**UNIVERIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**
**CENTRO DE TECNOLOGIA**
**CURSO DE ENEGENHARIA DE PETRÓLEO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

# ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

**FLÁVIA DE MEDEIROS AQUINO**

**Orientadora:** Profa. Dra. Vanessa Cristina de Santanna
**Co-orientadora:** Profa. Dra. Renata Martins Braga

**NATAL / RN**
**JUNHO/ 2015**

**FLÁVIA DE MEDEIROS AQUINO**

# ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial na obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

**Orientadora:** Profa. Dra. Vanessa Cristina de Santanna
**Co-orientadora:** Profa. Dra. Renata Martins Braga

**NATAL / RN**
**JUNHO/ 2015**

FLÁVIA DE MEDEIROS AQUINO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO BIOMASSA RESIDUAL PARA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi avaliado e considerado adequado como requisito parcial na obtenção do título de Engenheiro de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Natal, 03 de Junho de 2015.

**BANCA EXAMINADORA**:

---

Profa. Dra. Vanessa Cristina Santanna
Orientadora-DPET/UFRN

---

Prof. Dra – Renata Martins Braga
Co-orientadora – Escola Agrícola de Jundiaí / UFRN

---

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte
DPET-UFRN

## DEDICATÓRIA

*À Deus,*
*por conceder forças para superar todas as dificuldades,*
*e me manter sempre no caminho da fé e perseverança.*

*Àquela que deu tudo para mim,*
*principalmente sabedoria e amor , minha mãe,*
*Suelly Medeiros.*

*E a todos que estiveram presentes*
*Nesta caminhada, que de*
*Alguma forma me ajudou a*
*Crescer como pessoa e profissional.*

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todas as pessoas que estiveram ao meu lado, me apoiando e incentivando para concluir o curso de engenharia, mesmo diante de dificuldades ao longo do percurso.

Aos professores Prof[a.] Renata Martins Braga, Prof. Júlio César de Freitas, Prof[a.] Dulce Araújo Melo e Prof. Marcus Antônio de Freitas Melo pela orientação, apoio, amizade e confiança depositada em mim desde o primeiro momento.

As amigas Ana Carla Costa Andrade e Jussyara Dalianne Martins Aires, por todas as horas de estudo, descanso, risos, choros e incentivos que compartilhei até os últimos momentos da conclusão do curso. Além dos queridos amigos que fiz, na graduação de engenharia de petróleo (Bruno, Charlon, James, Letícia, Pollyana, Roselaine, Tatiana, Talitha, Vanessa, Sheila).

A minha orientadora Vanessa Santanna, por ter acredito e depositado em mim confiança nessas etapas finais do curso.

Aos meus professores da graduação de engenharia de petróleo, Flávio Medeiros, Jennys Barillas, Lindemberg Duarte, Gustavo Lira, José Altamiro, Sérgio Silva, Marcos Rodrigues, Carla Wilza, German Callapino, onde contribuíram para a minha formação profissional.

Aos professores da UFRN e de outras instituições que ajudaram de alguma forma, Rubens Maribondo e Patrícia Pimentel (UFERSA).

Aos amigos que contribuíram de forma construtiva e que me acompanharam em vários momentos importantes, Marcus Barros (UFRN) e Karolina Bezerra.

Aos meus amigos do laboratório quando fazia ao mesmo tempo a graduação e o doutorado, que me ajudaram sempre e pude contar com o apoio: Lídia Gabriela, Alexandre, Auristela, Asenete, Danilo e Diego Brasil, Elânia, José Antônio, Larissa Melo, Rodrigo Melo, Rodrigo Santiago.

E a minha família (mãe, irmãos, tios e tias, primos e primas, namorado), por toda paciência e torcida para que eu concluísse o doutorado e a engenharia de petróleo simultaneamente.

