

# ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COM CO<sub>2</sub>

T. E. P. SILVA<sup>1\*</sup>, J. J. SILVA, J. H. L. SANTOS<sup>1</sup>, C. M. B. M. BARBOSA<sup>1</sup> e M. M. M. B. DUARTE<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química.

\*E-mail para contato: thiago\_pe@ig.com.br

**RESUMO** – O fenol está presente em efluente da indústria do petróleo devendo ser removido antes de seu descarte, sendo o processo adsorativo uma alternativa para essa remoção. O objetivo do trabalho foi avaliar o uso do carvão da palha de coqueiro ativado com CO<sub>2</sub> para remoção de fenol em soluções. A evolução cinética inicial foi rápida até 100 min., atingindo o equilíbrio em 360 min. O modelo pseudo *n* ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais conforme o teste *F*, para um nível de 95% de confiança. Com base nos modelos de Weber-Morris e Boyd, o processo adsorativo é controlado por mais de uma etapa, incluindo difusão intrapartícula e difusão através do filme. Para o equilíbrio de adsorção o modelo de Fritz-Schlunder apresentou melhor ajuste aos dados experimentais quando comparado, pelo teste *F*, ao modelo Langmuir-Freundlich. A capacidade adsorativa máxima foi de  $55,8 \pm 6,9$  mg.g<sup>-1</sup> demonstrando ser um potencial adsorvente para tratamento de efluentes contendo fenol.

## 1. INTRODUÇÃO

As refinarias de petróleo geralmente utilizam grandes volumes de água, especialmente para manutenção de equipamentos, sistemas de refrigeração, dessalinização e vaporização. As características das águas residuais variam de acordo com alguns fatores tais como: a natureza do processo, o tipo de matéria-prima e as etapas de transformação utilizadas (SANTO, 2010).

Segundo o mesmo autor, as refinarias podem gerar efluentes com diversos tipos de contaminantes, por exemplo, metais pesados, sólidos em suspensão, fenóis e compostos sulfurados. Esses efluentes necessitam de tratamentos adequados para não comprometerem a qualidade dos corpos hídricos receptores.

O fenol é considerado um poluente perigoso presente em efluentes de refinaria, devido a sua toxicidade, mesmo em baixas concentrações. Sua presença em águas naturais pode ocasionar a formação de outras substâncias tóxicas (BUSCA *et al.*, 2008).

Várias tecnologias para tratamento de efluentes estão disponíveis, tais como: floculação (PARSONS; JEFFERSONS, 2006), filtração (ZOUBOULIS *et al.*, 2002), lodos ativados (PALA;

TOKAT, 2002). Cada uma delas apresenta uma série de vantagens e desvantagens. Para a definição do tipo de tratamento a ser utilizado devem ser levados em consideração parâmetros como: eficiência, segurança, simplicidade, formação de lodo, custos de construção e operação, espaço requerido e impacto no meio receptor. Esses métodos convencionais nem sempre são convenientes, completamente eficientes ou ainda apresentam custos elevados (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010; MITTAL *et al.*, 2010).

Dentre os processos de tratamento o processo adsorptivo se destaca por ser de simples aplicação, possuir possibilidade de recuperação do adsorvato e adsorvente, além de ser de baixo custo, evita a utilização de solventes tóxicos e o processo não é afetado por substâncias tóxicas (SOTO *et al.*, 2011).

O objetivo do trabalho foi utilizar o carvão da palha de coqueiro ativado com CO<sub>2</sub>, como adsorvente, para remoção de fenol em soluções, avaliando a cinética e o equilíbrio de adsorção.

## 2. METODOLOGIA

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. Foram realizados ensaios em branco, seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

A quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $q$ , mg.g<sup>-1</sup>) foi calculada utilizando a Equação 1.

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

Sendo,  $C_o$  e  $C_f$  a concentração inicial e final respectivamente (mg.L<sup>-1</sup>),  $V$  o volume da solução (L) e  $m$  a massa de adsorvente (g).

O carvão foi ativado em forno elétrico (Marca Lindberg, Blue M), com fluxo de nitrogênio seguido por fluxo de CO<sub>2</sub> à vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>, por 1 hora cada. O material foi classificado com uma série de peneiras de Tyler na granulometria ( $G$ ) < 0,090 mm.

