

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Cinza de bagaço de cana brasileira empregada como material adsorvente em efluentes contaminados por fenol: Efeito do pH.

AUTORES:

Juan Felipe González*, Marcio Felipe Oliveira, Joan Manuel Rodríguez, Valdinete Lins Silva.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Cinza de bagaço de cana brasileira empregada como material adsorvente em efluentes contaminados por fenol: Efeito do pH.

Abstract

This work aims to propose a new alternative tertiary treatment for industrial wastewaters with phenol into evictions of numerous branches of industry and stands for your level of toxicity. Therefore, the industry comes to seek more secure forms and cheaper ones of treatment of their dangerous wastewaters. This challenge encourages many researches seeking to adapt your tailings to the level of legislation. Separations methods as absorption, filtration and adsorption are widespread in the area for control of pollutants. The use of adsorption as a separation method to wastewater treatment is growing constantly with the discovery of new materials. Among the existing materials, this research points out the use of Brazilian bagasse fly ash (BBFA), waste boiler sugarcane industry, as alternative. The low cost for this material in relation with other most widespread methods, makes this one as a new and interesting alternative of studies in the elimination of dangerous contaminants as phenol. The BBFA was characterized with different techniques: N_2 adsorption isotherms at 77K, Scanning Electron Microscope and quantification of point of zero charge. The BBFA was employed as adsorbent in batch systems with constant pH 4 and 8, with the collected data were calculated different termodinamic and kinetic parameters using non linear iteration method for certain models: Langmuir, Freundlich, Temkin as termodinamic models and Pseudo Fisrt Order, Pseudo Second Order and Intraparticle difussion as kinetic ones. In basic conditions, there were found higher percentages of phenol removed than acidic conditions, possibly due to the combination of two phenomena of interaction on the surface of the material: interaction of dispersive forces and electrostatic attraction, although the latter has not been studied deeply. The BBFA can be used to treat wastewater from the oil industry due to its low cost of production, simplicity and adsorption capacity.

Keywords: phenol, adsorption, pH, sugarcane, contaminants.

Introdução

Fenol é uma substancia altamente tóxica e solúvel em água, apresentando um odor característico às certas águas contaminadas, inclusive em baixas concentrações (5 µg/L) e após dos processos de cloração usados para a purificação desses efluentes. A Organização Mundial da Saúde (World Health Organization-WHO) definiu 1 µg/L como limite máximo de fenol em águas para consumo (1), é as agências ambientais governamentais em diferentes países como USA (Environmental Protection Agency-EPA) e India (Ministry of Environment and Forests- MOEFS) têm catalogado ao fenol e seus derivados como contaminantes ou poluentes prioritários (2). No caso do Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem definido na sua resolução 357/2005 as concentrações máximas permitidas de compostos fenólicos, estas concentrações encontram-se na faixa de 0,1 a 0,5µg/L. O Fenol está presente em importantes e diferentes tipos de indústria, tais como indústrias petroquímicas, refinarias de petróleo, plásticos, resinas, etc., tanto como subproduto ou como um produto final (4). No caso específico das refinarias de petróleo, o fenol está presente nos efluentes das seguintes operações: dessalinização do Petróleo Cru, Destilações Atmosféricas e a vácuo, Craqueamento térmico e Coqueamento; além disso, aparece também nos efluentes da produção de lubrificantes e de solventes e nas águas de lavagem da gasolina (5). Portanto, é necessária a utilização de processos de tratamento para a separação ou destruição do fenol nos diferentes efluentes para minimizar os impactos desses no meio ambiente. Esses processos podem ser catalogados em três principais grupos: processos físico-químicos, processos oxidativos e degradação biológica. Neste trabalho é empregada a cinza de bagaço como adsorvente na purificação de efluentes contaminados com fenol, caracterizando-se como um processo físico-químico.