## LISTA DE FIGURAS

**Figura 1** – Representação de um reservatório de petróleo**.....13**

**Figura 2 –** Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC **..... 18**

**Figura 3 –** Representação dos tipos de isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção **..... 19**

**Figura 4** – Procedimento adotados na metodologia experimental.....**25**

**Figura 5** - Fluxograma das técnicas de caracterização.....**26**

**Figura 6 –** Difratograma de raios X dos adsorventes CBCn e CBCc.**..... 29**

**Figura 7 –** Curvas de TG e DTA do adsorvente CBCn**. ..... 30**

**Figura 8 –** Curvas de TG e DTA do adsorvente CBCc. **..... 31**

**Figura 9 (a) –** Comparação entre a concentração de 0,2 ppm ou 200 ppb do adsorvente CBCn com a solução sintética de fenol (b1) e após adsorção (b2). **..... 31**

**Figura 9 (b) –** Comparação entre a concentração de 0,2 ppm ou 200 ppb do adsorvente CBCc com a solução sintética (b1) e após a adsorção (b2)**. ..... 32**

**Figura 10 –** Isoterma de adsorção de fenol sobre os adsorventes CBCn e CBCc **..... 33**

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1 -** Valores do fator de separação ($R_L$) de acordo com o tipo de isoterma. **..... 23**

**Tabela 2 -** Composição química dos adsorventes por fluorescência de Raios X**. ..... 27**

**Tabela 3 -** Propriedades texturais do CBCn e CBCc**. ..... 28**

**Tabela 4 -** Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich..... **33**

## RESUMO

Na produção de resíduos e efluentes de petróleo e gás, normalmente é acompanhada de água, que é denominada a água produzida. Este efluente contém uma composição complexa e alta toxicidade, exige cuidados especiais para o armazenamento e descarte. O impacto ambiental provocado pela descarga de água produzida é medida pela toxicidade dos seus componentes. O adsorvente proposto neste trabalho é a cinza de bagaço de cana-de-açúcar (natural e tratado termicamente), resíduo gerado em grandes quantidades pela indústria sucroalcooleira após o processo de queima do bagaço para a geração de energia. Esse adsorvente foi utilizado para remoção de fenol, um dos compostos mais tóxicos encontrados nas águas produzidas, a fim de avaliar a sua capacidade adsortiva de fenol para utilização em águas produzidas na indústria do petróleo. Esta classe de compostos requer processos especiais de tratamento com o objetivo de normalizar as concentrações deste poluente aos níveis aceitáveis pela regulamentação ambiental vigente (CONAMA) para a eliminação no ambiente. O adsorvente foi caracterizado através das análises de FRX, DRX, TGA / DTA e a quantificação do fenol foi realizada através de CG / FID / SPME. O estudo da capacidade de adsorção de CBC (cinza de cana-de-açúcar) foi determinado por isotérmicas de adsorção utilizando o método de banho finito, com base no balanço de massa do adsorvato. A massa dos adsorventes do bagaço da cana de açúcar natural (CBCn) e o bagaço da cana de açúcar calcinado a 600 °C (CBCc) foram de aproximadamente 0,5 g, sendo estes colocados em contato constante com volumes de 100 ml de soluções sintéticas de fenol de concentrações, que variam de 10 a 80 ppm – simulando a concentração de fenol encontradas em águas produzidas, em uma incubadora de bancada rotação. Os resultados mostraram uma maior eficiência para o CBC natural, que foi capaz de adsorver concentrações de fenol até 5 mg / g em soluções com 55 ppm.



Palavras-chave: Água produzida, fenol, adsorvente, cinza da cana-de-açúcar.

