

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE FENOL EM ÁGUA
PRODUZIDA COM CARVÃO ATIVO COMERCIAL

AUTORES:

Letícia Pontes de Araújo, Avylla Alobendny Barreto de Souza, Joyce Azevedo Bezerra de Souza, Osvaldo Chiavone-Filho.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

ESTUDO DO EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE FENOL EM ÁGUA PRODUZIDA COM CARVÃO ATIVO COMERCIAL

Resumo

A água produzida pode ser constituída de diferentes concentrações de sais, hidrocarbonetos, metais, compostos aromáticos e outras substâncias. Neste efluente é possível destacar a presença de fenol e dos compostos fenólicos, que são substâncias capazes de causar riscos ao meio ambiente e à saúde humana. Desta forma, são indispensáveis métodos para reduzir ou remover este contaminante da água produzida, principalmente em situações de descarte ou reuso desta água. Devido sua simplicidade e alta eficiência na remoção de contaminantes, a adsorção pode ser bastante eficiente no tratamento da água produzida. Assim sendo, este trabalho tem por objetivo avaliar a utilização de carvão ativo comercial para adsorção de fenol em água com base nos estudos de equilíbrio e cinética de adsorção. Para caracterizar adsorvente, foram realizados a análise de Difração de Raios-X (DRX) e de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) do carvão ativo comercial. Para o estudo da adsorção, foram feitos ensaios para avaliar a concentração de carvão ativo utilizada, variando de 1 a 10 g.L⁻¹, mantendo a concentração inicial de 50 mg.L⁻¹. Quanto ao procedimento experimental para o estudo de equilíbrio, foi utilizado um volume de 50 mL de solução de fenol variando de 5 a 200 mg.L⁻¹ em erlenmeyers de 250 mL com 2 g.L⁻¹ de adsorvente sob agitação de 150 rpm em incubadora shaker modelo LT-600 (LimaTec) pelo tempo de 120 minutos. Já, para o estudo cinético, a concentração inicial utilizada foi de 50 mg.L⁻¹ com a mesma concentração de adsorvente (2 g.L⁻¹) em erlenmeyers de 250 mL que, neste caso, foram mantidos em agitação magnética variando o tempo de 5 a 180 minutos. A quantidade de fenol na água foi determinada por espectrofotometria UV-Vis (modelo UV-5100, Metash). Dentre as concentrações de adsorventes estudadas, foi possível obter um percentual de remoção superior a 80% com 2 g.L⁻¹ de carvão. Através do estudo de equilíbrio, foi observado que os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson obtiveram coeficiente de correlação (R^2) maior que 0,95, enquanto que para o modelo de Langmuir o R^2 foi igual a 0,9012. Quanto ao estudo cinético, o modelo que melhor representou a adsorção do fenol no carvão ativo comercial foi o de pseudo-primeira ordem ($R^2=0,9979$) com constante de adsorção (K_1) sendo igual a 0,2988 min⁻¹.

Palavras-chave: fenol, adsorção, água produzida, carvão ativo.

Abstract

Produced water can consist of different concentrations of salts, hydrocarbons, metals, aromatic compounds, and other substances. In this effluent, the presence of phenol and phenolic compounds is notable, as these substances pose risks to the environment and human health. Therefore, methods to reduce or remove this contaminant from produced water are indispensable, especially in situations involving the disposal or reuse of this water. Due to its simplicity and high efficiency in contaminant removal, adsorption can be quite effective in the treatment of produced water. Thus, this work aims to evaluate the use of commercial activated carbon for phenol adsorption in water based on equilibrium and kinetic adsorption studies. To characterize the adsorbent, X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses of the commercial activated carbon were performed. For the adsorption study, tests were conducted to evaluate the concentration of activated carbon used, ranging from 1 to 10 g.L⁻¹, while maintaining an initial concentration of 50 mg.L⁻¹. For the equilibrium study, a volume of 50 mL of phenol solution ranging from 5 to 200 mg.L⁻¹ was used in 250 mL Erlenmeyer

flasks with 2 g.L⁻¹ of adsorbent, stirring at 150 rpm in an LT-600 shaker incubator (LimaTec) for 120 minutes. For the kinetic study, the initial concentration used was 50 mg.L⁻¹ with the same adsorbent concentration (2 g.L⁻¹) in 250 mL Erlenmeyer flasks, which were kept under magnetic stirring for times ranging from 5 to 180 minutes. The phenol concentration in the water was determined by UV-Vis spectrophotometry at 270 nm (model UV-5100, Metash). Among the adsorbent concentrations studied, it was possible to achieve a removal percentage greater than 80% with 2 g.L⁻¹ of activated carbon. Through the equilibrium study, it was observed that the Freundlich and Redlich-Peterson models had correlation coefficient (R²) values greater than 0.95, while the Langmuir model had an R² value of 0.9012. In the kinetic study, the pseudo-first-order model best represented the adsorption of phenol on commercial activated carbon (R² = 0.9979) with an adsorption rate constant (K₁) of 0.2988 min⁻¹.

