

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do uso de adsorvente preparado a partir da casa de amendoim para remoção de fenol em solução aquosa

AUTORES:

Thiago Emanuel Pereira da Silva, Brígida Maria Villar da Gama, Natália Trindade Pessôa, Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTE PREPARADO A PARTIR DA CASCA DE AMENDOIM PARA REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA

Abstract

Phenol is a contaminant in the oil industry effluents, which may cause serious consequences to the environment and human health. Among the available treatment processes, adsorption has demonstrated high efficiency. This study aimed to evaluate the efficiency of carbon produced from the activated peanut shell with CO₂ (CA) to remove phenol in aqueous solution. The carbon was activated by CO₂ in the flow of 100 mL.min⁻¹ during 60 minutes at 600°C. The kinetic parameters models pseudo-first order were adjusted pseudo-second order, pseudo order n , in addition to intraparticle diffusion model Weber-Morris. In the study of equilibrium, the adsorption models of Langmuir-Freundlich and Fritz-Schlunder were adjusted. The initial kinetic evolution was rapid up to 120 minutes, reaching equilibrium around 480 minutes. The pseudo-order n model was the best to fit to the experimental data. Based on the Morris-Weber model, the adsorptive process is controlled by more than one step, including intraparticle diffusion. For the adsorption equilibrium, there was no significant difference between the models of Fritz-Schlunder and Langmuir-Freundlich, the F test for a level of 95% confidence. The maximum adsorption capacity of the CA it was 32.9±2.1 mg.g⁻¹. The result demonstrate the technical potential of carbon as adsorbent to remove phenol in aqueous solution.

Introdução

As refinarias de petróleo são grandes consumidoras de água, consequentemente geram grandes volumes de efluentes industriais que contém compostos de difícil tratamento como os fenólicos (MARIANO, 2005).

Os compostos fenólicos são classificados como poluentes prioritários pela *United States Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) por apresentarem alta toxicidade. Logo é fundamental o tratamento de efluentes que contenham fenol antes do descarte em corpos receptores (WU; ZHOU, 2001; FIERRO *et al.*, 2008)..

Existem diversas alternativas de tratamento de efluentes industriais, tais como: coagulação e floculação (SHER; MALIK; LIU, 2013), filtração (WATANABE; KIMURA, 2011), processos de oxidação (BRANDÃO *et al.*, 2013), processos adsorptivos (ANISUZZAMAN *et al.*, 2014), eletrólise (CURTEANU *et al.*, 2011) e lodos ativados (HASHIMOTO *et al.*, 2014).

Dentre as alternativas existentes, os processos adsorptivos se destacam por serem de simples aplicação e operação, apresentar baixo custo quando comparado com a maioria dos processos; e o processo não é afetado por substâncias tóxicas (SOTO *et al.*, 2011). Entretanto, a utilização de resíduos de biomassa para a produção de adsorventes vem aumentando devido a sua alta disponibilidade e por ser um material renovável (VIEIRA *et al.*, 2011; AVELAR *et al.*, 2010).

Dentre essas biomassas a casca de amendoim é um resíduo agroindustrial abundante, uma vez que, a produção de amendoim (*Arachishypogea*) no Brasil é em torno de 305,8 mil toneladas (amendoim com casca), sendo 91,74 mil toneladas o total de cascas produzidas como resíduos (CONAB, 2011).

Diante do exposto o objetivo deste trabalho foi utilizar o carvão da casca de amendoim ativado com CO₂, como adsorvente, para remoção de fenol em soluções, avaliando a cinética e o equilíbrio de adsorção.

Metodologia

A casca da amendoim foi triturada em liquidificador (Marca Mondial), lavada sucessivamente com água destilada e seca em estufa à 105°C por 24 horas. A carbonização foi realizada em forno mufla (Marca Quimis) em rampa de aquecimento de 30 minutos a 100°C, uma hora a 200°C e mais uma hora a 350°C sob atmosfera ambiente. O carvão foi ativado em forno elétrico (Marca Lindberg, Blue M), com fluxo de N₂ seguido por fluxo de CO₂ à vazão de 100 mL.min⁻¹, por 1 hora cada. O material foi classificado com uma série de peneiras de Tyler na granulometria (G) < 0,090 mm.