## ABSTRACT

In the production of residues and effluents from oil and gas, it is usually accompanied by water, which is called produced water. This effluent contains a complex composition and high toxicity, requires special precautions for the storage and disposal. The environmental impact caused by produced water discharge is measured by the toxicity of its components. The adsorbent proposed in this paper is the ashes of sugarcane bagasse (natural and heat treated), waste generated in large quantities by sugar alcohol industry after the bagasse process for power generation. This sorbent was used to remove phenol, one of the most toxic compounds found in the produced water. This class of compounds requires special handling procedures in order to normalize the pollutants concentrations to acceptable levels by current environmental regulations (CONAMA) for the elimination in environment. The material was characterized through the analysis of XRF, XRD, TGA / DTA and the quantification of the phenol was performed by GC / FID / SPME. The study CBC adsorption capacity (sugarcane ashes) was determined by adsorption isotherms using the finite bath method, based on the adsorbate mass balance. Adsorbents weight of natural bagasse surgarcane (CBCn) and the bagasse from sugar cane calcined at 600 °C (CBCc) were, nearly, 0.5 g, being placed in constant contact with 100 ml volumes of solutions of different concentrations, ranging from 10 to 80 ppm - in an incubator rotation counter. The results showed a higher efficiency for the natural CBC, which was able to adsorb phenol concentration to 5 mg / g solution of 55 ppm.



**Keywords**: Produced water, phenol, adsorbent, ash sugarcane.

**SUMÁRIO**

**1 INTRODUÇÃO** ..... **13**
**2. OBJETIVOS** ..... **14**
**2.1** Objetivo Geral ..... **14**
**2.2** Objetivos Específicos ..... **14**
**3 REVISÃO DA LITERATURA** ..... **15**
**3.1** Água Produzida ..... **15**
**3.2** Legislação Específica para Águas de Produção ..... **16**
**3.3** Adsorção ..... **17**
**3.3.1** Tipos de Adsorção ..... **18**
**3.3.1.1** Adsorção Física ..... **18**
**3.3.1.2** Adsorção Química ..... **18**
**3.3.2** Classificação das Isotermas deAdsorção ..... **19**
**3.3.3** Modelos de Adsorção ..... **21**
**3.3.3.1** Isotermas de Langmuir ..... **22**
**3.3.3.2** Isotermas de Freundlich ..... **24**
**3.3.4** Materiais Adsorventes ..... **25**
**4. METODOLOGIA** ..... **26**
**4.1** Tratamento do adsorvente (resíduo da biomassa da cana-de-açúcar) ..... **26**
**4.2** Caracterização do adsorvente ..... **26**
**4.3** Ensaios de adsorção em soluções sintéticas de fenol ..... **27**
**4.4** Quantificação de fenol ..... **27**
**5. RESULTADOS** ..... **28**
**5.1** Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (Edx) ..... **28**
**5.2** *Difração de Raios X* ..... **28**
**5.3** Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) ..... **29**
**5.4** Análises Térmicas ..... **30**
**5.5** Ensaios de Adsorção em Soluções Sintéticas de Fenol e Quantificação de Fenol ..... **31**
**6.CONCLUSÕES** ..... **36**
**RECOMENDAÇÕES** ..... **37**
**REFERÊNCIAS** ..... **38**

**CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

A água produzida é um efluente de alta toxicidade, gerado pela indústria do petróleo, que necessita de cuidados especiais para o seu descarte. Apresenta composição complexa e as concentrações dos seus contaminantes variam de acordo com o campo produtor. Sendo, geralmente, constituída por diversos hidrocarbonetos aromáticos, metais, produtos químicos empregados no processo de perfuração/produção, minerais dissolvidos, entre outros contaminantes. Estudos de avaliação da toxicidade aguda e crônica desse efluente têm evidenciado que os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis alquilados são os compostos que mais influenciam na toxicidade (Roe, 1999; E&P Forum, 1994; OGP, 2005).