As condições operacionais do sistema para o estudo cinético e de equilíbrio foram definidas em estudo anterior, no qual foram definidas as condições que forneceu maior capacidade adsorptiva.

### 2.1 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<sup>-1</sup>) no pH 6. O tempo de contato variou de 0 a 600 min e 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 dos modelos de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 5) e de Boyd (Equações 6 e 7) para avaliação do mecanismo de adsorção (Tabela 1).

Tabela 1 - Modelos cinéticos de adsorção.

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 ( $\text{min}^{-1}$ ). $q_e$ e $q_t$ são a quantidade de adsorvato em mg adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo $t$ , respectivamente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ). (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	$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C$	$k_{dif}$ a constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) $C$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. (5)
Boyd	$Bt = -0.4977 - \ln(1 - F)$ $F = \frac{q_t}{q_e}$	$F$ pode ser calculado pela Equação 7. (6) (7)

## 2.2 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  $\text{mg.L}^{-1}$ , em pH 6 a 300 rpm. Foram aplicados os modelos de adsorção de Langmuir-Freundlich (Equação 8) e Fritz-Schlunder (Equação 9) para avaliar os dados de equilíbrio do processo.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}} \quad (9)$$

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

$$q_e = \frac{K_{FS} C_e^{b_1}}{1 + a C_e^{b_2}} \quad (10)$$

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

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Estudo cinético

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 e pseudo-segunda ordem e pseudo  $n$  ordem.

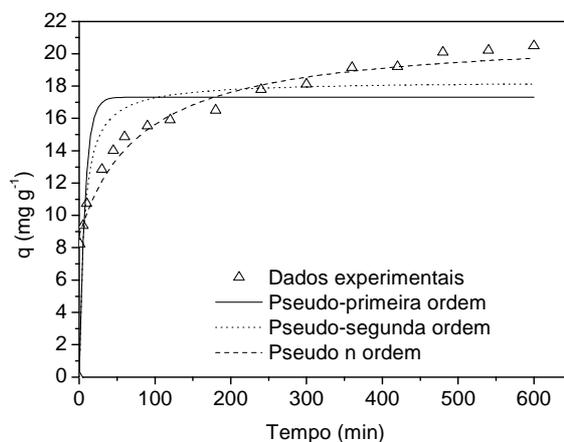


Figura 1 – Evolução cinética da adsorção do fenol em carvão ativado com  $\text{CO}_2$  e os ajustes não lineares dos modelos cinéticos.  $\text{pH} = 6,0$ ,  $C_0$  de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $C_{\text{ads}}$  de  $4 \text{ g L}^{-1}$ ,  $G < 0,090 \text{ mm}$  e  $300 \text{ rpm}$ .

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. Os parâmetros dos modelos cinéticos calculados estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos cinéticos calculados para o carvão utilizado na adsorção de fenol.

Modelos	Parâmetros	Valores
<sup>1</sup> Pseudo-primeira ordem	$q_{\text{ecalc.}} (\text{mg.g}^{-1})$	$17,31 \pm 0,78$
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$0,13 \pm 0,04$
	$S_R^2 (\text{mg}^2.\text{g}^{-2})$	115,33
	$R^2$	0,735
<sup>2</sup> Pseudo-segunda ordem	$q_{\text{ecalc.}} (\text{mg.g}^{-1})$	$18,32 \pm 0,72$
	$k_2 (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$0,009 \pm 0,003$
	$S_R^2 (\text{mg}^2.\text{g}^{-2})$	69,81
	$R^2$	0,840
<sup>3</sup> Pseudo $n$ ordem	$q_{\text{ecalc.}} (\text{mg.g}^{-1})$	$21,20 \pm 0,47$
	$kn (\text{g}^{n-1}.\text{mg}^{1-n}.\text{min}^{-1})$	$4,42.10^{-5} \pm 1,44.10^{-5}$
	$N$	$2,70 \pm 0,05$
	$S_R^2 (\text{mg}^2.\text{g}^{-2})$	4,70
	$R^2$	0,976
Teste $F$	$F_{\text{cal}}(1/2)$	1,65
	$F_{\text{cal}}(1/3)$	24,53
	$F_{\text{cal}}(2/3)$	14,85
	$F_{\text{tab}}$	2,14

A partir dos resultados do *teste F*, considerando-se um nível de confiança de 95% (Tabela 1), o modelo pseudo *n* ordem ( $F_{cal} > F_{tab}$ ) 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.