A cinza do bagaço de cana é obtida nas caldeiras das indústrias sucroalcooleiras, sendo considerada um rejeito natural do processo industrial e estabelecendo-se como alternativa de baixo custo para a eliminação de contaminantes perigosos em efluentes industriais, como é o Fenol. É importante ressaltar que ao longo dos anos, o carvão ativo de diferentes precursores foi o material com maior sucesso na remoção de compostos fenólicos em solução; mas o alto custo dos tratamentos químicos e térmicos para sua obtenção e recuperação tem sido um problema. O processo de adsorção tanto em fase gasosa quanto em fase líquida é definido como um fenômeno superficial que envolve a acumulação numa superfície ou interfase, onde o composto que é adsorvido chama-se de ADSORVATO e a fase onde ocorre a adsorção chama-se de ADSORVENTE (6). Na adsorção em fase líquida as forças intramoleculares desequilibradas existentes na superfície de um sólido –nosso caso a cinza de bagaço de cana- produzem atração ou repulsão das moléculas que se encontram na interfase entre a solução líquida e a superfície do sólido e dessa maneira as moléculas que tem certa afinidade pelo sólido se acumulam na superfície deste (7).

Essa afinidade será refletida na quantidade adsorvida por grama do material. Uma combinação de variáveis controlará a capacidade de adsorção e estão relacionadas com o sistema de adsorção: adsorvato-solução-adsorvente (8).

- i. As propriedades do adsorvato são: grupos funcionais, configuração geométrica, polaridade, hidrofobicidade, momento de dipolo, peso molecular e tamanho, estrutura molecular e solubilidade em água.
- ii. As condições da solução tais como pH, temperatura, concentração do adsorvato, força iônica.
- iii. As características físicas e superficiais do adsorvente: área superficial, distribuição do tamanho de poro, distribuição de grupos funcionais superficiais, forma e composição.

Portanto, conhecendo a importância dessas variáveis já mencionadas, nossos objetivos nesse trabalho foram caracterizar a cinza do bagaço de cana através de algumas técnicas já estabelecidas tais como: Isotermas de Adsorção de Nitrogênio a 77K para calcular a área superficial aparente por meio do modelo BET, Microscopia eletrônica de Varredura e Quantificação do ponto de carga zero superficial. Além disso, foram realizados estudos cinéticos e termodinâmicos preliminares da adsorção de fenol em duas diferentes condições de pH -4.0 e 8.0- à temperatura ambiente -297K-. Esta cinza de bagaço de cana foi usada como adsorvente, considerando que trata-se de um rejeito da indústria sucroalcooleira brasileira.

Metodologia

Caracterização da cinza do bagaço de cana brasileira

A cinza do bagaço de cana brasileira foi caracterizada usando as seguintes técnicas:

- i. Isotermas de adsorção de N₂ a 77K para realizar a caracterização superficial da BBFA. Esta análise foi realizada num equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da

Micromeritics. Adotou-se a pressão de evacuação de 100 mmHg/min e um tempo de equilíbrio de 60 segundos.

Modelo BET (9):
$$\frac{p/p^0}{n(1-p)/p^0} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0)$$

Onde n_m é a capacidade da monocapa, p é a pressão de equilíbrio de cada ponto experimental, p^0 é a pressão de saturação do gás à temperatura de adsorção e C é uma constante que está relacionada com a entalpia de adsorção.

- ii. Microscopia Eletrônica de Varredura, para conhecer a morfologia das partículas de nosso adsorvente. A análise foi feita num Microscópio Eletrônico de Varredura da marca LEO, modelo LEO 440i. As amostras foram recobertas em ouro *sputtering* e foram obtidos diferentes microfotogramas da amostra com diferentes aumentos.
- iii. A quantificação do ponto de carga zero superficial, foi realizada para conhecer o comportamento da carga superficial de nosso adsorvente ao interagir com soluções de diferentes pH. O procedimento praticado foi feito conforme descrito na literatura (10).

Portanto, com estas diferentes técnicas de caracterização obteremos informação das principais características e propriedades da BBFA, as quais permitirão explicar o comportamento do fenômeno de adsorção estudado.

Análise Quantitativa

A quantificação do fenômeno de adsorção foi realizada a partir de medidas espectrométricas direta na banda do UV em 270nm, empregando um espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 10S UV-Vis.

Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado a partir de várias experimentos em batelada, utilizando soluções de fenol à 100ppm com dois diferentes pH : 4,0 e 8,0. Foram postos em contato 0,1g de BBFA em 50 mL da solução durante os tempos de 1, 3, 5, 7, 9, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420min, em Erlenmeyers com tampa de 125mL procurando conhecer o tempo de equilíbrio no processo de adsorção. Após os tempos determinados as amostras foram filtradas. O filtrado foi separado para análise quantitativa. Os dados obtidos foram avaliados nos modelos cinéticos mais utilizados na literatura: pseudo primeira ordem, pseudo segundo ordem e difusão intrapartícula; empregando softwares estatísticos para a estimativa dos parâmetros nos modelos. Os experimentos foram feitos em duplicata, portanto, e todos os resultados reportados são a média dos dados obtidos. Os modelos foram os seguintes:

Pseudo Primeira Ordem:
$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}(Q_{ec}) - \frac{k_1}{2,303} t$$

Pseudo Segunda ordem:
$$Q_t = \frac{Q_e^2 * k * t}{1 + Q_e * k * t}$$

Difusão intrapartícula:
$$Q_t = k_{dif} * t^{0,5} + C$$

Isoterma de Adsorção

O experimento foi realizado em bateladas com efluente de fenol em dois diferentes condições de pH: 4,0 e 8,0; com concentrações de fenol de 10, 25, 50, 75 e 100ppm. Estes foram realizados nos tempos de equilíbrio obtidos na etapa descrita anteriormente (cinética de adsorção), sob agitação de 300rpm e com massa e volume fixos de, respectivamente, 0,1g e 25 mL. Após a batelada foram separadas as fases – sólido e líquido – por filtração. O filtrado também foi separado para análise. Os dados obtidos foram avaliados nos modelos termodinâmicos de Langmuir, Freundlich e Temkin. Os experimentos foram feitos em duplicata, os resultados reportados são a média dos dados obtidos. As equações dos modelos termodinâmicos utilizados são as seguintes:

Modelo de Freundlich:
$$Q = K_F * C_e^{\frac{1}{n}}$$

Modelo de Langmuir:
$$Q = \frac{Q_o * C_e * K_L}{1 + C_e * K_L}$$

Modelo Temkin:
$$Q = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$$

Onde os diferentes valores de Q são calculados assim: $Q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m}$; onde V é o volume da solução em Litros e m é a quantidade do adsorvente utilizado em gramas.

Resultados e Discussão

Caracterização da cinza do bagaço de cana

1. Isotermas de adsorção de N₂ a 77K.

A cinza de bagaço de cana brasileira apresenta uma estrutura de caráter mesoporosa, sendo demonstrada no ciclo de histerese na Isoterma de adsorção, o qual é característica em sólidos mesoporosos; essa informação é conferida pela distribuição de tamanho de poros. Foi calculada a área superficial aparente, utilizando o modelo BET na faixa de 0,05 a 0,15 pressões relativas (P/P_o); a área superficial aparente calculada foi de 100,68 m²/g.

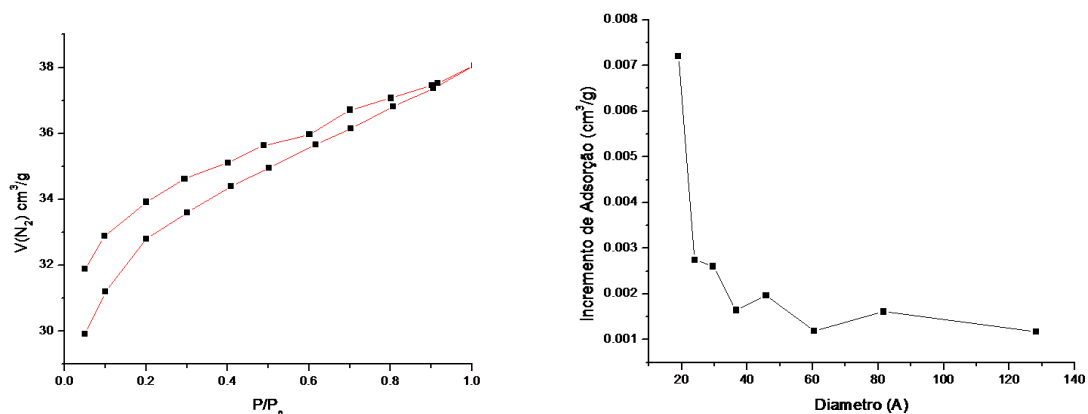


Figura 1. (Esquerda) Isotermas de adsorção de N_2 a 77K para a Cinza de bagaço de cana brasileira.

