

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



AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE MESOCARPO DE COCO VERDE NA REMOÇÃO DE FENOL PRESENTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Davison José Bezerra de Oliveira Silva¹, Marta Maria Menezes Bezerra Duarte²

¹Graduando em Química Industrial ²Prof^a Departamento de Engenharia Química

Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Engenharia Química

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.

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE MESOCARPO DE COCO VERDE NA REMOÇÃO DE FENOL PRESENTE EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Abstract

The development of this work has important application in the development of more economical and efficient technologies for wastewater treatment in order to help the oil to fit existing environmental laws, so that their effluents are in compliance with the legal standards required. The objective of this study was to evaluate the adsorptive capacity of activated carbon prepared from coconut mesocarp removal of phenol present in aqueous solution. For this we performed a factorial design 2^3 with center point. Found the greatest amount of phenol adsorbed per mass of adsorbent equal to 35.15 mg.g^{-1} level obtained for the 0.01 g of adsorbent, particle size of 0.6 to 0.8 mm and without agitation. Considered an agro-industrial waste, coconut pith used in the preparation of activated carbon has to be technically feasible for removal of phenol present in the effluent from the petrochemical industry according to results presented in this work.

Introdução

Os problemas ambientais vêm se tornando cada vez mais críticos e freqüentes, principalmente devido ao crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial causando poluição do ar, do solo e das águas. Diante deste fato, a agência de Proteção Ambiental Norte Americana (USEPA), levando em consideração a freqüência de ocorrência e dados de persistência e toxicidade, elaborou uma lista contendo 129 poluentes prioritários em águas doces, dos quais 113 são orgânicos (KUNZ *et al.*, 2002). O grande volume de efluentes gerados na atividade industrial contribui muito para o aumento dos níveis de contaminantes em águas naturais, que são os seus maiores receptores, alguns são extremamente tóxicos mesmo em baixas concentrações, além de causar sérios problemas de saúde (DEL RIO, 2004).

A maior dificuldade do tratamento desses efluentes é a presença de elevadas quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, tornando-se difícil obter resultados satisfatórios pelos processos tradicionais como o de lodos ativados ou qualquer combinação de processos biológicos, físicos e químicos (Dantas, 2005).

É inquestionável a importância do petróleo e dos seus derivados em vários setores da economia, porém a indústria de petróleo lida com problemas de difícil solução em relação às atividades voltadas para a proteção ambiental, principalmente as ligadas a águas superficiais, subterrâneas e solo. Os efluentes da indústria de petróleo contêm uma grande variedade de poluentes orgânicos, com caráter de alta toxidez necessitando de tratamentos adequados antes de sua disposição final (REDEC, 2007).

Entre os poluentes prioritários que são encontrados mais frequentemente em efluentes de refinarias de petróleo estão: amônia, benzeno, cianeto, fenóis, naftaleno, tolueno e xileno. Dentre estes, o fenol aparece nos efluentes resultantes das etapas de craqueamento catalítico e decomposição dos produtos da destilação, operações de tratamento para remoção de compostos oxigenados e nitrogenados do petróleo cru, produção de lubrificantes e de solventes e nas águas de lavagem da

gasolina, seguintes aos tratamentos cáusticos, sendo imprescindível a aplicação de métodos eficientes no tratamento desses efluentes (BARBOZA, 2005).

Os métodos que envolvem os fundamentos dos Processos Adsorptivos apresentam-se como uma solução dos problemas no tratamento de efluentes líquidos e derivados de petróleo, apresentando como principais vantagens menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas comparando-se com os métodos convencionais de degradação biológica mista, aeróbica-anaeróbica, entre outros (SANTOS *et al.*, 2007).

Tendo em vista o exposto, este trabalho teve por objetivo discutir, otimizar e avaliar processos adsorptivos na remoção de fenol presente em solução aquosa utilizando carvão ativado preparado a partir do mesocarpo de coco verde (resíduo agroindustriais abundante no Brasil) visando sua aplicação em processos de tratamento de efluentes da indústria de petróleo, contribuindo para melhoria da qualidade de vida da população a partir da compatibilização da questão ambiental com o desenvolvimento tecnológico e promovendo consolidação de competências e avanço do conhecimento científico e tecnológico.