O carvão ativado possui área superficial 402,6 m².g⁻¹, diâmetro dos poros de 40,1 Å, sendo classificado de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como mesoporoso. Possui estrutura predominantemente amorfa com estrutura cristalina reduzida. Sua espectroscopia de infravermelho apresenta picos referentes a grupos hidroxilas, carboxílicos e ésteres. O Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) do material foi de 10,4, indicando uma carga superficial positiva em uma ampla faixa, que favorece a adsorção de compostos como o fenol.

Os experimentos de adsorção foram realizados em banho finito, e ao final de cada ensaio os teores foram quantificados antes e após a execução dos experimentos pela técnica Espectrometria UV-VIS, em 270nm. A quantidade adsorvida por massa de adsorvente (q , mg.g⁻¹) foi calculada utilizando a Equação 1.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (1)$$

Sendo, C_0 e C_f a concentração inicial e final do fenol respectivamente (mg.L⁻¹), V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

As condições operacionais do sistema para o estudo cinético e de equilíbrio foram definidas em estudos anteriores, utilizando-se um planejamento fatorial 2³ com ponto central em triplicata tendo como resposta capacidade adsortiva.

Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado colocando-se em contato 0,1 g do adsorvente na granulometria < 0,090 mm com 25 mL da solução fenólica (100 mg.L⁻¹) no pH 6. O tempo de contato foi de 0 a 600 min. As misturas permaneceram sob agitação constante de 300 rpm. Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2), pseudo-segunda ordem (Equação 3) e pseudo n ordem (Equação 4), além do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 5) para avaliação do mecanismo de adsorção (Tabela 1).

Tabela 1 - Modelos cinéticos de adsorção utilizados neste trabalho.

Modelo cinético	Equações	Constantes e variáveis	
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são a quantidade de adsorvato em mg adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg.g^{-1}).	(2)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).	(3)
Pseudo n ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n$	K_n é a constante da velocidade de reação do modelo pseudo n ordem; n é a ordem de reação ($\text{kg}^{n-1}.\text{g}^{1-n}.\text{min}^{-1}$).	(4)
Weber-Morris	$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C$	k_{id} a constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.	(5)

Estudo do Equilíbrio

Para o estudo de equilíbrio foram realizados experimentos no tempo estabelecido no estudo cinético, utilizando 0,1 g do adsorvente em contato com 25 mL da solução fenólica nas concentrações de 5; 15; 35; 50; 75; 100; 120; 150; 200; 300 mg.L^{-1} , em pH 6 a 300 rpm. Foram aplicados os modelos de adsorção de Langmuir-Freundlich (Equação 6) e Fritz-Schlunder (Equação 7) para avaliar os dados de equilíbrio do processo.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (6)$$

em que, $q_{\max}$ é a capacidade máxima adsorptiva (mg.g^{-1}), K_{LF} é a constante de Langmuir-Freundlich e C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}).

$$q_e = \frac{K_{FS} C_e^{b_1}}{1 + a C_e^{b_2}} \quad (7)$$

K_{FS} e a são as constantes de Fritz-Schlunder e b_1 e b_2 são os fatores de heterogeneidade.

Para verificar o desempenho dos modelos avaliados foi utilizado o *Teste F*, que compara a precisão entre métodos. Este teste é utilizado para verificar se os métodos A e B, por exemplo, possuem diferenças significativas entre si, em termos de precisão. O valor de F_{cal} é determinado pela razão entre as variâncias dos dois métodos (S_A^2/S_B^2) (Equação 8):

$$F_{cal} = \frac{S_A^2}{S_B^2} \quad (8)$$

A maior variância deve ficar no numerador, para que a razão seja maior ou igual a 1. Na comparação do valor obtido com o valor de F tabelado, se $F_{cal} \leq F_{tab}$ os dois métodos não

apresentam diferenças significativas entre si. Entretanto, se $F_{cal} > F_{tab}$, o modelo B apresenta um melhor ajuste em relação ao modelo A, para um nível de 95% de confiança (MONTGOMERY, 2012).

Resultados e Discussão

Pode ser observada, na Figura 1, a curva de evolução cinética da adsorção do fenol e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo n ordem para o carvão em estudo.