Os compostos fenólicos são elementos tóxicos frequentemente encontrados nas águas produzidas da região do Rio Grande do Norte e Ceará, dentre esses compostos o fenol se encontra em maior concentração. Ele é produzido naturalmente pela decomposição de matéria orgânica, por isso encontra-se presente no óleo, na água e até em produtos refinados de petróleo. O fenol é um elemento químico perigoso sendo facilmente absorvido pela inalação e pelas rotas dermal e oral. Causa efeitos potenciais pois possuem a habilidade de penetrar rapidamente na pele, provocando severas lesões que podem ser fatais. Devido a sua alta toxicidade sua concentração em efluentes de descarte de águas residuais é regulamentada por orgãos ambientais. O CONAMA 357 (Conselho Nacional de Meio Ambiente) permite o descarte de até 0,5 mg/ L de fenóis totais em efluentes de fontes poluidoras. Tendo em vista a variedade e alta concentração de fenóis encontrados nas águas produzidas, é necessário o desenvolvimento de novas técnicas de tratamentos de águas que normalize as concentrações dos seus contaminantes para que possa ser descartada ou até mesmo reaproveitada.

A adsorção é uma operação unitária que tem se mostrado eficiente no tratamento de águas para eliminação de contaminantes. Inúmeros adsorventes são estudados para remover fenóis, muitos dos quais são argilominerais naturais, carvões vegetais, xisto retortado, entre outros resíduos industriais. Estes adsorventes são eficientes para remoção de baixas concentrações desses compostos, podendo seu poder de adsorção aumentado com algum tipo de ativação ou funcionalização. E ainda, o tratamento de efluentes contendo compostos fenólicos pode ser realizado através de diversos métodos, tais como degradação microbiana, adsorção (por zeólitas, por polímeros), oxidação química, dentre outros (DURSUN, A. Y, 2005; CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P., 2014).

## 2- OBJETIVOS

## 2.1- OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo estudar a capacidade adsortiva do co-produto gerado na indústria sucroalcooleira, cinza de bagaço de cana-de-açúcar (natural e tratado termicamente), para aplicação na remoção de fenol em soluções sintéticas, a fim de ser aplicado em diversos efluentes líquidos, como a água produzida em poços petrolíferos.

## 2.2- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

i) A caracterização da cinza de bagaço de cana-de-açúcar (natural e tratado termicamente);
ii) Ensaios de adsorção utilizando soluções sintéticas de fenol;
iii) Aplicação dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para os dados experimentais de isoterma de adsorção de fenol.

# 3 REVISÃO DA LITERATURA

## 3.1 ÁGUA PRODUZIDA

Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais tem-se a água produzida que consiste de água de formação (água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo) e água de injeção (água injetada no reservatório para aumento da produção).

Plataformas de gás tendem a produzir menor volume de água produzida, porém com relativamente altas concentrações de contaminantes orgânicos. Plataformas de óleo, ao contrário, geralmente produzem altos volumes de água produzida. Estes volumes de água produzida aumentam com o tempo, e podem, para campos maduros, chegar a mais de 10 vezes o volume de óleo produzido (OGP, 2005). Um reservatório de hidrocarbonetos destaca-se as zonas de contato entre gás, óleo e água. Estas águas podem conter óleo disperso, compostos orgânicos e inorgânicos e ainda, traços de substâncias químicas tais como surfactantes, floculantes, inibidores de corrosão que são utilizados nos processos de produção (OGP, 2005).

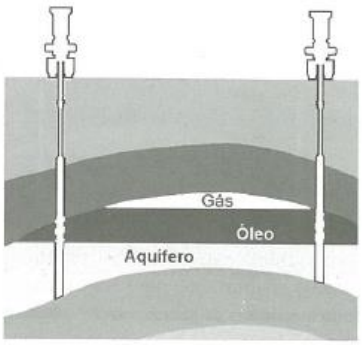


**Figura 1** – Representação de um reservatório de petróleo (THOMAS, J. E p. 193, 2004).

A composição química da água produzida é fortemente dependente do campo gerador do óleo, e a literatura indica que não há qualquer correlação entre o teor de óleo e graxas, que hoje é o parâmetro ambiental regulador, e o teor de compostos aromáticos em água produzida. Estudos de avaliação da toxicidade aguda e crônica da água produzida têm evidenciado que os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis alquilados são os compostos que mais influenciam na toxicidade (OGP, 2005, E&P FORUM, 1994, Roe Utvik, 1999). Como mencionado acima, a água produzida esteve em contato

com as formações geológicas por milhões de anos, portanto, sua composição é largamente dependente do campo produtor, e apresenta como principais classes de compostos orgânicos os hidrocarbonetos voláteis (BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), fenóis, e ácidos carboxílicos.