Metodologia

Neste trabalho, todos os reagentes utilizados para ajuste de pH e realização dos ensaios foram de grau analítico. Os experimentos de adsorção foram realizados em banho finito, sem agitação e com agitação utilizando um banho termostatzado com agitação (QUIMIS modelo Dubnoff 0226M2) a temperatura de $28^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, ao final de cada ensaio as amostras foram filtradas e os teores do fenol foram quantificados antes e após a execução dos experimentos de sorção através de Espectrômetro UV-Visível marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, no comprimento de onda de 270 nm, pico característico dos compostos fenólicos. O limite de detecção do método foi de $0,29 \text{ mg.L}^{-1}$ e o de quantificação foi de $0,98 \text{ mg.L}^{-1}$. Realizaram-se ensaios em branco, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

A quantidade fenol adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (capacidade adsorptiva q_e) foi calculada utilizando a equação 01:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{S} \quad (01)$$

Onde: q é a quantidade de fenol dado em mg de adsorvato. g^{-1} de adsorvente; C_0 é a concentração inicial de fenol (mg.L^{-1}); C_f é a concentração de fenol no equilíbrio (mg.L^{-1}); V é o volume da solução (L) e S é a massa de adsorvente (g).

Preparação do material adsorvente

O coco verde foi cortado em pedaços, separando o mesocarpo do endocarpo, em seguida o mesocarpo foi seco em estufa a 90°C por 24 horas, triturado em moinho de facas TECNAL, lavado com água destilada e secado em estufa a 105°C por 24 horas. Em seguida o mesocarpo de coco foi submetido à ativação com ácido fosfórico (H_3PO_4) e carbonização. Uma solução de H_3PO_4 à 85% foi adicionada ao material precursor na concentração de 1:2 (p/p) (massa do adsorvente/massa de H_3PO_4) e agitada manualmente, com auxílio de um bastão de vidro, por aproximadamente 3 minutos em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), em seguida, a mistura foi disposta em materiais refratários e levada a mufla (Figura 01).

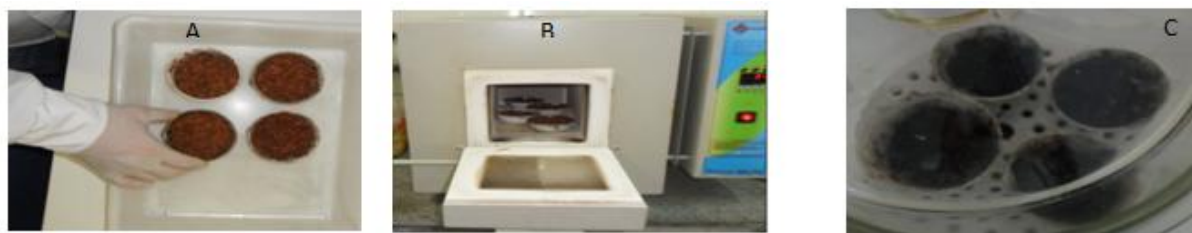


Figura 01: Preparação do material na sequência da ativação. A: Mistura mesocarpo de coco e ácido fosfórico antes da calcinação; B: Disposição do material no forno mufla para calcinação; C: Carvão no dessecador após ativação/calцинаção.

A carbonização foi realizada em forno mufla da marca QUIMIS e modelo Q318M28 em rampa; 30 minutos à 100°C, uma hora à 200°C e mais uma hora à 350°C sob atmosfera ambiente. Ao atingir a temperatura ambiente, o carvão ativado obtido foi lavado com solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) à 1% para remover ácido residual, esse procedimento foi realizada até que a solução atingisse pH 6, seguido de lavagem com água destilada para remover resíduos de matéria orgânica e mineral conforme CLARK (2010).

O carvão ativado foi seco em estufa à 105°C por 24 horas e posteriormente peneirado e classificado numa série de peneiras de Tyler, variando o tamanho de partículas entre 20 e 35 mesh (0,6 a 0,8 mm).

Estudo de pH

O efeito do pH foi investigado através da realização dos experimentos de adsorção em soluções 100mg.L^{-1} de fenol nos diferentes níveis de pH (2 a 10) ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl , $0,1\text{ mol.L}^{-1}$) ou hidróxido de sódio (NaOH , $0,1\text{ mol.L}^{-1}$) medidos em pHmetro (marca Radelkis modelo OP-265). Massas de 0,03 g do carvão ativado foram adicionadas a 25 mL de soluções de fenol para cada pH permanecendo em agitação de 300 rpm por 6 horas. Essas condições foram definidas com base em experimentos preliminares.

Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial foi realizado visando avaliar a influência das variáveis: massa de adsorvente (M) (0,01; 0,03 e 0,05g), granulometria do adsorvente (G) (20 à 28; 28 à 35 e >35 mesh) e velocidade de agitação (VA) (0; 150 e 300rpm), sobre o processo adsorptivo, a fim de determinar as melhores condições de trabalho.

O planejamento fatorial utilizado foi do tipo 2^3 com ponto central em triplicata, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, resultando em 11 ensaios realizados em ordem aleatória. A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi a capacidade de adsorção (q em mg.g^{-1}). Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo BARROS NETO, *et al.* (2007), com auxílio do programa Statistica 6.0.

Resultados e Discussão

Estudo de pH

Foram realizados testes variando-se o pH inicial das soluções de fenol para verificar o efeito deste parâmetro no processo adsorptivo. Segundo SCHNEIDER (2008), o pH da solução afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos. Mudanças no

pH afetam o processo de adsorção através da dissociação dos grupos funcionais presentes na superfície dos sítios ativos do adsorvente.

O gráfico para avaliação do efeito do pH da solução do fenol(100 mg.L⁻¹) na capacidade adsorptiva do carvão ativado produzido a partir do mesocarpo de coco verde é apresentado na Figura 02.

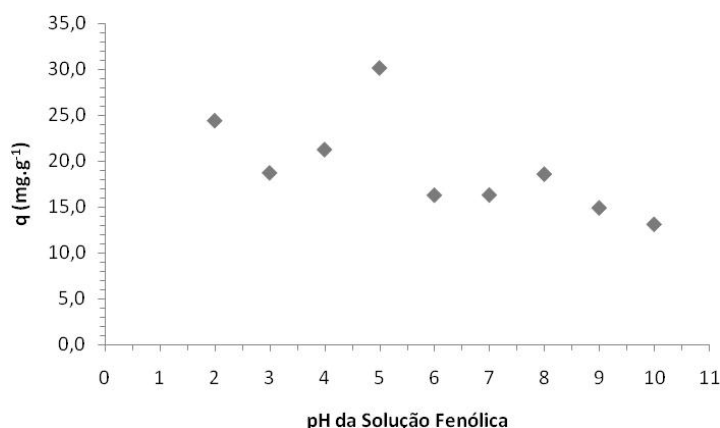


Figura 02 – Avaliação do efeito do pH na capacidade adsorptiva do carvão obtido a partir do mesocarpo de coco verde. Concentração inicial de fenol de 100 mg.L⁻¹, pH = 2,0 a 10,0, agitação = 300 rpm, granulometria = 0,4 à 0,6 mm, massa = 0,03g para 25mL de solução fenólica em um tempo de 6 horas.

A análise dos resultados foi constatado que no pH 5,0 ocorreu a maior capacidade adsorptiva, sendo então este pH escolhido para a realização dos ensaios do Planejamento Fatorial. Resultado este que corrobora com os obtidos por Liu *et al.*(2010). Nesse contexto, as soluções de Fenol utilizadas nos

