

UTILIZAÇÃO DA FULIGEM DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO ADSORVENTE DE POLUENTES ORGÂNICOS

F. A. CALVI, A. C. STENICO, R. L. ZORNITTA e L. A. M. RUOTOLO

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: felipe.antunes@live.com

RESUMO – Um meio viável e barato para o tratamento de águas residuais de refinarias de petróleo é o uso da fuligem proveniente da queima do bagaço de cana-de-açúcar, que está disponível em grandes quantidades no país. Tais efluentes possuem diversos poluentes orgânicos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Buscou-se o desenvolvimento de um material natural de baixo custo capaz de adsorver compostos orgânicos, estudando-se as capacidades de adsorção de fenol pela fuligem submetida a diferentes tratamentos químicos, com a finalidade do tratamento de um efluente real, fornecido por uma refinaria de petróleo nacional. A fuligem utilizada neste trabalho foi submetida a tratamentos químicos com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio a fim de remover impurezas que poderiam estar bloqueando o acesso aos poros e aos sítios ativos do adsorvente. A partir das curvas de ruptura foi possível calcular a quantidade adsorvida de fenol, estudada em função da temperatura do processo e dos tratamentos químicos utilizados. Concluiu-se que esse material tem grande capacidade de adsorção de fenol (~4 mg fenol/mg fuligem) e para a adsorção de um efluente real mostrou-se um material bastante promissor uma vez que foi possível remover uma grande quantidade da carga orgânica do efluente, pois houve uma diminuição de 67% da demanda química de oxigênio (DQO) em apenas 5 minutos de experimento.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 80% do consumo de energia mundial vem da queima de combustíveis fósseis e este número vem aumentando em cerca de 2% ao ano, sendo ainda um recurso esgotável. Visando evitar um problema futuro, cientistas do mundo todo vêm desenvolvendo novas formas de energia provenientes de fontes renováveis, não só devido à exaustão das reservas fósseis, mas também pelos efeitos negativos à natureza por seu uso excessivo (Goldemberg *et al.*, 2008).

O Brasil é o país que reúne mais vantagens comparativas para liderar a produção de bioenergia, sendo o Estado de São Paulo, atualmente, referência global no cultivo e na produção de derivados de cana-de-açúcar e o segundo maior produtor mundial de etanol. Porém, como resíduo do processo de produção do etanol são gerados resíduos como, por exemplo, a fuligem, oriunda da queima do bagaço para geração de vapor e energia elétrica nas

próprias usinas (Tavares, 2013). Essa fuligem, composta principalmente de carbono, algumas vezes é utilizada como adubo ou então é descartada (Ribeiro, 2008).

O objetivo deste projeto é utilizar a fuligem, proveniente da queima do bagaço da cana-de-açúcar, para o tratamento de águas residuais das usinas de petróleo, que geram diariamente efluentes orgânicos com diversos poluentes e materiais tóxicos, nocivos ao meio ambiente. Um meio viável e barato para o tratamento desses efluentes das indústrias seria o uso dessa fuligem. Neste contexto, busca-se o desenvolvimento de um material, utilizando a fuligem do bagaço de cana, capaz de adsorver compostos orgânicos. A capacidade deste material para adsorver compostos orgânicos foi analisada através experimentos de adsorção de fenol, por ser essa uma molécula modelo e também por ser um composto comum em efluentes industriais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Fenol: As soluções de fenol (Sigma-Aldrich) foram preparadas utilizando-se água deionizada. Por ser corrosivo e fatal se ingerido ou inalado, o fenol é proibido de ser descartado diretamente na natureza. Por estar presente em diversos efluentes industriais, essa molécula foi escolhida para os experimentos de adsorção.

Fuligem: A fuligem utilizada era proveniente da queima do bagaço da cana-de-açúcar, e foi coletada na base do lavador de gases da caldeira da Usina Califórnia, situada na cidade de Parapuã, estado de São Paulo.

