície do material; K_S é a constante de adsorção do modelo de Sips ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e n é a constante empírica relacionada a heterogeneidade da superfície do material.

Resultados e Discussão

O estudo da evolução cinética visa avaliar o comportamento do processo adsorptivo ao longo do tempo. O perfil dos dados experimentais e os ajustes dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (PPO) e pseudo segunda-ordem (PSO) estão apresentados na Figura 2.

Figura 1- Evolução cinética para adsorção da quinolina pelo carvão ativado da casca de amendoim. Condições: $C_0=30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}=5$; 200 rpm; $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.



Analisando a Figura 1, é evidente que processo adsorptivo foi rápido, alcançando o equilíbrio em apenas uma hora. Esse resultado ressalta a eficácia desse material na remoção de quinolina. Os parâmetros dos modelos avaliados estão apresentados na Tabela 1.

Como pode ser observado na Tabela 1, o modelo de pseudo- primeira ordem e o modelo de pseudo-segunda ordem apresentaram valores de R^2 e Sr^2 semelhantes, sugerindo que o processo de adsorção da quinolina exibe um comportamento impulsionado por forças não lineares.

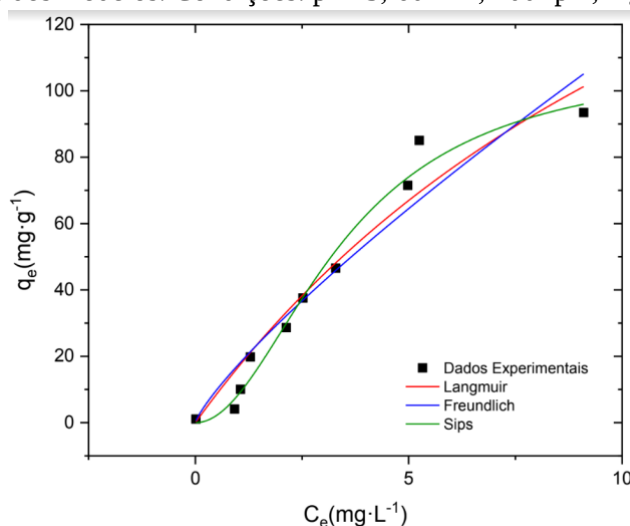
Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos PPO e PSO para a adsorção da quinolina pelo carvão ativado de casca de amendoim.

Modelos	Parâmetros	Resultados
PPO	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$2,52 \pm 0,24$
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$28,17 \pm 0,15$
	R^2	0,995
	Sr^2	0,27
PSO	$K_2 (\text{min}^{-1})$	$0,33 \pm 0,04$
	$q_e (\text{mg g}^{-1})$	$28,38 \pm 0,10$
	R^2	0,998
	Sr^2	0,21

Além disso, conforme evidenciado na Tabela 1, o modelo de pseudo-segunda ordem requer mais tempo para atingir o equilíbrio devido à sua constante cinética, que está diretamente relacionada à velocidade de transferência de massa entre as fases. Várias mudanças em certos fatores podem influenciar essas constantes. Por exemplo, a concentração inicial afeta a saturação dos sítios ativos, enquanto um menor tamanho de partícula aumenta a área superficial disponível para participação no processo adsorvente. Além disso, uma maior velocidade de agitação diminui a camada limite, facilitando assim a transferência de massa entre as fases sólido-líquido [3].

Com o tempo de equilíbrio definido em 60 minutos no estudo da evolução cinética, os ensaios de equilíbrio adsorptivo foram conduzidos. Os dados experimentais e os ajustados aos modelos de equilíbrio avaliados estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Estudo do equilíbrio de adsorção da quinolina pelo carvão ativado de casca de amendoim, com os ajustes dos modelos. Condições: pH=5; 60 min; 200 rpm, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ e $30 \pm 2^\circ \text{C}$.



