

# **AVALIAÇÃO DO USO DE CARVÃO ATIVADO PREPARADO A PARTIR DE PALHA DO COQUEIRO PARA ADSORÇÃO DE FENOL DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

M. M. M. SANTOS<sup>1</sup>, J. J. da SILVA<sup>2</sup>, J. H. L. dos SANTOS<sup>3</sup> e M. M. M. B. DUARTE<sup>4</sup>

<sup>1,2,3,4</sup> Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: maressa\_maria16@hotmail.com

**RESUMO** – Os fenóis apresentam efeito nocivo à saúde e ao meio ambiente, sendo necessária sua remoção de efluentes. Neste trabalho foi avaliado o uso de carvão preparado a partir da palha de coqueiro, ativado termicamente com ar sintético, para adsorção de fenol. Foi determinado o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ), avaliado o efeito do pH inicial da solução e o efeito da concentração de adsorvente (CA). As variáveis CA, granulometria, e velocidade de agitação foram definidas utilizando-se um planejamento fatorial  $2^3$  (PF). A capacidade adsorptiva  $q$  foi utilizada para avaliação dos efeitos. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  para o carvão ativado foi 10 e o processo adsorptivo pode ser realizado no pH 6, natural da solução. A interseção das curvas  $q$  e % de remoção ( $8 \text{ g.L}^{-1}$ ), obtida no estudo da CA, foi adotado como ponto central do PF. O maior  $q$  foi obtido para o nível de  $4 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $G < 0,090$  mm e 300 rpm. Os resultados mostraram que o carvão avaliado é um potencial adsorvente para remoção de fenol, apresentando  $q$  de  $15 \text{ mg.g}^{-1}$ , nas condições estudadas.

## **1. INTRODUÇÃO**

Dentre os recursos naturais, os recursos hídricos, são os que mais têm sofrido consequências com o descarte impróprio de efluentes industriais contendo compostos fenólicos (Fernandes, 2005). Devido à sua alta toxicidade, esses compostos são classificados como poluentes prioritários (Rodrigues *et al.*, 2011).

Métodos convencionais para tratamento desses efluentes nem sempre são convenientes, completamente eficientes ou ainda apresentam custos elevados (Bhatnagar e Sillanpaa, 2010). Dentre esses processos, os adsorptivos destacam-se pela insensibilidade a substâncias tóxicas, simplicidade de seu projeto e operação e facilidades de regeneração. Além de evitar a utilização de solventes tóxicos e minimizar a degradação (Soto *et al.*, 2011).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados nos processos adsorptivos, principalmente por apresentar grande capacidade de adsorção e diferentes precursores podem ser utilizados em sua fabricação. Os resíduos sólidos apresentam-se como uma boa opção para substituição do carvão ativado comercial (Gonçalves *et al.*, 2007).

Alguns carvões preparados a partir de biomassa vêm sendo avaliados para remoção de

compostos fenólicos, tais como: casca de arroz (Ahmaruzzaman e Sharma, 2005); bagaço de coco in natura (Nogueira *et al.*, 2007); cascas de laranja, borra de café e sementes de melão (Djilani *et al.*, 2012); e serragem de madeira (Larous e Meniai, 2012).

Quando novos adsorventes são avaliados é importante estudar os parâmetros de adsorção, pois o mecanismo de adsorção depende das características químicas e físicas do material adsorvente, do adsorbato e das condições experimentais (Vieira *et al.*, 2009).

Este trabalho teve por objetivo avaliar o uso de carvão ativado termicamente com ar sintético, preparado a partir da palha de coqueiro, um resíduo agroindustrial, para adsorção de fenol em solução aquosa.

## 2. METODOLOGIA

O carvão da palha de coqueiro foi ativado em forno elétrico (Lindberg, Blue M) onde as amostras foram colocadas em um reator cilíndrico de quartzo conectado a fluxos de gases. O aquecimento foi realizado partindo-se da temperatura ambiente até 873 K, sob fluxo de nitrogênio à vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta condição por 1 hora. A ativação ocorreu pela troca do fluxo por ar sintético à vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup> durante 1 hora, utilizando o mesmo sistema.

As soluções de fenol foram preparadas a partir de fenol cristal p.a. (Ácido fênico, peso molecular 94,11 g.mol<sup>-1</sup>, marca Dinâmica).

Os experimentos de adsorção foram realizados em banho finito, utilizando uma mesa agitadora (Ika, KS 130 control), à temperatura ambiente do laboratório (25°C ± 2°C). Ensaio em branco foram realizados seguindo-se o mesmo procedimento das amostras.