Keywords: phenol, adsorption, produced water, activated carbon.

Introdução

Os processos de extração de petróleo podem gerar uma considerável quantidade de água residual, sendo este efluente denominado de água produzida. A composição da água produzida é bastante diversificada, dependendo do tipo do reservatório e do processamento primário envolvidos na produção do petróleo (Candido *et al.*, 2024). Em geral, a água produzida contém sais e íons inorgânicos, ácidos orgânicos, BTX (benzeno, tolueno e xilenos), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), fenóis e metais (Alomar *et al.*, 2022; Al-Ghouti *et al.*, 2019).

Dentre os contaminantes presentes na água produzida, o fenol pode ser encontrado em diferentes quantidades na água produzida, desde 0,009 mg/L até cerca de 43 mg/L (Jiménez *et al.*, 2018; Alhamd *et al.*, 2024). O fenol é um poluente preocupante uma vez que em baixas concentrações podem ser considerado tóxico para os organismos vivos, podendo ser carcinogênico e causar graves danos ao meio ambiente (Li *et al.*, 2018), além de ser mais solúvel em água.

No Brasil, a resolução nº430/2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) regulamenta os padrões de lançamento de fenóis totais em 0,5 mg/L. Neste sentido, para diminuir as concentrações de fenol na água produzida diversas técnicas podem ser empregadas como os processos de oxidação avançada, osmose reversa, separação por membranas, extração por solvente, biodegradação ou adsorção (Lima *et al.*, 2024; Jiménzes *et al.*, 2018; Alomar *et al.*, 2022).

A adsorção é um processo de transferência de massa em que solutos presentes em líquidos ou gases se alojam na superfície de um material adsorvente (Nascimento *et al.*, 2020). Devido sua simplicidade e alta eficiência na remoção de contaminantes, este método pode ser de alta eficiência no tratamento de água produzida.

Dessa forma, o objeto deste trabalho consiste no tratamento de água contaminada com fenol através da adsorção com carvão ativo comercial. A avaliação deste processo será feita a partir de estudos de equilíbrio e cinética de adsorção.

Metodologia

Para caracterização do carvão ativo comercial utilizado na adsorção de fenol foram realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX) no difratômetro de raios-X de modelo XRD – 7000 (Shimadzu) e de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) no microscópio TM-3000 (Hitachi).

Para o estudo de adsorção a metodologia experimental consistiu nos ensaios para avaliar a melhor concentração de carvão ativo utilizada, variando de 1 a 10 g.L⁻¹, mantendo a concentração inicial

de fenol em 50 mg.L^{-1} . A diferentes erlenmeyers de 250 mL, foram adicionados 50 mL da solução de fenol e diferentes massas de carvão ativo, variando de 1 a 10 g.L^{-1} . Os erlenmeyers foram vedados com filme e levados para agitação a 150 rpm por 120 minutos em incubadora shaker modelo LT-600 (LimaTec).

Para o estudo de equilíbrio, manteve-se o volume da solução fenol em 50 mL nos erlenmeyers de 250 mL. As concentrações iniciais da solução de fenol foram de 5, 10, 20, 50, 100 e 200 mg.L^{-1} e a quantidade de carvão utilizada nos experimentos foi de 2 g.L^{-1} . Os erlenmeyers foram vedados com filme e mantidos sob agitação de 150 rpm em incubadora shaker modelo LT-600 (LimaTec) pelo tempo de 120 minutos. Os modelos de isothermas utilizados neste estudo foram o de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