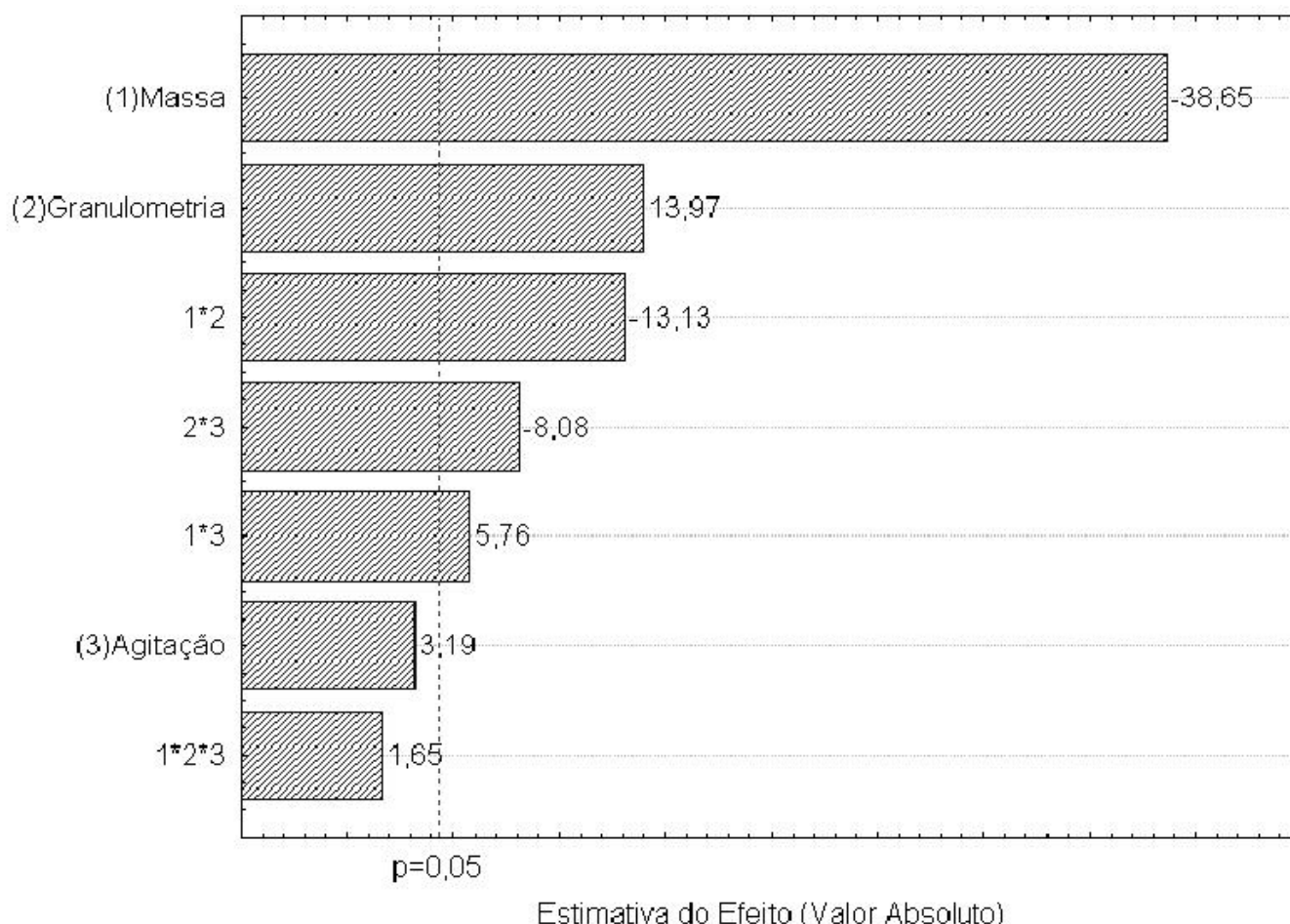


Figura 03 - Carta de Pareto dos efeitos calculados. Erro Puro de

Na Figura 04A observa-se que maiores valores de q (mg.g^{-1}) são obtidos para menores valores de massa de adsorvente independente do valor da velocidades de agitação.