Figura 2. (Direita) Distribuição de tamanho de poros na Cinza do bagaço de cana brasileira.

2. Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 3 e 4, é observado o desenvolvimento ou geração de porosidade devido ao tratamento térmico na caldeira na indústria sucroalcooleira. Os poros maiores - possivelmente macroporos e mesoporos, na figura 3- apresentam formas mais definidas, próprias da estrutura fibrosa do bagaço de cana. Na figura 4, considerando os poros menores - podendo ser microporos, - não são observadas formas definidas, só pequeníssimos poros de forma circular aleatoriamente distribuídos na superfície da cinza.

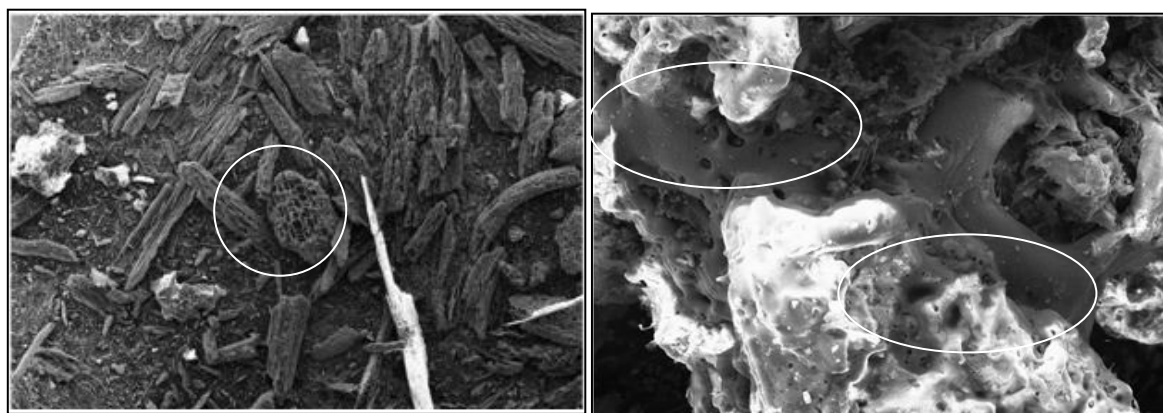


Figura 3. (Esquerda) Microfotograma da Cinza de Bagaço de Cana Brasileira. Aumento: 50 X.

Figura 4. (Direita) Microfotograma da Cinza de Bagaço de Cana Brasileira. Aumento: 1000 X.

As temperaturas utilizadas industrialmente oscilam no intervalo de 573K a 773K, o que faz com que os componentes leves e voláteis diferentes do Carbono saiam da estrutura do precursor ficando uma estrutura porosa rudimentar em comparação com estruturas mais elaboradas como são as estruturas dos carvões ativos. Geralmente ficam na superfície do sólido alguns traços de metais, como Alumínio e Silício, próprios dos solos onde o bagaço foi plantado.

3. Quantificação do ponto de carga zero superficial

O ponto de carga zero obtido para a Cinza de bagaço de cana Brasileira foi de 7.5(Figura 5); isso quer dizer, que em pH menores desse ponto de carga zero a superfície do sólido ficará carregada

positivamente, e caso contrário em pH maiores do ponto de carga zero, a superfície do sólido ficará carregada negativamente.