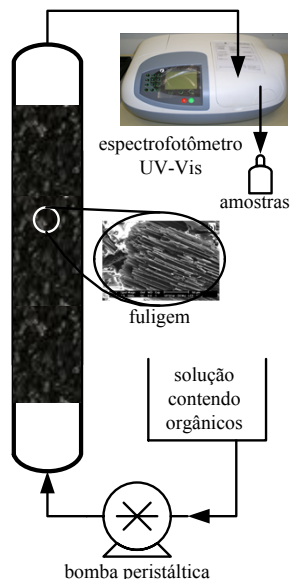
Ácidos e bases: Foram realizados tratamentos ácidos e básicos na fuligem com a finalidade de comparação. Utilizou-se soluções aquosas de ácido sulfúrico (Synth) com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e hidróxido de sódio (Mallinckrodt) com concentração de $3,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Efluente real: O efluente utilizado neste projeto foi fornecido por uma refinaria de petróleo nacional situada no estado de São Paulo. O efluente era proveniente da água fenólica dos filtros de sal, cuja concentração de fenóis totais é de aproximadamente 22000 ppm e seu pH é de 10,4. O efluente foi devidamente filtrado para remover os sólidos em suspensão antes de sua utilização na coluna de adsorção. Após a filtração, a demanda química de oxigênio (DQO) do efluente era de 7300.

2.2. Coluna de adsorção

Utilizou-se uma coluna de adsorção, conforme ilustrado na Figura 1, com 4,7 mm de diâmetro e altura de 30 mm, sendo a massa de adsorvente empregada de 0,15 mg e 0,13 mg para utilização nos experimentos em que se estudou o efeito da temperatura e os diferentes tipos de tratamento, respectivamente. A solução permeava pela coluna, da base para o topo, com o auxílio de uma bomba peristáltica ajustada para fornecer uma vazão de $0,55 \text{ mL min}^{-1}$. Na saída da coluna, o adsorbato passava por uma cubeta de fluxo e a absorbância era medida *on line*, a cada 5 s, em um espectrofotômetro UV-Visível (*Ultrospec2100Pro*, *AmershamPharmacia*).

Figura 1 - Representação esquemática da coluna e do sistema usados para adsorção.



2.3. Metodologias

Preparação da fuligem: Resultados preliminares mostraram que o tratamento da fuligem com ácido sulfúrico, quando comparado com os ácidos nítrico e clorídrico, apresentava os melhores resultados para a adsorção de fenol. Portanto, esse tratamento ácido foi escolhido para ser utilizado neste trabalho. Também foi estudado o efeito de um tratamento alcalino da fuligem. Ambos os tratamentos ocorreram de forma semelhante em um sistema de refluxo montado com um balão de fundo redondo de 125 mL acoplado a um condensador para evitar a perda da solução. Neste balão foi adicionado 1,0 g de fuligem e 60 mL das soluções de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio. O balão foi colocado em uma manta de aquecimento, que foi ajustada até que a temperatura atingisse o ponto de ebulição da mistura. Deixou-se a mistura em refluxo por uma hora. A seguir, a fuligem foi filtrada a vácuo e lavada com aproximadamente 1 L de água deionizada. Por fim, a fuligem foi seca em estufa a 100°C, por 24 horas.

Obtenção das curvas de ruptura para a fuligem: A coluna de adsorção mostrada na Figura 1 foi preenchida com a fuligem de acordo com o descrito na seção 2.2. Em cada experimento foi utilizada uma solução com concentração de aproximadamente 50 mg L⁻¹ de fenol.

Obtenção das curvas de ruptura para o efluente real: Após selecionada a melhor fuligem e a melhor condição experimental, o mesmo procedimento adotado para a adsorção do fenol foi realizado para efluente real. Porém, neste caso, a coluna foi preenchida com 0,2922 g de fuligem, resultando em uma altura de 82,5 mm. Na saída da coluna, foram coletados aproximadamente 2,0 mL de adsorbato em períodos de 4 minutos, durante uma hora, para depois ser analisado no espectrofotômetro UV-Visível na faixa de comprimento de onda de 190 e 900 nm. Mediu-se também a DQO.

DQO: Como o efluente real constitui-se de uma mistura complexa de muitos compostos orgânicos, a eficácia de adsorção da fuligem foi avaliada também em termos da

remoção da DQO, determinada através da técnica de oxidação de compostos orgânicos por dicromato. O método mede a concentração de matéria orgânica oxidada. A DQO foi realizada com uma diluição de 100 vezes do efluente em água destilada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Curvas de ruptura para a adsorção do fenol

As curvas de ruptura para a adsorção de fenol para diferentes temperaturas e tipos de tratamento são mostradas na Figura 2(a) e 2(b), respectivamente. Na Figura 2(a) é possível verificar que o tempo de ruptura (t_r), ou seja, o tempo em que se observa o aumento da concentração de fenol na saída da coluna, foi maior quando se trabalhou com temperaturas menores. Através da curva de ruptura foi possível calcular a quantidade de fenol adsorvido na coluna desde o início da operação até o tempo t_r . A quantidade de fenol adsorvido é mostrada na Tabela 1.