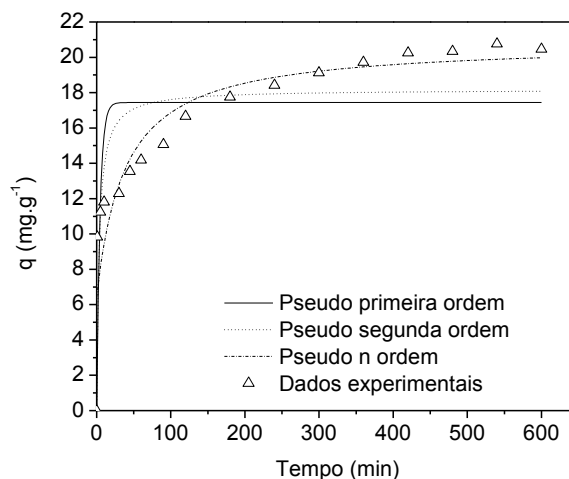


Figura 1 – Evolução cinética da adsorção do fenol e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.

A evolução cinética inicial foi acentuada, com a maior remoção em até 120 minutos. A etapa seguinte foi lenta com equilíbrio em torno de 480 minutos. Segundo Tseng *et al.*, (2014) este comportamento cinético é melhor explicado por curvas de pseudo n ordem do que pelas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Para valores de n maiores que 2, sugere-se que a taxa de adsorção aumenta proporcionalmente com o valor de n . Os parâmetros dos modelos cinéticos calculado estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos cinéticos calculados.

Modelos	Parâmetros	Valores (CA)
Pseudo-primeira ordem	$q_{ecal.} (mg.g^{-1})$	$17,44 \pm 0,87$
	$k_1 (min^{-1})$	$0,22 \pm 0,09$
	$S_R^2 (mg^2.g^{-2})$	152,50
	R^2	0,647
Pseudo-segunda ordem	$q_{ecal.} (mg.g^{-1})$	$18,17 \pm 0,81$
	$k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	$0,017 \pm 0,008$
	$S_R^2 (mg^2.g^{-2})$	102,41
	R^2	0,763
Pseudo ordem n	$q_{ecal.} (mg.g^{-1})$	$20,83 \pm 1,26$
	$kn (g^{n-1}.mg^{1-n}.min^{-1})$	$2,25.10^{-4} \pm 2,04.10^{-4}$
	N	$2,45 \pm 0,14$
	$S_R^2 (mg^2.g^{-2})$	72,63
	R^2	0,820
Teste F	$F_{cal} (1/3)$	2,10
	$F_{cal} (2/3)$	1,41
	F_{tab}	2,35

Para o carvão em estudo, o valor de n foi superior a 2, indicando que a maior taxa de adsorção ocorreu no início do processo, conforme Tseng *et al.* (2014). A partir dos resultados do teste F ($F_{cal} < F_{tab}$), também na Tabela 2, considerando-se um nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre os modelos avaliados. Embora, possa ser visualizado na Figura 1, que o modelo de

pseudo n ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O modelo de difusão intrapartícula de Morris (q_t vs. $t^{1/2}$) está apresentado na Figura 2.

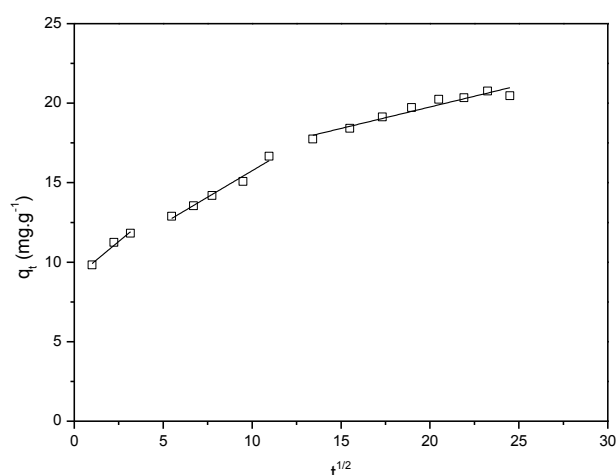


Figura 2 - Modelo de difusão intrapartícula de Webe-Morris.