Os fenóis reportados podem ser alquilados contendo radicais de 1 a 7 átomos de carbono e os ácidos orgânicos são constituídos principalmente pelos que contém de 1 a 6 átomos de carbono. Dentre os metais a composição varia, mas frequentemente bário e ferro são os elementos majoritários (OGP, 2005; E&P FORUM, 1994; Roe Utvik, 1999). A água produzida contém os mesmos sais e metais que a água do mar, embora em razões e concentrações diferentes. Essas razões refletem a idade da formação geológica (OGP, 2005; Collins, 1975). Os compostos inorgânicos mais abundantes são os íons cloreto, sódio, cálcio e magnésio, amônia e sulfeto.

## 3.2 LEGISLAÇÃO ESPECÍFICA PARA ÁGUAS DE PRODUÇÃO

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Os contaminantes presentes nesses efluentes podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Acredita-se que os efeitos mais nocivos são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte dessas águas.

Diversos países estabeleceram um limite máximo para o teor de óleo da água produzida. Nos Estados Unidos, a Environmental Protection Agency (EPA) regulamenta que a descarga de água de produção em mar aberto deve conter uma concentração de óleos e graxas menor que 29 mg/L (média mensal) e 42 mg/L (máxima diária).

No Brasil, segundo a Resolução Conama n.º 430/2011 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento e estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, o padrão de lançamento é de até 20 mg/L de óleos e graxas. Em seu art. 43, parágrafo 4.º, informa que o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural será objeto de resolução específica.

Criada em 2007, essa resolução específica para águas de produção, de n.º 393, em seu Art. 1.º, dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção

em plataformas off-shore de petróleo e gás natural, definindo o padrão de descarte de óleos e graxas, parâmetros de monitoramento e outras providências. O descarte de água produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Em seu Art. 3.º, dispõe que as águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, enquanto não houver enquadramento específico, serão consideradas Águas Salinas de Classe 1, conforme definição constante da Resolução Conama n.º 393/2007. O Art. 9.º proíbe o descarte de água produzida em um raio inferior a 10 quilômetros de unidades de conservação e a 5 quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis. Pelo Art. 10, as empresas operadoras de plataformas devem realizar monitoramento semestral da água produzida a ser descartada, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

I – compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;

II – radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;

III – compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), por meio de perfil cromatográfico;

IV – toxicidade crônica da água produzida determinada pelo método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e

V – parâmetros complementares: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total (BRASIL, 2005).

## 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para superfície de uma fase sólida. Embora alguns problemas associados com a adsorção tenham sido conhecidos em tempos antigos, às primeiras observações quantitativas foram executadas por Scheele em 1773 e Fontana em 1777, que relatou alguns experimentos de remoção de gases por carvão ativado e argila (DABROWSKI, A., 2001). O termo adsorção foi inicialmente introduzido por Kayser em 1881 para designar o fenômeno de condensação de gases em superfície e diferenciá-lo do fenômeno de absorção, o qual é atribuído ao processo de difusão de espécies químicas dentro de uma fase sólida (SCHWEITZER, P.A., 1979).

A adsorção é atualmente definida como um fenômeno de superfície no qual uma concentração finita de moléculas de um fluido, por afinidade, aderem a uma superfície devido a um não balanceamento das forças [GREGG AND SING., 1982]. Os principais elementos da adsorção são o fluido (adsortivo), a superfície na qual o fenômeno ocorre (adsorvente) e os componentes retidos pela superfície (adsorbato). O termo sorção junto com os termos sorbente e sorbato e sortivo, é também usado para denotar ambos adsorção e absorção, quando ambos ocorrem simultaneamente ou não podem ser distinguidos. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica [DABROWSKI, A., 2001].