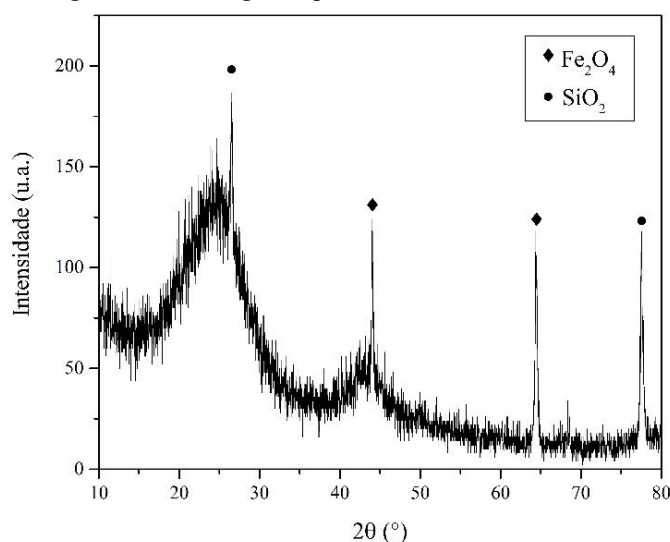
Para o estudo da cinética de adsorção, a concentração inicial de fenol utilizada foi de 50 mg.L^{-1} e a quantidade de adsorvente igual a 2 g.L^{-1} . Também foram utilizados erlenmeyers de 250 mL, sendo mantidos em agitação em diferentes tempos variando entre 5 e 180 minutos. Os modelos cinéticos utilizados neste caso foram o de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Em todos os ensaios realizados, as amostras coletadas foram retiradas através de seringas e com filtro PFTE ($0,45 \mu\text{m}$) e, para determinar a quantidade de fenol na água, foi utilizado o método de espectrofotometria UV-Vis (modelo UV-5100, Metash) com comprimento de onda de 270 nm.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma obtido para o carvão ativo utilizado. É comum encontrar em difratogramas de carvões picos cristalinos característicos de óxido de ferro, silício ou cálcio, sendo eles derivados das cinzas dos carvões (Galvão, 2019). Como observado na Figura 1, os picos em torno de 44° e 65° são característicos do óxido de ferro, enquanto que os demais picos destacados, cerca de 25° e 78° , indicam a presença de óxido de silício (Santana *et al.*, 2018; Hashemzadeh *et al.*, 2024).

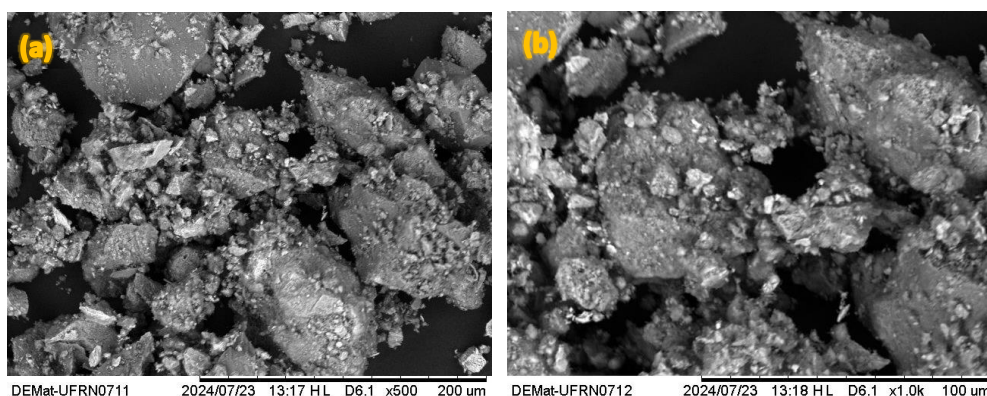
Figura 1 – Difratograma para o carvão ativo comercial.



Na Figura 2 estão apresentadas imagens de microscopia do carvão utilizado neste trabalho. Através da aproximação obtida pelo equipamento, observa-se que a superfície do adsorvente parece relativamente lisa e possui tamanhos de poros variados. Uma superfície

semelhante foi observada no estudo de Hashemzadeh *et al.* (2024) com carvão ativado feito de resíduo vegetal.

Figura 2 – Imagens de MEV do carvão ativo comercial com ampliação de (a) 500 e (b) 1000 vezes.



Na Figura 3 estão os resultados dos percentuais de adsorção do fenol para diferentes quantidades de carvão ativado. É possível observar que a partir de 2 g.L⁻¹ o percentual de remoção é de 80% com relação a concentração inicial da solução de fenol (50 mg.L⁻¹). Dessa maneira, a quantidade de adsorvente escolhida para os estudos de equilíbrio e de cinética de adsorção foi de 2 g.L⁻¹.

Figura 3 - Percentual de adsorção de fenol em água para diferentes quantidades de carvão.