Conforme pode ser constatado na Figura 2, o formato da curva para o modelo de Sips apresenta uma isoterma característica de uma adsorção favorável e do tipo sigmoideal (S2), ou seja, em condições

de baixa concentração de equilíbrio da quinolina na fase líquida, a relação de massa retida por unidade de massa do adsorvente é alta, enquanto que para as demais curvas dos modelos de Langmuir e Freundlich a curva se assemelha ao formato (C1) ou seja, há uma alta relação entre a quantidade de soluto retido e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução [6]. Os parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio Langmuir, Freundlich e Sips para o carvão ativado de casca de amendoim

Modelos	Parâmetros	Resultados
Langmuir	$q_e \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	270 ± 9
	$K_L \text{ (L} \cdot \text{mg}^{-1}\text{)}$	$0,06 \pm 0,03$
	Sr^2	0,675
	R^2	0,946
Freundlich	n	$1,02 \pm 0,16$
	$K_F \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)} \cdot \text{(g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}^{-1/nf}$	$17,4 \pm 3,4$
	Sr^2	0,923
	R^2	0,927
Sips	$q_{m\acute{a}x} \text{ (mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	110 ± 12
	n	$0,99 \pm 0,07$
	$K_S \text{ (L} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$0,08 \pm 0,01$
	Sr^2	0,243
	R^2	0,983

Com base nos dados da Tabela 2, o modelo de Sips foi o que melhor representou os dados experimentais, apresentando o maior valor de R^2 e o menor Sr^2 . Isto sugere que o processo adsorptivo acontece tanto em mono quanto em multicamadas, e que a superfície do material é heterogênea, com sítios ativos de diferentes níveis de energia. Além disso, os valores de n indicam uma adsorção favorável.

Conclusões

O carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico preparado a partir da casca de amendoim demonstrou alta eficiência na remoção de quinolina de meio aquoso. A evolução cinética de adsorção indicou que o processo segue um comportamento complexo com forças não lineares conforme apresentado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e pseudo- primeira ordem. Além disso, pode ocorrer adsorção em multicamadas, com a superfície do adsorvente sendo heterogênea conforme mostrado pelo modelo de Sips. O comportamento favorável de adsorção, indicado pelos valores de n , reforça o potencial do adsorvente preparada a partir de uma biomassa residual como uma alternativa eficaz e sustentável para o tratamento de remoção de quinolina.

Agradecimentos

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em especial ao PRH 30.1 por todo suporte financeiro, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), FADE/UFPE.

Referências Bibliográficas

- [1] Petrobras. (2015). Refino. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossasatividades/areas-de-atuacao/refino/>, Acesso em: jul, 2024.
- [2]A. Patel, S. Patel, M. Mehta, Y. Patel, R. Patel, D. Shah, D. Patel, U. Shah, M. Patel, S. Patel, N. So lanki, T. Bambharoliya, S. Patel, A. Nagani, H. Patel, J. Vaghasiya, H. Shah, B. Prajapati, M. Rathod, B. Bhimani, R. Patel, V. Bhavsar, B. Rakholiya, M. Patel, P. Patel A review on synthetic investigation for quinoline- recent green approaches **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 15, p. 337-372,2022.
- [3] Nascimento, R.F., Lima, A.C.A., Vidal, C.B. Melo, D.Q., Raulino, G.S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária. 309 p., 2020.
- [4] Pessôa, N. T., Sales, D. C. S., Do Nascimento, G. E., Dos Santos, J. H. L., dos Santos Silva, M. N., Napoleão, D. C.Duarte, M. M. M. B. Effective adsorption of cadmium and nickel ions in mono and bicomponent systems using eco-friendly adsorbents prepared from peanut shells. **Environmental Research**, v.247, p. 118220,2024.
- [5] Nadon, B., Jackson, S. The polyploid origins of crop genomes and their implications: A case study in legumes. **Advances in agronomy**, v. 159, p. 275-313,2020.
- [6] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.