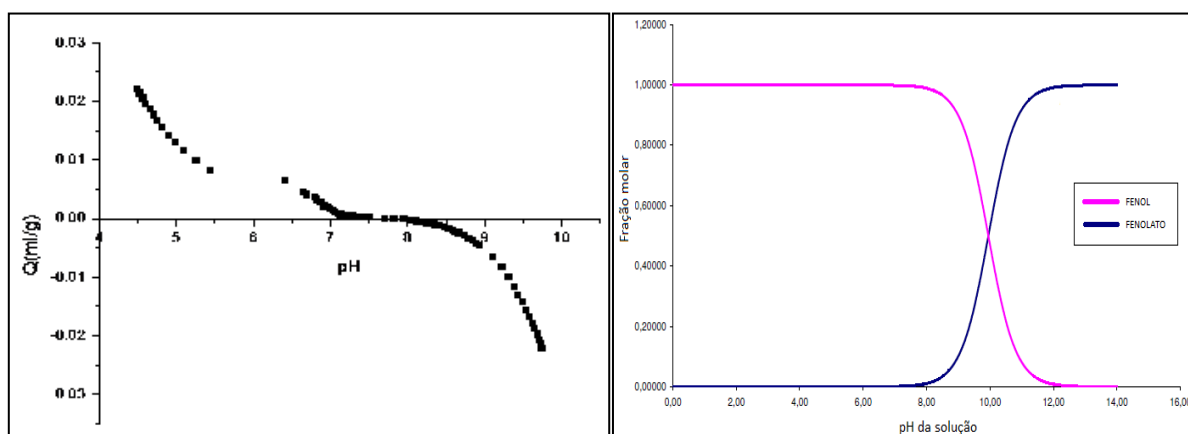


Figura 5. (Esquerda) Distribuição da carga superficial da Cinza de Bagaço de cana Brasileira.

Figura 6. (Direita) Diagrama de distribuição de espécies para o Fenol.

Analisando as Fig. 5 e 6, é possível elucidar o mecanismo de interação e posterior adsorção do Fenol à superfície do sólido, relacionando-se o pH da solução com o diagrama de espécies do Fenol. Portanto, nas condições experimentais ácidas (pH = 4.0) onde a espécie iônica é o Fenol e não o Fenolato. Como em nossas condições experimentais a superfície estará carregada positivamente, as interações eletrostáticas não terão um papel primordial na adsorção do fenol na superfície. O fenômeno mais provável na adsorção do fenol são as interações não eletrostáticas chamadas na literatura de interações dispersivas, as quais são sempre atrativas podendo existir interações de tipo Van der Waals, interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. Essas interações aparecem quando o anel aromático do fenol entra em conjugação com as camadas de grafeno nas bordas da cinza (10) e a força impulsora é dada pelas interações de dispersão π - π , já que o fenol se coloca numa posição plana e paralela às camadas do grafeno, as quais são naturais e sempre se encontram presentes na formação de uma estrutura carbonácea como é a cinza.

Nas condições ligeiramente básicas (pH=8) a espécie iônica presente numa maior proporção será o Fenolato, quem está carregado negativamente e, lembrando que nessa condição de pH o material está carregado neutramente (Fig. 5 e 6), poderíamos sugerir que o fenômeno de adsorção nessa condição estará relacionado com os grupos básicos da superfície da BBFA, os quais, ao estar possivelmente carregados positivamente por causa do pH da solução, terão uma atração eletrostática com o íon Fenolato. No entanto, é bom lembrar que o ponto de carga zero do material está relacionado com a concentração de grupos ácidos e básicos superficiais do material: Se o ponto de carga zero fosse menor de 7, a concentração de grupos ácidos será maior do que a concentração de grupos básicos e vice-versa; no caso que o ponto de carga zero fosse 7, as concentrações dos grupos ácidos e básicos serão iguais. Agora, como a BBFA possui um ponto de carga zero de 7,5, essa concentração de grupos básicos será importante no mecanismo de adsorção por via eletrostática atrativa e o fenômeno de adsorção via interações dispersivas ainda existirá, devido à existência do Fenol na sua forma não iônica. É importante destacar, que na literatura não existe muita informação que indague a respeito da participação dos grupos básicos na adsorção de Fenol em materiais carbonáceos.