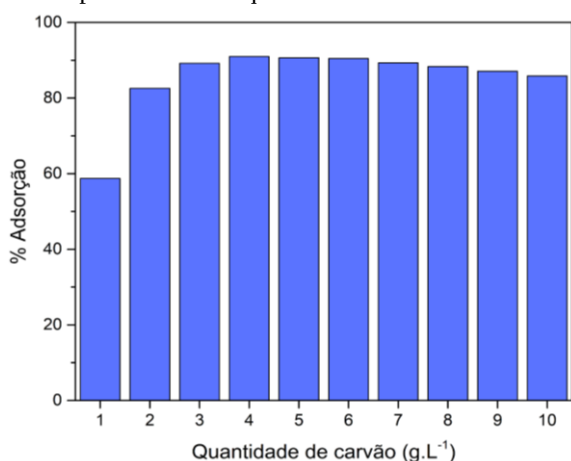
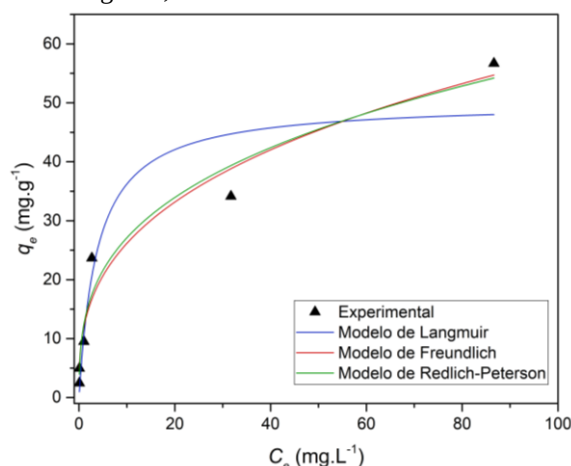


Figura 4 - Comparação dos ajustes nos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.



Na Figura 4 é possível observar graficamente os dados experimentais da adsorção do fenol em água com carvão ativado comercial e os ajustes aos modelos de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson. No caso do modelo Freundlich e de Redlich-Peterson, valores obtidos para o R² foi igual a 0,9602 e 0,9618, respectivamente. Já, para o modelo de Langmuir o ajuste foi de 0,9012.

Este valor de ajuste (R² = 0,9602) para o modelo de Freundlich na adsorção de fenol também é observado na literatura. Lingamdinne *et al.* (2024) ao estudarem adsorção de fenol com biocarvão do caule de girassol, os modelos de Langmuir e Freundlich obtiveram R² de 0,896 e 0,992, respectivamente.

Na Tabela 1 estão os valores calculados para os parâmetros estabelecidos por cada modelo de isoterma estudado. Para o modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) foi igual a 50,138 mg.g⁻¹, aproximadamente o valor da concentração inicial de fenol na solução, e a constante de

adsorção (K_L) foi de 0,2603 L.mg⁻¹. Além disso, como apresentado na Tabela 1, através da isoterma de Langmuir também foi possível calcular o fator de separação (R_L) igual a 0,071. Portanto, como o valor de R_L esteve entre zero e um, significa dizer que o processo é favorável.

Tabela 1 – Parâmetros calculados para os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson.

Langmuir				Freundlich			Redlich-Peterson			
$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R_L	R^2	n	K_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ .g ⁻¹)	R^2	K_{RP} (L.g ⁻¹)	a (L.mg ⁻¹)	n	R^2
50,138 ±6,599	0,2603 ±0,1524	0,071	0,9012	2,923 ±0,457	11,914 ±2,501	0,9602	150,953 ±526,034	11,282 ±43,032	0,6856 ±0,097	0,9618

No modelo de Freundlich, a constante “ n ” foi igual a 2,923 e a constante de capacidade de adsorção (K_F) foi de 11,914 mg¹⁻ⁿ.Lⁿ.g⁻¹. Para o modelo de Redlich-Peterson, as constantes K_R , “ a ”, e “ n ” foram iguais a 150,953 L.h⁻¹, 11,282 L.mg⁻¹ e 0,6856, respectivamente.

Nos estudos para adsorção de fenol com carvões ativados é possível observar parâmetros de equilíbrio semelhantes aos obtidos neste estudo. Os trabalhos de Chen *et al.* (2024), Lingamdinne *et al.* (2024) e Hameed e Rahman (2008) determinaram a constante “ n ” do modelo de Freundlich igual a 2,68; 2,94 e 2,48, respectivamente, enquanto que neste trabalho foi igual 2,923.