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 (Thermo Scientific, Genesys 10S), no comprimento de onda de 270 nm. O limite de detecção do método foi de 0,09 mg.L<sup>-1</sup>, limite de quantificação de 0,3 mg.L<sup>-1</sup>, faixa linear de trabalho de 0,5 a 100 mg.L<sup>-1</sup>.

A quantidade fenol adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsortiva,  $q$ ) foi calculada utilizando a Equação 1:

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

sendo:  $q_e$  a quantidade de fenol adsorvida dado em miligrama de adsorbato por grama de adsorvente (mg.g<sup>-1</sup>);  $C_o$  a concentração inicial de fenol (mg.L<sup>-1</sup>);  $C_f$  a concentração final de fenol (mg.L<sup>-1</sup>);  $V$  o volume da solução em litros e  $m$  a massa de adsorvente em gramas.

O pH do ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) do adsorvente foi estimado por medidas de pH da água antes e após o contato com o sólido. Foram adicionados 0,25 g do adsorvente em 25 mL da água com

pH variando de 2 a 11, ajustado com soluções de ácido clorídrico ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e hidróxido de sódio ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e as soluções ficaram sob agitação de 300 rpm por 24 horas. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  foi obtido pelo gráfico ( $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ ) vs.  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ , na interseção da curva com o eixo  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ .

O efeito do pH inicial da solução fenólica ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) foi investigado nos níveis de pH 2 a 10. Foram adicionados 0,25 g do adsorvente a 25 mL das soluções nos respectivos pH e ficaram sob agitação de 300 rpm por 6 horas.

O efeito da concentração do adsorvente foi avaliado na faixa de 4 a  $40 \text{ g.L}^{-1}$  e os ensaios foram realizados utilizando 25 mL da solução fenólica ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sob agitação de 300 rpm por 6 horas.

De forma a se obter uma maior eficiência nos processos adsorptivos foi realizado um planejamento fatorial para avaliar as influências das variáveis sobre os processos e determinar as melhores condições de trabalho.

Os ensaios foram realizados em ordem aleatória e o ponto central em triplicata. A inclusão do ponto central tem como objetivo permitir teste de falta de ajuste do modelo empírico a ser proposto. Para os processos adsorptivos foram avaliadas as variáveis: Concentração do adsorvente - C.A. (4, 8 e  $12 \text{ g.L}^{-1}$ ), granulometria do adsorvente - G ( $< 0,090 \text{ mm}$ ,  $0,090\text{-}0,150 \text{ mm}$  e  $0,150\text{-}0,212 \text{ mm}$ ) e velocidade de agitação - V.A. (0; 150 e 300 rpm).

A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi a capacidade de adsorção ( $q$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ). 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 software *Statistica for Windows* 6.0.

Os ensaios do planejamento fatorial foram realizados utilizando erlenmeyers contendo 25 mL da solução fenólica na concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , por 6 horas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Ponto de Carga Zero

Chama-se de Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) o valor de pH em que a carga superficial do carvão é zero. O gráfico interceptou o eixo horizontal ( $\text{pH}_{\text{inicial}}$ ) em 10, conforme a Figura 1, que corresponde ao  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  do adsorvente. Em pH inferiores a 10 o carvão ativado termicamente com ar sintético, preparado a partir da palha de coqueiro, possui carga superficial positiva favorecendo a adsorção de ânions, como o fenol.

Rodrigues *et al.* (2011) encontraram  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  no valor de 9,7 para carvão obtido do caroço de abacate ativado por fluxo de  $\text{CO}_2$ .

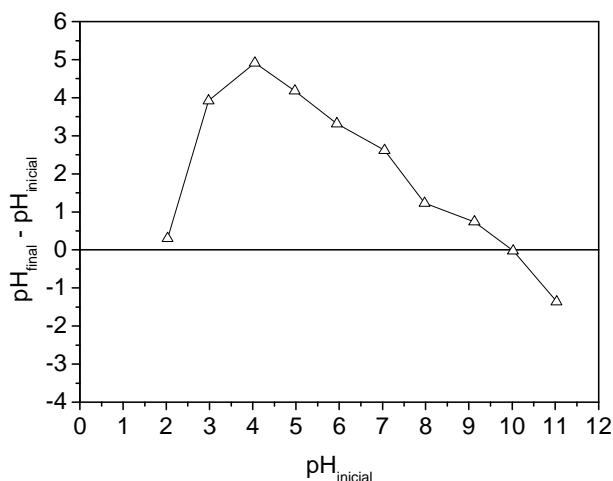


Figura 1 - Ponto de carga zero. pH 2 a 11, V.A. = 300 rpm, C.A. = 4 g.L<sup>-1</sup>, t = 24 h.