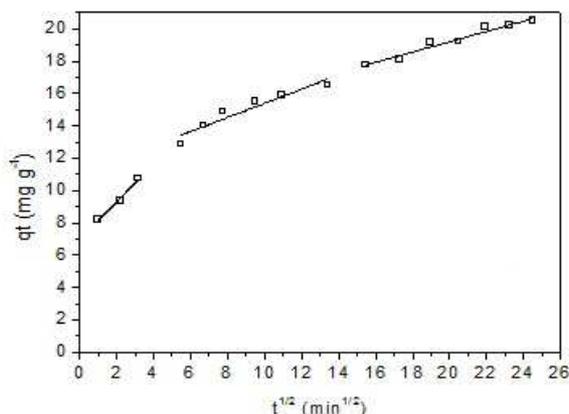


Figura 2 - Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris.

Devido à multilinearidade dos dados, e o gráfico não passar pela origem, Figura 2, duas ou mais etapas controlam o processo, conforme Abdelwahad e Amin (2014) e Weber *et al.*, 1963 *apud* Fierro *et al.*, 2008. Logo, deve-se avaliar cada região linear separadamente (Tabela 2).

Tabela 2 – Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula de Weber Morris.

Parâmetros	$k_{dif}$ $mg.(g.min^{0.5})^{-1}$	$C$ $(mg g^{-1})$	$R^2$
Região 1	$1,154 \pm 0,150$	$6,988 \pm 0,348$	0,966
Região 2	$0,438 \pm 0,069$	$11,025 \pm 0,645$	0,887
Região 3	$0,319 \pm 0,028$	$12,816 \pm 0,578$	0,955

Pode-se observar na Tabela 2, 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 baixa concentração de fenol na solução, conforme Arthy e Saravanakumar (2013).

Na Figura 3, pode-se observar o modelo cinético de Boyd ajustado aos dados experimentais.

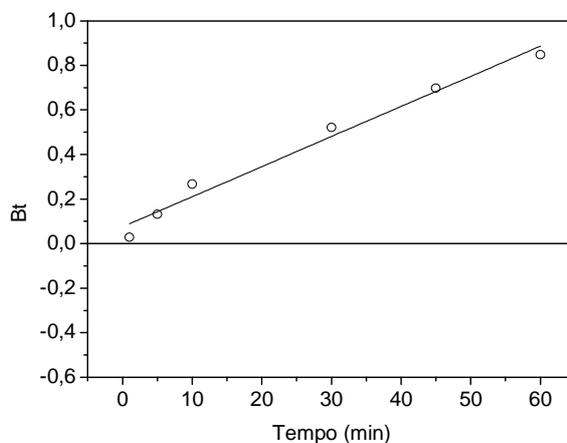


Figura 3 - Modelo de Boyd.

Pode-se observar na Figura 3 que o gráfico não passa pela origem, indicando que dentre as etapas controladoras do processo, está à difusão através do filme, confirmando os resultados obtidos pelo modelo de Weber-Morris.

### 3.1 Estudo do equilíbrio

As isotermas de adsorção e os ajustes não lineares dos modelos de Langmuir-Freundlich e Fritz-Schlunder estão apresentadas na Figura 4.

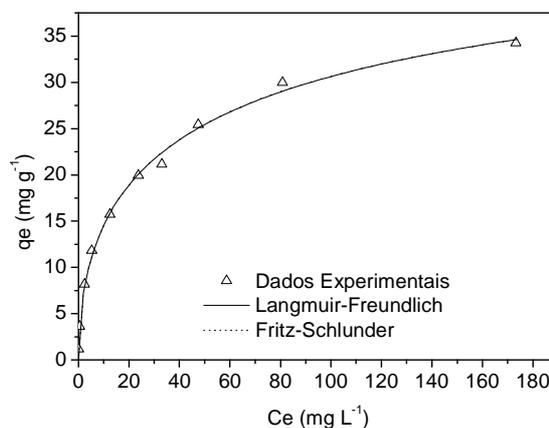


Figure 4 - Isoterma de adsorção em sistema de banho finito, com os ajustes não lineares dos modelos.