Na Figura 5 é possível observar a cinética de adsorção obtida para adsorção com carvão de uma solução inicial com 50 mg.L⁻¹ de fenol no tempo estudado. Observa-se que o equilíbrio de adsorção é rápido, por volta de 60 minutos, aproximadamente.

Figura 5 - Cinética de adsorção do fenol com carvão ativado.

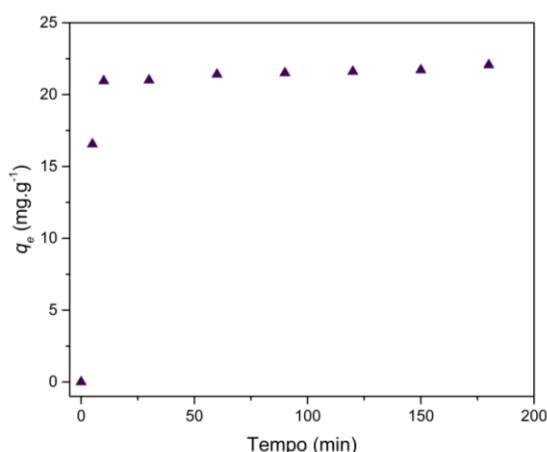
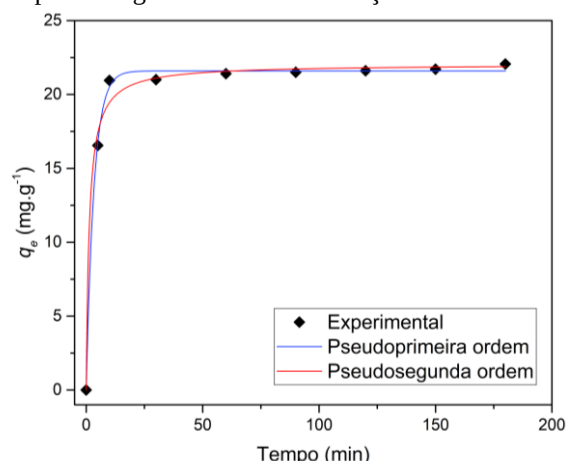


Figura 6 - Modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem na adsorção de fenol.



Reis *et al.* (2024) ao estudarem a adsorção de fenol para remediação de água produzida de petróleo com sílica biogênica, também perceberam que o tempo de equilíbrio de adsorção ocorreu em cerca 60 minutos ao analisarem a cinética do processo.

Na Figura 6, é possível observar graficamente o ajuste linear aos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. Quanto ao ajuste para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, o valor de R^2 foi igual a 0,9979 e 0,9923, respectivamente.

Na Tabela 2 estão descritos detalhadamente os resultados obtidos para ambos modelos cinéticos estudados. Para o modelo de pseudoprimeira a quantidade de fenol adsorvida no equilíbrio (q_e) calculada foi de 21,595 mg.g⁻¹ e para o modelo de pseudosegunda ordem e 22,049 mg.g⁻¹, como a figura 5

represente graficamente. Quanto às constantes K_1 e K_2 , os valores obtidos foram, respectivamente, de 0,2988 e 0,03399.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos para os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem.

Pseudo 1ª ordem			Pseudo 2ª ordem		
$q_{e,calc}(mg.g^{-1})$	$K_1 (min^{-1})$	R^2	$q_{e,calc}(mg.g^{-1})$	$K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
21,595 $\pm$ 0,1399	0,2988 $\pm$ 0,0144	0,9979	22,049 $\pm$ 0,3118	0,03399 $\pm$ 0,0067	0,9923

Nos trabalhos referentes a adsorção de fenol na literatura, também são observados ajustes para os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem acima de 0,90 (Lingamdinne *et al.*, 2024; Reis *et al.*, 2024; Liu *et al.*; 2010; Hameed; Rahman, 2008).

Conclusões

Para os ensaios de adsorção de fenol com carvão ativo comercial, os resultados foram coerentes com estudos encontrados na literatura sobre o mesmo tema. A quantidade de 2 g.L⁻¹ de adsorvente para remover fenol nestas concentrações possui desempenho acima de 80% de adsorção do contaminante. Cabe destacar que a etapa de adsorção pode ser aplicada após uma etapa convencional, como a filtração no tratamento da água produzida, tendo em vista a capacidade de remoção demonstrada desta técnica.