Fernandes (2005) definiu os carvões ativados com vapor d'água (carvão ativado da pinha e carvão ativado da serragem) como alcalinos, por apresentarem pH<sub>pcz</sub> superior ao pH 7.

### 3.2. Influência do pH Inicial da Solução

A capacidade adsorptiva do carvão ativado, com relação a diferentes valores de pH inicial da solução fenólica, é mostrada pela Figura 2.

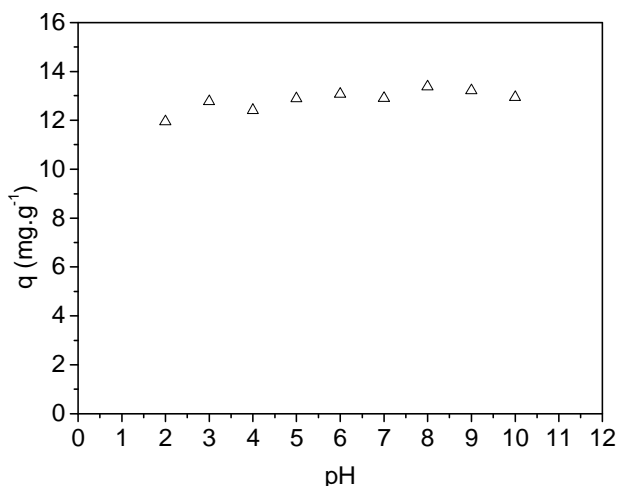


Figura 2 – Influência do pH inicial da solução fenólica. pH 2 a 10, V.A. = 300 rpm, t = 6 h.

Observa-se na Figura 2 que não há variações significativas em relação à adsorção do fenol para os diferentes valores de pH, isto porque os valores estudados encontram-se abaixo do pH<sub>pcz</sub>. Os experimentos de adsorção foram realizados no pH natural da solução fenólica, pH 6. Segundo Rodrigues *et al.* (2011), carvões ativados apresentam uma ampla faixa predominantemente positiva, isto pode ser constatado no estudo do ponto de carga zero (Figura 1).

### 3.3. Influência da concentração do adsorvente

O efeito da variação da concentração do adsorvente na adsorção de fenol é apresentado na Figura 3. Como pode ser observada a remoção do fenol aumentou significativamente com a elevação da concentração do adsorvente chegando a uma remoção de aproximadamente 100% em 6 horas.

Entretanto, a quantidade do fenol adsorvida por unidade de massa do adsorvente diminuiu com o aumento da concentração do adsorvente, tendo em vista a redução da razão adsorvato/adsorvente. A capacidade adsorvida diminuiu de  $12,72 \text{ mg.g}^{-1}$  (49,6% de remoção) para  $2,53 \text{ mg.g}^{-1}$  (98,7% de remoção).

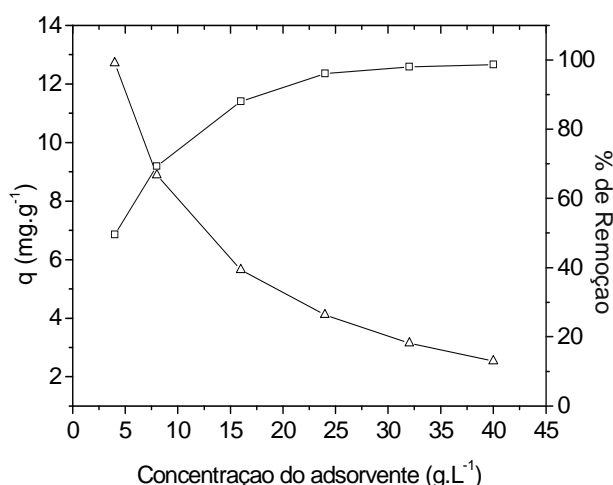
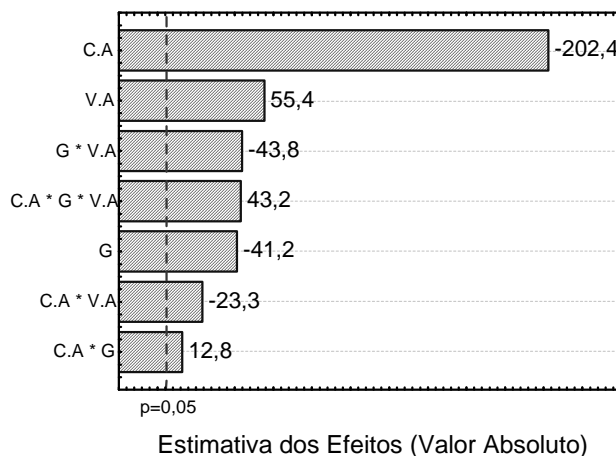


Figura 3 - Influência da concentração. C.A. de 4 a  $40 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , V.A. = 300 rpm,  $t = 6 \text{ h}$ ,  $\text{pH} = 6$ .