4. Cinética de adsorção

Os três modelos cinéticos foram avaliados com métodos de iteração não linear num programa estatístico, onde é possível calcular os diferentes valores dos parâmetros cinéticos. Na tabela 1, está um resumo dos valores obtidos.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos em dois condições de pH diferentes na remoção de fenol empregando a cinza de bagaço de cana Brasileira como material adsorvente.

MODELO	PARÂMETROS					
Pseudo Primeira Ordem	K_1 (L/min)		Q_{ec} (mg/g)		R^2	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
	0,00802	0,019365	9,3043	11,05466	0,9277	0,9764
Pseudo Segunda Ordem	Q_e (mg/g)		k		R^2	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
	13,147	13,988	0,00553	0,00622	0,9171	0,8872
Difusão Intrapartícula	K_d (mg/g min ^{1/2})		C		R^2	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
	0,54481	0,5507	3,8766	4,6873	0,972	0,9257

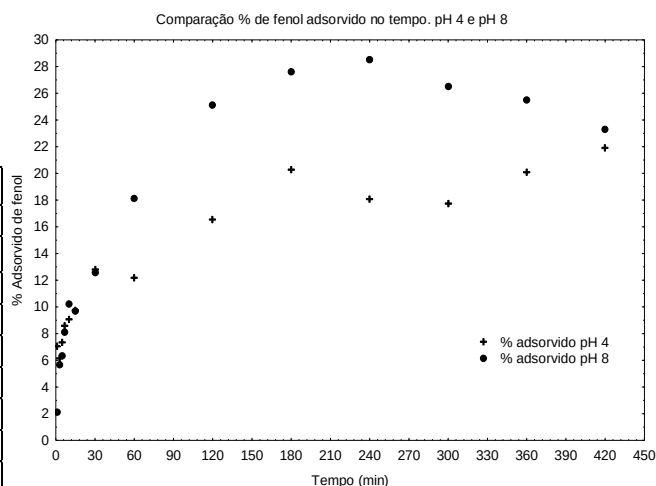


Figura 7. (Direita) Comparação % de fenol adsorvido nas duas condições de pH.

Segundo a informação obtida e coletada na Tabela 1, nas condições ácidas apresentam-se constantes cinéticas menores do que nas condições ligeiramente básicas, isto pode ser explicado na medida em que nas condições básicas o fenômeno de dispersão era o único responsável da adsorção, enquanto que nas condições ligeiramente básicas existe um fenômeno conjunto de dispersão com atração eletrostática. Como é possível de ser observado na Fig. 7, nos primeiros 30 minutos o mecanismo de difusão é praticamente o mesmo, mas depois desse tempo, as quantidades adsorvidas nas condições ligeiramente básicas foram maiores quanto às condições básicas. Nesses primeiros 30 minutos o Fenol está sendo difundido desde a solução até os lugares ativos e termodinamicamente favoráveis para que ocorra a adsorção. Após desses 30 minutos, os fenômenos dispersivos e eletrostáticos atrativos juntam-se aumentando a capacidade de adsorção do material no caso do pH 8. Na fig. 7, é observado um menor tempo de equilíbrio para o pH 8 (180min) que é duas horas menor (300min) do tempo de equilíbrio estabelecido para o pH 4, isto é uma conclusão ótima, já que minimizaria os tempos de adsorção se formos trabalhar em condições de escala maior.

5. Isoterma de adsorção

Os dados obtidos foram modelados em três diferentes modelos termodinâmicos de isoterma de adsorção (Fig. 8), ao empregar um programa estatístico de regressão não linear, é possível calcular os parâmetros termodinâmicos de cada modelo (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos em dois condições de pH diferentes na remoção de fenol empregando a cinza de bagaço de cana Brasileira como material adsorvente.