Figura 2 — Concentração normalizada de fenol em função do tempo: (a) para diferentes temperaturas usando fuligem com tratamento ácido e (b) para diferentes tratamentos (23°C).

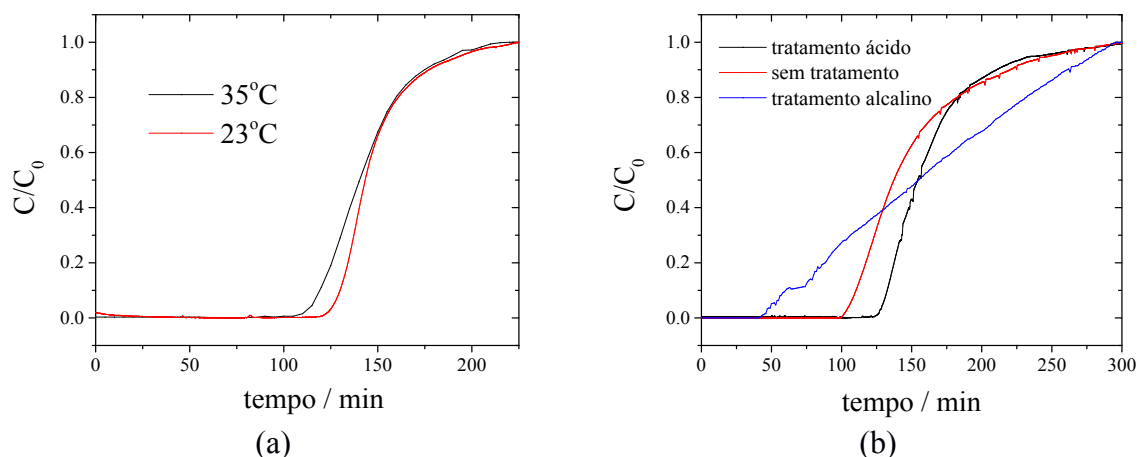


Tabela 1 – Quantidade de fenol adsorvido na coluna em função da temperatura.

Temperatura (°C)	t_r (min)	Volume de fenol tratado (mL)	Quantidade de fenol adsorvido (mg)
35	105	57,75	2,31
23	117	64,35	2,57

A quantidade de fenol adsorvido aumentou conforme se diminuiu a temperatura, indicando que o processo é exotérmico e que as moléculas adsorvidas possuem um alto grau vibracional e são, portanto, susceptíveis de dessorção da superfície em temperaturas maiores (Cooney, 1998). Assim, o aumento da temperatura causou uma diminuição da capacidade de adsorção, conforme a Figura 2(a). Diante deste resultado, todos os demais experimentos foram realizados à temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$).

Com a finalidade de verificar se um tratamento alcalino poderia provocar uma melhoria do processo de adsorção, comparou-se na da Figura 2(b) a adsorção usando a fuligem sem tratamento e com os tratamentos ácido e alcalino. Na Tabela 2 são mostrados os resultados de quantidade de fenol adsorvido em função do tipo de tratamento.

Tabela 2 – Quantidade de fenol adsorvido em função dos tipos de tratamento utilizados.

Tipo de tratamento	t_r (min)	Volume de fenol adsorvido (mL)	Quantidade de fenol adsorvido (mg)
Ácido (H_2SO_4)	123	67,65	2,71
Sem tratamento	99	54,45	2,18
Básico (NaOH)	40	22	0,88

A quantidade de fenol adsorvido na coluna dependeu do tipo de tratamento realizado na fuligem. No caso da fuligem sem tratamento, verificou-se que o seu desempenho para adsorção foi pior do que para a fuligem sem tratamento ácido, no entanto foi bastante superior ao resultado obtido com a fuligem submetida ao tratamento alcalino.