Devido à multilinearidade dos dados e os gráficos não passarem pela origem, Figura 2, duas ou mais etapas controlam o processo. A primeira faixa linear do gráfico sugere que a resistência à transferência de massa externa é significativa apenas no início do processo. Já a segunda faixa linear mostra um processo de adsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula, conforme Abdelwahad e Amin (2014) e Weber *et al.*, 1963 *apud* Fierro *et al.*, 2008. Logo, deve-se avaliar cada região linear separadamente (Tabela 3).

Tabela 3 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris.

Parâmetros CA	k_{dif} $mg.(g.min^{0.5})^{-1}$	C $(mg g^{-1})$	R^2
Região 1	$0,929 \pm 0,145$	$8,979 \pm 0,336$	0,952
Região 2	$0,663 \pm 0,062$	$9,115 \pm 0,514$	0,966
Região 3	$0,270 \pm 0,029$	$14,361 \pm 0,583$	0,923

Pode-se observar na Tabela 3, que a constante de difusão intrapartícula vai diminuindo com o decorrer do tempo; isto indica uma diminuição da difusão intrapartícula à medida que o fenol é adsorvido pelo carvão, devido à diminuição da concentração de fenol na solução, conforme Arthy e Saravanakumar (2013). As isotermas de adsorção e os ajustes não lineares dos modelos de Langmuir-Freundlich e Fritz-Schlunder estão apresentadas nas Figuras 3.

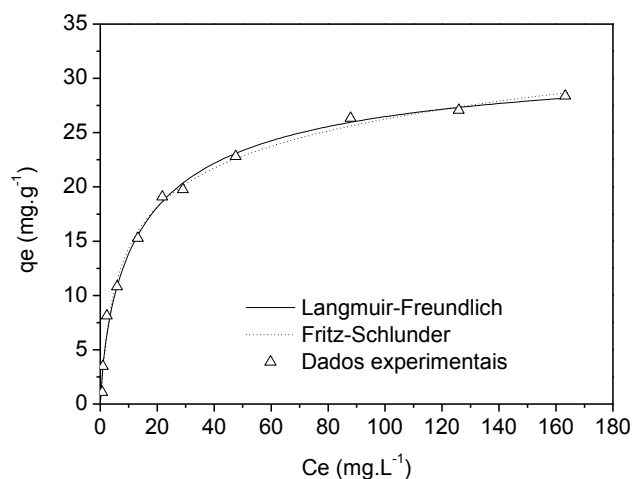


Figura 3 - Isoterma de adsorção em sistema de banho finito, com os ajustes não lineares dos modelos.

Na Tabela 4, os parâmetros dos modelos de equilíbrio calculados podem ser observados.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio.

Modelos	Parâmetros	CA
Langmuir- Freundlich	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	$32,9 \pm 2,1$
	B (L.g^{-1})	$0,13 \pm 0,01$
	N	$1,33 \pm 0,13$
	S_R^2 ($\text{mg}^2.\text{g}^{-2}$)	6,85
	R^2	0,991
	K_{FS} ($(\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.dm}^{-3})^{-b1}$)	$4,626 \pm 0,986$
	a ($(\text{mg.dm}^{-3})^{-b2}$)	$0,340 \pm 0,147$
Fritz-Schlunder	b_1	$1,088 \pm 0,303$
	b_2	$0,937 \pm 0,256$
	S_R^2 ($\text{mg}^2.\text{g}^{-2}$)	5,79
	R^2	0,991
	F_{cal}	1,18
	F_{tab}	3,18

A partir dos resultados encontrados por meio do teste F , (F_{cal} (Tabela 4) < $F_{tab}(3,18)$), para um nível de 95% de confiança não existe diferença significativa entre os dois modelos avaliados. Observa-se também na Tabela 4, que na isoterma de Langmuir-Freundlich, o valor de n é maior que 1, isto indica uma adsorção favorável do soluto no carvão conforme Singh *et al.* (2008).