A concentração do adsorvente de  $8 \text{ g.L}^{-1}$  correspondente a interseção entre as curvas foi utilizada como ponto central para o planejamento fatorial visando encontrar uma melhor relação entre % de remoção e capacidade adsorvida.

### 3.4. Definição das Condições de Trabalho

Os efeitos principais e de interação foram estatisticamente significativos para um nível de 95% de confiança nos níveis estudados (valores maiores que  $p = 0,05$ ), o que pode ser constatado através da carta de Pareto apresentada na Figura 4.



Estimativa dos Efeitos (Valor Absoluto)

Figura 4 - Carta de Pareto dos efeitos calculados para o carvão ativado (erro puro de 0,002).

As superfícies de resposta referentes às interações de dois fatores estatisticamente significativos estão apresentadas na Figura 5. A maior capacidade adsorptiva ( $15 \text{ mg.g}^{-1}$ ) foi obtida para o nível  $4 \text{ g.L}^{-1}$  do adsorvente, granulometria de  $< 0,090 \text{ mm}$  e 300 rpm.

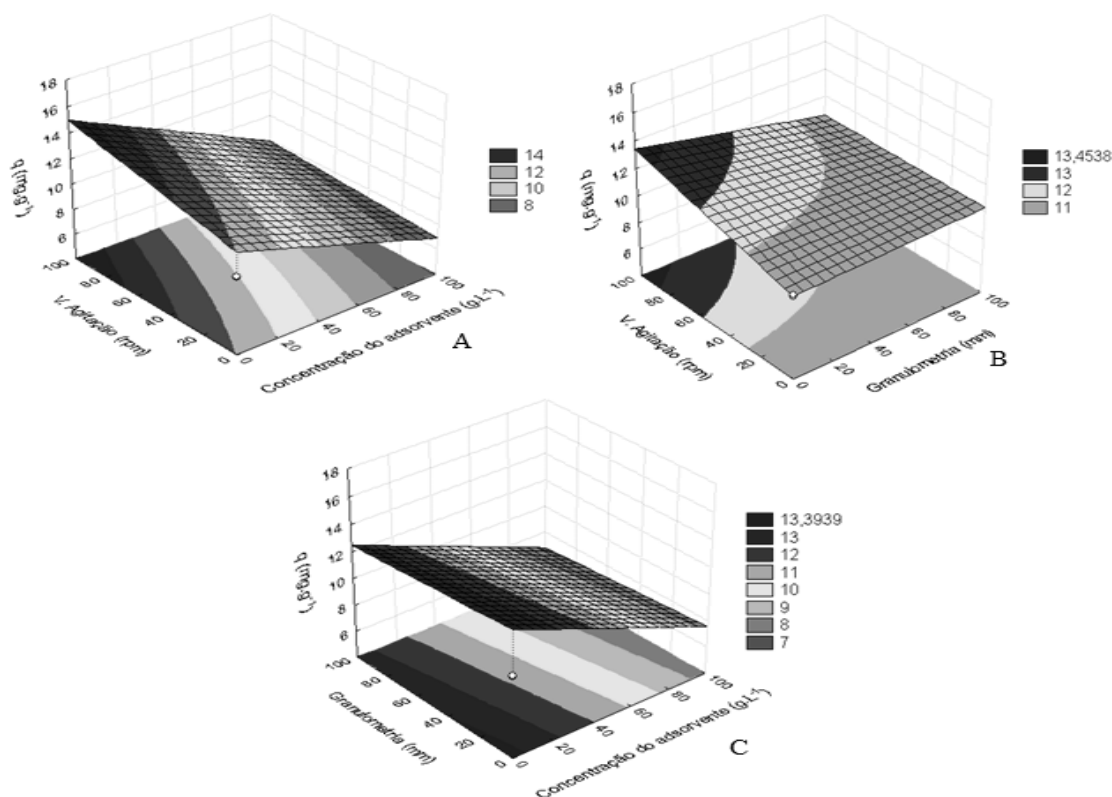


Figura 5 - Superfícies de resposta para a capacidade adsorptiva, usando carvão ativado obtido da palha do coqueiro como adsorvente. (A) C.A vs. V.A.; (B) G. vs. V.A. e (C) C.A vs. G.