Dependendo da natureza das forças de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (DABROWSKI, A., 2001; GREGG AND SING, 1982; CASTELLAN, G. W.). Estas duas categorias podem também ser divididas em processos de adsorção intermediários (ORTIZ, N., 2000).

### 3.3.1 TIPOS DE ADSORÇÃO

#### 3.3.1.1 ADSORÇÃO FÍSICA

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos envolvendo, principalmente, interações de van der Waals e eletrostáticas; compreendendo as interações de polarização, tipo dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica, tais como zeólitas (RUTHVEN, D. M., 1986). Esse processo de interação poderá se estender a outras moléculas mais afastadas da superfície, formando uma multicamada semelhante a uma película de líquido sobre a superfície do sólido. A energia liberada quando uma espécie é fisissorvida é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação de moléculas (1 a 5 kJ $mol^{-1}$) (CHOI, S.; CALMANO, W.; FORSTNER, U., 1994). A pequena variação da entalpia é insuficiente para resultar em uma quebra de ligação, portanto uma espécie fisissorvida preserva sua identidade, sendo assim, esse tipo de adsorção tem caráter não

específico. Essa propriedade indica que o mesmo fenômeno pode ser observado para diferentes adsorbatos, sendo necessário que apresente apenas dipolo induzido (RUTHVEN, D. M., 1986). A adsorção física é do tipo não localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do adsorvente.

### 3.3.1.2 ADSORÇÃO QUÍMICA

Na adsorção química (quimissorção), pode haver a formação de ligações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. O processo de adsorção ocorre, então, por rearranjo de forças e é limitado à cobertura de uma monocamada (FIGUEIREDO, J. L. E RIBEIRO, F. R., 1987; LOWELL, S. AND SHIELDS, J. E., 1998]). Este comportamento é característico de adsorção localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas em posições específicas na superfície do sólido. Além disso, a quimissorção é usualmente associada com uma apreciável energia de adsorção (calor de adsorção e energia livre de Gibbs maior que 20 kJ $mol^{-1}$) e pode ser um processo relativamente lento (CHOI, S.; CALMANO, W.; FORSTNER, U., 1994; , LAIDER, K. J., 1987).

Uma consequência importante do conceito de quimissorção é que após a superfície estar coberta com uma monocamada de moléculas adsorvidas, ela torna-se saturada. Superposição de outras camadas pode ocorrer sobre a camada presente, e essa superposição é característica do fenômeno de fisissorção.

## 3.3.2 CLASSIFICAÇÃO DAS SOTERMAS DE ADSORÇÃO

A determinação de isotermas de adsorção é a base para caracterização das propriedades superficiais dos materiais. Parâmetros como: área específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros são normalmente determinados a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção física de um vapor. A isoterma de adsorção sobre um adsorvente é a função que relaciona, sob temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com a sua pressão ou concentração na fase gasosa. Segundo a classificação da IUPAC, a maioria dos sólidos corresponde a um dos seis tipos de isotermas de adsorção existentes, como mostra a Figura 2.