Além disso, quanto ao estudo do equilíbrio, o modelo de Freundlich e de Redlich-Peterson se ajustaram melhor ao processo estudado. Já, em relação a cinética de adsorção, ambos modelos se adaptaram bem aos dados experimentais ($R^2 > 0,99$), porém, dentre eles, o modelo de pseudoprimeira ordem obteve melhor R^2 (0,9979). Portanto, é possível concluir que o carvão ativo comercial apresentou bons resultados no processo de adsorção de fenol em água.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos 44.1 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Referências Bibliográficas

- AL-GHOUTI, M.A.; AL-KAABI, M.A.; ASHFAQ, M.Y.; DA'NA, D.A. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222-239, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>.
- ALHAMD, S.J.; ABBAS, M.N.; AL-FATLAWY, H.J.J.; IBRAHIM, T.A.; ABBAS, Z.N. Removal of Phenol From Oilfield Produced Water Using Non-conventional Adsorbent Medium by na Eco-friendly Approach. **Karbala International Journal of Modern Science**, v.10, n. 2, 2024. DOI: <https://doi.org/10.33640/2405-609X.3350>.
- ALOMAR, T.S.; HAMEED, B.H.; USMAN, M.; ALMOMANI, F.A.; BA-ABBAD, M.M.; KHRAISHEH, M. Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103034>.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução n. 430, de 13 maio 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução

nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial da União, Brasília, 16 maio 2011.

CANDIDO, J.D.C.; WESCHENFELDER, S.E.; FERRAZ, H.C. A review on the synthesis and application of magnetic nanoadsorbents to the treatment of oilfield produced water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 41, p. 1–21, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s43153-023-00331-0>.

CHEN, Q.; MA, Y.; FENG, Z.; LI, J.; WANG, Y.; SUN, T. Nano-ZnO/ nitrogen self-doped hierarchically porous graphite-like carbon derived from Astragalus residue toward effective removal of phenol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 162, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2024.105574>.

GALVÃO, M.V.A. **Avaliação da capacidade de adsorção do carvão da pirólise do capim elefante na remoção do corante têxtil azul brilhante CB**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2019.

HAMEED, B.H.; RAHMAN, A.A. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p. 576–581, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.028>.

HASHEMZADEH, F.; ARIANNEZHAD, M.; DERAKHSHANDEH, S.H. Sustainable removal of tetracycline and paracetamol from water using magnetic activated carbon derived from pine fruit waste. **Scientific Reports**, v. 14, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65656-3>.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M.M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v.192, p. 186–208, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139>.

LI, D.; SUN, T.; WANG, L.; WANG, N. Enhanced electro-catalytic generation of hydrogen peroxide and hydroxyl radical for degradation of phenol wastewater using MnO₂/Nano-G|Foam-Ni/Pd composite cathode. **Electrochimica Acta**, v. 282, p. 416–426, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.075>.

LIMA, F.A.; SILVA, I.P.; VIEIRA, P.V.O.; ROCHA, S.D.F.; MESQUITA, P.L. Steam pretreatment of bone char for adsorption of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery. **Clean Technologies and Environmental Policy**, n. 26, p. 1281–1299, 2024.

LINGAMDINNE, L.P., ANGARU, G.K.R., PAL, C.A.; KODURU, J.R.; KARRI, R.R.; MUBARAK, N.M.; CHANG, Y. Insights into kinetics, thermodynamics, and mechanisms of chemically activated sunflower stem biochar for removal of phenol and bisphenol-A from wastewater. **Scientific Reports**, v. 14, n. 4267, 2024. DOI: [10.1038/s41598-024-54907-y](https://doi.org/10.1038/s41598-024-54907-y).

LIU, Q.; ZHENG, T.; WANG, P.; JIANG, J.; LI, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**, v.157, p. 348–356, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

REIS, M.A.; SANTOS, B.L.B.; CRESTANI, L.; SILVA, L.F.O.; MARTINELLO, K.B.M.; AHMAD, N.; VIEIRA, Y.; DOTTO, G.L. Purified residues from the production of biogenic silica as resources for the remediation of oilfield produced water: **A strategy for phenol removal. Separation and Purification Technology**, v. 347, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127623>.

SANTANA, I.A.; SOUZA, J.F.; MARTINS, A.R. Desenvolvimento de catalisadores de ferro suportado em carvão ativado oriundo da biomassa licor negro para a reação de Fenton. In: Anais do 58º Congresso Brasileiro de Química. São Luís, 2018. Disponível em: <https://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/5/910-14001.html>. Acesso em: 15 jul. 2024.