A capacidade adsorptiva máxima do carvão da casca de amendoim ativado com CO_2 ($q_{\text{max}}=32,9 \pm 2,1 \text{ mg.g}^{-1}$) foi próxima a encontrada por Stavropoulos *et al.* (2008) ($q_{\text{max}}=32 \text{ mg.g}^{-1}$) que utilizaram o carvão ativado comercial para remoção de fenol. Entretanto, a capacidade adsorptiva foi inferior à encontrada por Rodrigues *et al.*, (2011) ($q_{\text{max}}=90 \text{ mg.g}^{-1}$), que utilizaram o carvão do caroço de abacate ativado com CO_2 , no entanto utilizaram concentração variando de 100 a 600 mg.L^{-1} .

Conclusões

Diante do exposto o carvão da casca de amendoim ativado com CO_2 apresentou-se como uma alternativa técnica viável para a remoção de fenol em soluções aquosas. É importante ressaltar que o carvão foi preparado a partir de resíduo agroindustrial, que possui alta disponibilidade e é oriundo de recursos renováveis.

Agradecimentos

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ABDELWAHAB, O.; AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Egyptian J. of Aquatic Research**, v. 39, p. 215-223, 2014.
- ANISUZZAMAN, S. M.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; TAN, Y. Z. A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column. **J. of King Saud University – Engineering Sciences**, doi:10.1016/j.jksues.2014.01.001, 2014.

ARTHY M.; SARAVANAKUMAR M. P. Isotherm modeling, kinetic study and optimization of batch parameters for effective removal of Acid Blue 45 using tannery waste. **J. of Molecular Liquids**, v. 187, p. 189–200, 2013.

AVELAR, F. F.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, M.; MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 4639-4645, 2010.

BRANDÃO, Y.; TEODOSIO, J.; DIAS, F.; EUSTÁQUIO, W.; BENACHOUR, M. Treatment of phenolic effluents by a thermochem. oxidation process (DiCTT) and modelling by artificial neural networks. **Fuel**, v. 110, p. 185–195, 2013.

CONAB – Campanha Nacional de Abastecimento. Safras 1976/77 a 2010/11: série histórica, 2011.

CURTEANU, S.; PIULEAC, C. G.; GODINI, K.; AZARYAN, G. Modeling of electrolysis process in wastewater treatment using different types of neural networks. **Chem. Engineering J.**, v. 172, p. 267–276, 2011.

FIERRO, V.; TORNE´-FERNÁNDEZ, V.; MONTANÉ, D.; CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. **Mic. and Mesop. Materials**, v. 111, p. 276–284, 2008.

HASHIMOTO, K.; MATSUDA, M.; INOUE, D.; IKE, M. Bacterial community dynamics in a full-scale municipal wastewater treatment plant employing conventional activated sludge process. **J. of Bioscience and Bioengineering**, v. 118, p. 64-71, 2014.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

MONTGOMERY, D. C. **Introdução ao controle estatístico da qualidade**. 4. ed. RJ: LTC, p. 513, 2012.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; ALVARES-MENDES, M. O.; COUTINHO, A. R.; THIM, G. P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chem. Engineering J.**, v. 174, p. 49-57, 2011.

SHER, F.; MALIK, A.; LIU, H. Industrial polymer effluent treatment by chem. coagulation and flocculation. **J. of Environmental Chem. Engineering**, v. 1, p. 684–689, 2013.

SINGH K. P.; MALIK A.; SINHA S.; OJHA P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. **J. of Hazardous Materials**, v. 150, p. 626–641, 2008.

SOTO M. L.; MOURE A.; DOMINGUEZ H.; PARAJO J.C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption- A review. **J. of Food Engineering**, v. 105, p. 1–27, 2011.

STAVROPOULOS, G. G.; SAMARAS, P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption. **J. of Hazardous Materials**, v. 151, p. 414–421, 2008.

TSENG, R-L; WU, P-H; WUC, F-C; JUANG, R-S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. **Chem. Engineering J.**, v. 237, p. 153–161, 2014.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbignyaspeciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. **J. of the Brazilian Chem. Society**, v. 22, n. 1, p. 21-20, 2011.

WATANABE, Y.; KIMURA, K. 4.02 – Membrane Filtration in Water and Wastewater Treatment. **Ref. Module in Earth Systems and Environmental Sciences Treatise on Water Science**, v. 4, p. 23–61, 2011.

WU, Z.; ZHOU, M. Partial degradation of phenol by advanced electrochem. oxidation process. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 2698–2703, 2001.