Na Tabela 3 pode-se observar os parâmetros dos modelos de equilíbrio de adsorção calculados para o adsorvente.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de equilíbrio.

Modelos	Parâmetros	C <sub>CO2</sub>
Langmuir- Freundlich	$q_{\text{máx}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	55,8 ± 6,9
	$B$ (L.g <sup>-1</sup> )	0,10 ± 0,01
	$n$	1,86 ± 0,16
	$S_R^2$ (mg <sup>2</sup> .g <sup>-2</sup> )	3,677
	$R^2$	0,996
Fritz-Schlunder	$K_{FS}$ ((mg.g <sup>-1</sup> )(mg.dm <sup>-3</sup> ) <sup>-b1</sup> )	5,6 ± 0,9
	$a$ ((mg.dm <sup>-3</sup> ) <sup>-b2</sup> )	0,077 ± 0,001
	$b_1$	0,52 ± 0,14
	$b_2$	1,56 ± 0,19
	$S_R^2$ (mg <sup>2</sup> .g <sup>-2</sup> )	3,673
	$R^2$	0,995
	$F_{cal}$	1,00

A partir dos resultados encontrados por meio do teste  $F$ , ( $F_{cal}$  (Tabela 7) <  $F_{tab}(3,18)$ ), para um nível de 95% de confiança não existe diferença significativa entre os dois modelos avaliados.

Observa-se na Tabela 3, 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 ( $q_{\text{máx}}$ ) do carvão utilizado foi de 55,8 ± 6,9 mg.g<sup>-1</sup>. Este valor é superior ao encontrado por Singh *et al.*, (2008) que utilizaram o carvão ativado da casca do coco para remoção de fenol, obtendo  $q_{\text{máx}}$  de 34 mg.g<sup>-1</sup>; e inferior ao encontrado por Rodrigues *et al.*, (2011) que utilizaram o carvão ativado do caroço de abacate, com  $q_{\text{máx}}$  de 90 mg.g<sup>-1</sup>, no entanto utilizaram concentração inicial de 600 mg.L<sup>-1</sup>.

## 4. CONCLUSÃO

Diante do exposto o carvão da palha do coqueiro ativado com CO<sub>2</sub> apresentou-se como uma alternativa técnica viável para a remoção de fenol em soluções aquosas.

## 5. AGRADECIMENTOS

A Elephant Indústria Química Ltda. por fornecer o carvão utilizado no trabalho e ao PRH-28/ANP e Petrobrás pelo apoio e bolsa concedida.

## 6. REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, O. AMIN, N. K. Adsorption of phenol from aqueous solutions by *Luffa cylindrica* fibers: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Egyptian Journal of Aquatic Research*. 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. *Journal of Molecular Liquids*, v. 187, p. 189–200, 2013.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277-296, 2010.
- BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 265–288.
- FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.
- FIERRO, V. TORNE´-FERNÁNDEZ, V. MONTANÉ, D. CELZARD, A. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Science Direct. Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 276–284.
- KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em colunas de leito fixo. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.*, v. 343, p. 463-473, 2010.
- PALA, A.; TOKAT, E. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Research*, v. 36, p. 2920–2925, 2002.
- PARSONS, S. A.; JEFFERSONS, B. Introduction to Potable Water Treatment Process, 1<sup>th</sup> ed., *Blackwell Publishing*, 2006.
- 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. *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p.49-57, 2011.
- SANTO, C. M. E. A indústria de refinação de petróleo: Características e Tratamento das Águas Residuais. *Laboratory of Separation and Reaction Engineering – LSRE*. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. 2010.
- SINGH K. P.; MALIK A.; SINHA S.; OJHA P. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. *Journal 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. *Journal of Food Engineering*, v.105, p.1–27, 2011.
- ZOUBOULIS, A. I.; LAZARIDIS, N. K.; GROHMANN, A. Toxic metals removal from waste waters by upflow filtration with floating filter medium. I. The case of zinc. *Separation Science and Technology*, v. 37, p. 403–416, 2002.