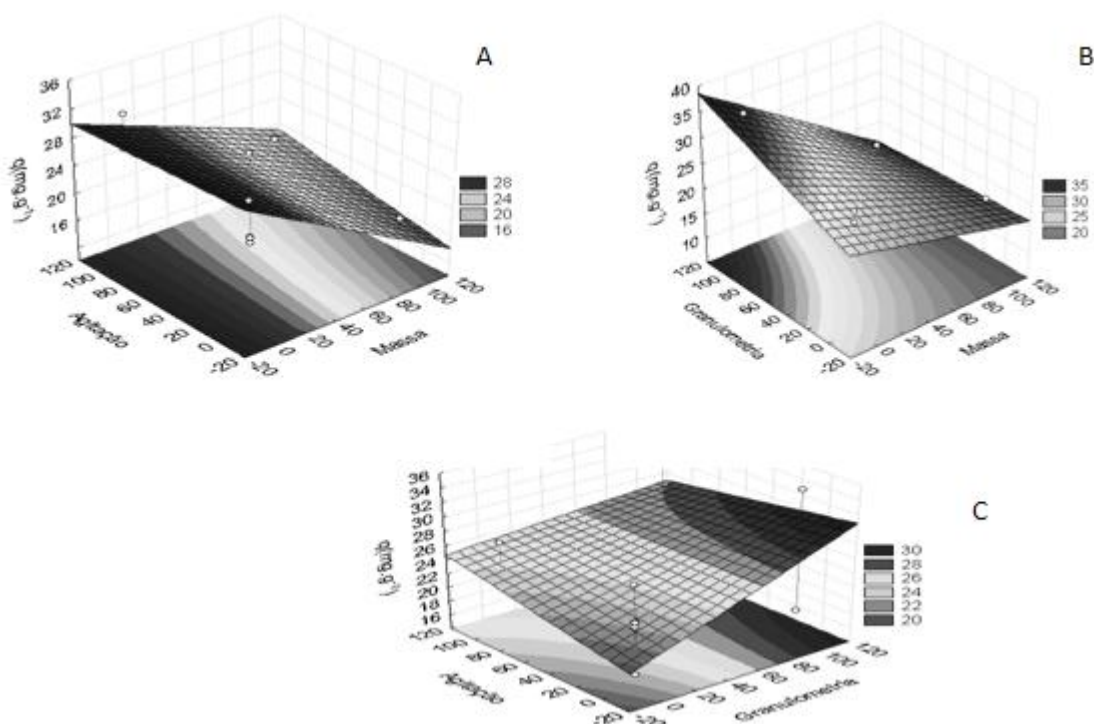


Figura 04 - Superfície de resposta para os efeitos de interação. (A) Agitação (rpm) vs. Massa do adsorvente (g); (B) Granulometria (mm) vs. Massa do Adosrvente (g); (C) Agitação (rpm) vs. Granulometria (mm).

Na Figura 04B evidencia-se que maiores valores de q (mg.g^{-1}) são obtidos para maiores valores de Granulometria (diâmetro das partículas) e menores valores de massa de adsorvente e na Figura 04C observa-se que maiores valores de q (mg.g^{-1}) são obtidos para maiores valores de Granulometria (diâmetro das partículas) e menores valores de Velocidade de Agitação.

No Planejamento Fatorial, a maior quantidade de fenol adsorvida por massa de adsorvente foi de $35,15 \text{ mg.g}^{-1}$ obtida para o nível 0,01g do adsorvente, granulometria de 20 a 28# e sem agitação. Essas condições serão utilizadas para posterior estudo cinético e de equilíbrio de adsorção.

Conclusões

Com a realização do trabalho, concluímos que a maior quantidade de fenol adsorvida por massa de adsorvente foi de $35,15 \text{ mg.g}^{-1}$ obtida para o nível 0,01g do adsorvente, granulometria de 0,6 à 0,8 mm e sem agitação. O cálculo dos efeitos e suas interações evidenciaram que os efeitos principais massa do adsorvente e granulometria e todos os efeitos de interação entre dois fatores foram estatisticamente significativos nos níveis estudados, sendo de interesse a utilização de tais condições para posterior estudo cinético e de equilíbrio de adsorção. Por se tratar de um material de baixo custo, considerado como resíduo da agroindústria, o mesocarpo de coco verde utilizado na preparação do carvão ativado apresenta-se tecnicamente viável para remoção do fenol presente em efluente da indústria petroquímica conforme resultados expostos neste trabalho.

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

BARBOZA, J. M. Impactos ambientais do refino do petróleo. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2005

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Ed.; Unicamp. Campinas-SP, 480 p. 2007.

CLACK, Hélia L. M., Remoção de Fenilamina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café, Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Farmácia, Belo Horizonte, 2010

DANTAS, T. L. P. Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por reagente Fenton modificado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005

DEL RIO, D.T. Dissertação de Mestrado, ESALQ/USP, Piracicaba- SP, 2004.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; GOMES DE MORAES, S.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, v. 25, n.1, p.78-82, 2002.

REDETEC (Rede de Tecnologias do Rio de Janeiro) – Métodos de Tratamento de Resíduos de Petróleo – Dossiê Técnico, Jéferson Luiz Francisco e Karime Cruz França, 2007

SANTOS, E. G dos., DE ALSINA, O. L. S., DA SILVA, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Quim. Nova*, v.30, n.2, p.327-331, 2007.

SCHNEIDER, E. L., Adsorção de Compostos Fenólicos sobre Carvão Ativado, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo-PR, 2008