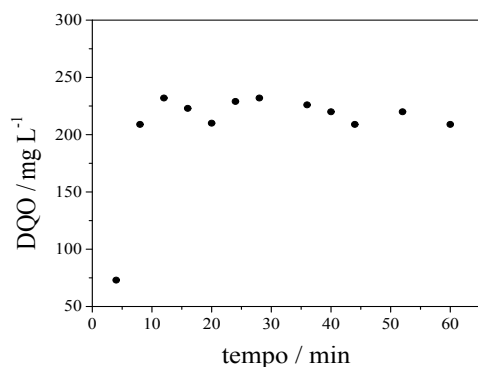
Nota-se na Figura 2 que a cinética de adsorção sofre influência da temperatura, mas mais intensamente do tipo de tratamento utilizado. O aumento da temperatura causa uma diminuição da cinética de adsorção. No caso do tipo de tratamento, não é possível notar uma diferença expressiva entre as cinéticas de adsorção entre as fuligens natural e aquela com tratamento ácido, no entanto, por outro lado, o tratamento básico leva a uma grande diminuição da cinética e a saturação da coluna só é atingida decorrido um grande tempo após atingido o tempo de ruptura.

3.2. Adsorção de compostos orgânicos de um efluente real

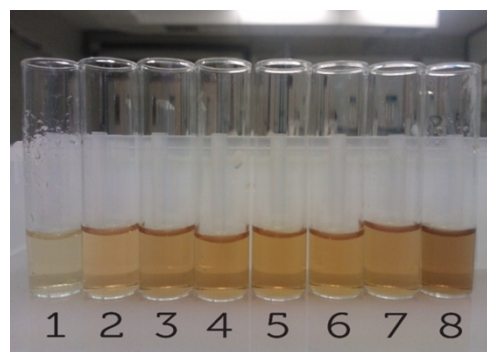
Com a finalidade de testar a eficácia da fuligem para o tratamento de um efluente real, foram feitos experimentos de adsorção usando o efluente real. Com base nos resultados anteriores, esse experimento foi realizado em temperatura ambiente ($23^\circ C$), utilizando a fuligem tratada com H_2SO_4 . Para comprovar e quantificar a eficácia da adsorção foram realizadas análises de DQO, cujos resultados são mostrados na Figura 3(a). Verifica-se que a coluna torna-se praticamente saturada depois de aproximadamente 5 min de experimento. Passados 10 min, a coluna já se encontrava praticamente saturada e não era possível observar uma remoção de DQO. A Figura 3(b) mostra uma fotografia das amostras na saída da coluna em diferentes intervalos de tempo, onde é possível confirmar visualmente que houve a adsorção dos compostos orgânicos do efluente.

Figura 3 — (a) DQO em função do tempo para a adsorção do efluente real (diluição de 100 vezes). (b) Fotografia do efluente real na saída da coluna para as amostras coletados nos

seguintes intervalos de tempo: 1) entre 0 e 4 min; 2) 4 e 8 min; 3) 8 e 12 min; 4) 28 e 32 min; 5) 44 e 48 min; 6) 52 e 56 min; 7) 60 e 64 min e 8) efluente original.



(a)



(b)

4. CONCLUSÕES

A fuligem gerada da queima do bagaço de cana-de-açúcar se mostrou muito eficaz na remoção de compostos orgânicos, conforme verificado nos experimentos de adsorção de fenol e de compostos orgânicos de um efluente real. Variáveis como a temperatura e o tipo de tratamento da fuligem exerceram influência sobre o processo de adsorção em coluna. Constatou-se que o processo de adsorção é exotérmico uma vez que o aumento da temperatura resultou em uma menor capacidade de adsorção. O tratamento ácido provocou um aumento da capacidade de adsorção quando comparado com a fuligem sem nenhum tratamento. Por outro lado, o tratamento básico da fuligem não é recomendado. O uso da fuligem para a adsorção de um efluente real mostrou que foi possível remover uma grande quantidade da carga orgânica do efluente, o que foi comprovado visualmente e por análise de DQO. Mesmo apresentando uma DQO muito alta, verificou-se que a coluna de adsorção com fuligem tem grande capacidade de adsorver os compostos orgânicos. O efluente coletado na saída da coluna após 4 minutos de adsorção mostrou que a fuligem foi capaz de remover aproximadamente 67% da DQO original.

5. REFERÊNCIAS

- COONEY D.O. *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, New York, 1998.
- GOLDEMBERG J., NIGRO F. E.B., COELHO S.T. *Bioenergia no estado de São Paulo: situação atual, perspectivas, barreiras e propostas*. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo, 2008.
- RIBEIRO H. *Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória*. Rev. Saúde Pública, 2008.
- TAVARES R. *Modelo de São Paulo em Etanol*. Secretaria de Agricultura, Secretaria de Energia, Secretaria do Meio Ambiente, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, 2013.