Langmuir	K_L (L/mg)		Q_m (mg/g)		R^2	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
	0,00952	0,07322	19,638	15,063	0,9359	0,9815
Freundlich	$K_F [(mg/g \cdot min)/(mg/L)^{1/n}]$		$1/n$		R^2	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
	0,28860	2,07493	0,7820	0,45690	0,9211	0,9847
Temkin	A (L/mg)		b		R^2	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
	0,54481	1,23942	628,4802	884,9905	0,9756	0,9724

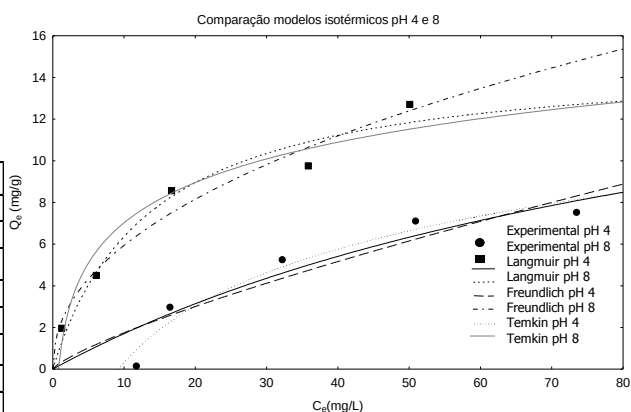


Figura 8. (Direita) Modelos de isoterma de adsorção para os dados obtidos experimentalmente.

Os dados obtidos experimentalmente em condições ligeiramente básicas foram melhores representados pelos modelos mencionados, já que apresentaram também melhores coeficientes de correlação com respeito às condições ácidas. O modelo de Temkin com seu parâmetro b dá uma medida da interação do adsorvato (Fenol) com a superfície do material, já que está incluso nesse parâmetro o calor de adsorção β , o qual é proporcional à interação, aproveitamento e cobertura do Adsorvato na superfície da BBFA.

Conclusões

Este trabalho mostra que a cinza de bagaço de cana brasileira foi efetivo na remoção do Fenol em solução nas duas condições de pH estudadas, apresentando a BBFA maiores percentagens de remoção de fenol em condições ligeiramente básicas, possivelmente causada pela soma de dos fenômenos diferentes: fenômeno de interação por forças dispersivas com a forma não iônica do Fenol e por atração eletrostática dos grupos básicos da superfície com o íon Fenolato, embora a literatura não apresente muita informação a respeito desse último fenômeno. Encontrou-se um tempo de equilíbrio menor para as condições ligeiramente básicas, o que ajudaria bastante na redução de tempos do processo a escalas maiores. Além disso, a cinza foi caracterizada, sendo observada e demonstrada a natureza mesoporosa da sua estrutura superficial e das possíveis interações entre o adsorvato e o adsorvente. Também são expostos os resultados termodinâmicos onde foram comparados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, estabelecendo o último como o mais apropriado para a representação dos dados obtidos experimentalmente. A cinza do bagaço de cana poderá ser utilizada no tratamento de águas residuais da indústria do petróleo, devido a seu baixo custo de obtenção, simplicidade, rendimento em diferentes condições de pH e capacidade de adsorção.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES, CNPq, FINEP, PRH-28/ANP, UFPE.

Referências Bibliográficas

1. WHO. *Guidelines for drinking water quality*. Vol 1, Geneva, 1984.
2. EPO. *Phenols in Federal Register*, Methods 604, USA.
3. CONAMA. *Qualidade de Água*, Norma nº 357. Brasil, 2005.
4. SRIVASTAVA, Vimal C., et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces*. 89-104, 2006.
5. MARIANO, Jacqueline Barbosa. *Impactos Ambientais na Indústria do Petróleo*. 2001. 279 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
6. COONEY, D.O. *Adsorption design for wastewater treatment*, Washington D.C., USA: Lewis Publishers, 1998.
7. PIRAJÁN, Juan C. Moreno. *Sólidos Porosos: preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Ediciones Uniandes, 2007. Cap. V.
8. SARKAR, Mitali, ACHARYA, Pradip Kumar. Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. *Waste Management*, 26, 559-570, 2006.
9. PIRAJÁN, Juan C. Moreno. *Sólidos Porosos: preparación, caracterización y aplicaciones*. Bogotá: Ediciones Uniandes, 2007. Cap. I.
10. DAVRANCHE, Mélanie, et al. An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids. *Journal of chemical education*, 80, 76-78, 2003.
11. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94, 2004.