A partir dos dados experimentais e utilizando o programa *Statistica for Windows 6.0* foi obtido um modelo empírico capaz de prever a capacidade adsorptiva  $q$  do carvão ativado para o fenol, dentro do intervalo de estudo, para as três variáveis (Equação 2).

$$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 10,27 - 3,05C.A. - 0,62G + 0,83V.A. + 0,19 C.A \times G - 0,35 C.A. \times V.A - 0,66 G \times V.A. + 0,65 C.A. \times V.A \times G \quad (2)$$

O gráfico de valores previstos no modelo empírico e dos valores observados é apresentado na Figura 6.

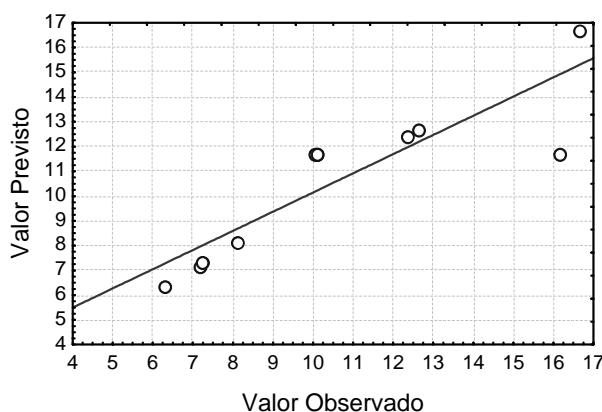


Figura 6 - Gráfico dos valores previstos no modelo empírico *versus* valores observados experimentalmente.

Através da Figura 6, observa-se que as previsões do modelo empírico se adequam aos resultados observados.

## 4. CONCLUSÃO

Os valores da capacidade adsorptiva foram próximos na faixa de pH estudada, este resultado corrobora com o obtido para o  $pH_{pcz}$ , pois o carvão possui ampla faixa positiva favorecendo a adsorção do fenol. A concentração de adsorvente  $8 \text{ g.L}^{-1}$  foi utilizada como ponto central para o planejamento fatorial, pois neste ponto houve a interseção das curvas, indicando a existência de uma boa relação entre o percentual de remoção e a capacidade adsorptiva do carvão ativado.

A maior capacidade adsorptiva foi obtida para  $4 \text{ g.L}^{-1}$  do adsorvente, granulometria de  $< 0,090 \text{ mm}$  e  $300 \text{ rpm}$ , para os níveis estudados. O carvão ativado preparado a partir da palha do coqueiro, avaliado neste trabalho, apresentou-se como uma alternativa técnica viável para o tratamento de efluentes contendo fenol.

## 5. AGRADECIMENTOS

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

## 6. REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 287, p. 14-24, 2005.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. in Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, 3ª Ed.; Unicamp, Campinas-SP, 2007.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chem. Eng. J.*, v. 157, p. 277-296, 2010.
- DJILANI C.; ZAGHDOUDIB R.; MODARRESSID A.; ROGALSKID M.; DJAZIA F.; LALLAME A.. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbono prepared from agricultural waste. *Chem. Eng. J.*, v. 189-190, p. 203-212, 2012.
- FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de Mestrado. Florianópolis, SC: UFSC, 2005.
- GONÇALVES M.; GUERREIRO M. G.; BIANCHI M. L.; OLIVEIRA L. C. A.; PEREIRA E. I.; DALLAGO R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciênc. Agrotec.*, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007.
- LAROUS S.; MENIAI A.H. The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol. *Energy Procedia*, v. 18, p. 905-914, 2012.
- NOGUEIRA, M<sup>a</sup> I. C.; NASCIMENTO, R. F.; AGUIAR, S. O. ; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Adsorção de fenol e nitrofenóis em solução aquosa usando bagaço da casca de coco como adsorvente. In: 2º Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, 2007, 80-84.
- RODRIGUES, L.A.; SILVA, M.C.P.; ALVAREZ-MENDES, M.O.; COUTINHO, A.R.; THIM, G.P. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chem. Eng. J.*, v. 174, p. 49– 57, 2011.
- SOTO M.L.; MOURE A.; DOMINGUEZ H.; PARAJO J.C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption- A review. *J. Food Eng.*, v.105, p.1–27, 2011.
- 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. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 1272-1278, 2009.