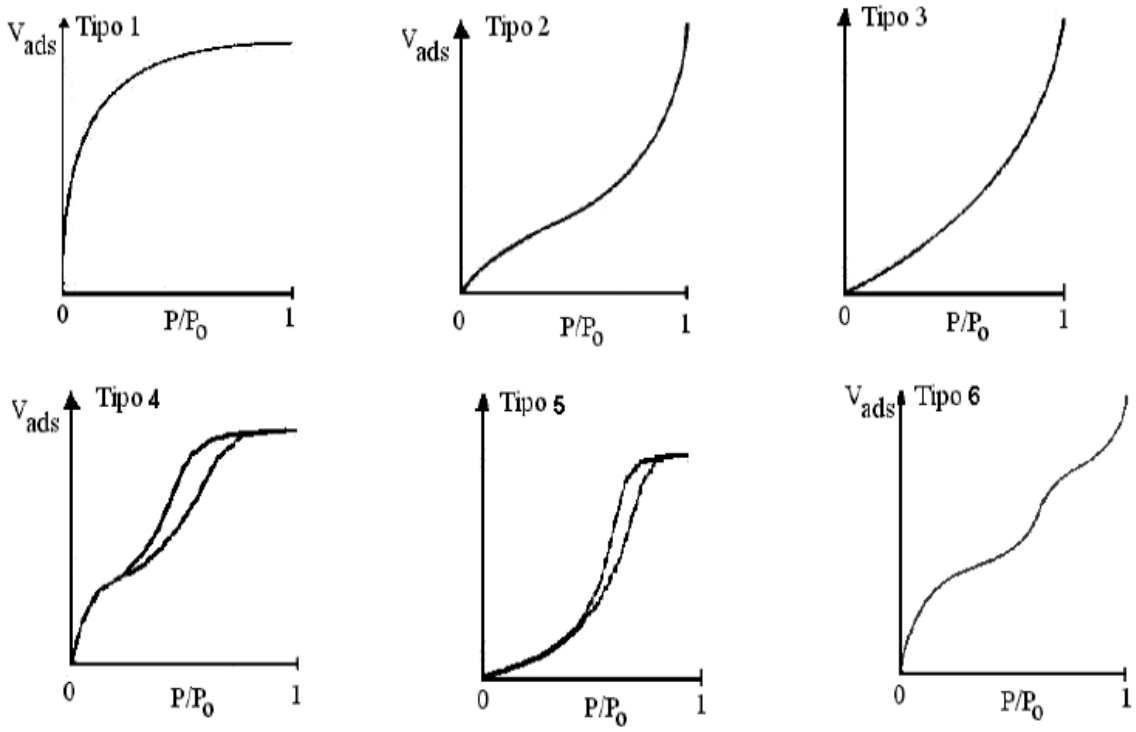


**Figura 2** - Classificação das isotermas de adsorção de acordo com a classificação da IUPAC.

As isotermas do tipo I, características de adsorventes microporosos, são as mais comumente encontradas. Neste modelo ocorre a formação de uma monocamada homogênea sobre a superfície sólida, sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas vizinhas.

As isotermas do tipo II são típicas de adsorventes macroporosos ou não porosos. A região até o ponto de inflexão ou "joelho" indica que a monocamada está completa e a partir deste ponto, inicia-se a adsorção em multicamadas.

As isotermas do tipo III são bastante raras e evidenciam interações adsorbato-adsorbato forte, quando comparadas às interações adsorbato-adsorbente. Isotermas deste tipo são típicas de adsorventes que possuem uma grande variação no tamanho dos poros.

As isotermas dos tipos IV e V são caracterizadas pelo fenômeno da histerese, ou seja, as curvas de adsorção são diferentes das curvas de dessorção, não havendo assim uma reversibilidade. Este fenômeno é associado à condensação capilar e geralmente ocorre em estruturas mesoporosas. Além disso, no tipo IV, a parte inicial da isoterma

caracteriza a adsorção em mono e multicamadas, havendo para altas pressões relativas um ponto de saturação. Isotermas do tipo V, similar ao tipo III, resultam de uma pequena interação entre o adsorvente e o adsorbato.

Recentemente, um tipo raro de isoterma foi encontrado. Estas isotermas tipo VI sugerem a formação de multicamadas, onde cada degrau representa uma camada e são observadas em adsorventes com superfície não porosa (AZEVEDO, D. C. S., 1993).

As formas analíticas das isotermas de adsorção são complexas devido à heterogeneidade estrutural e energética da superfície sólida, as quais são características de um grande número de adsorventes usados na prática. Algumas formas das isotermas estão representadas na Figura 3 (CATUNDA PINTO, C. H, 1994). A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. As isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorbato no sólido.

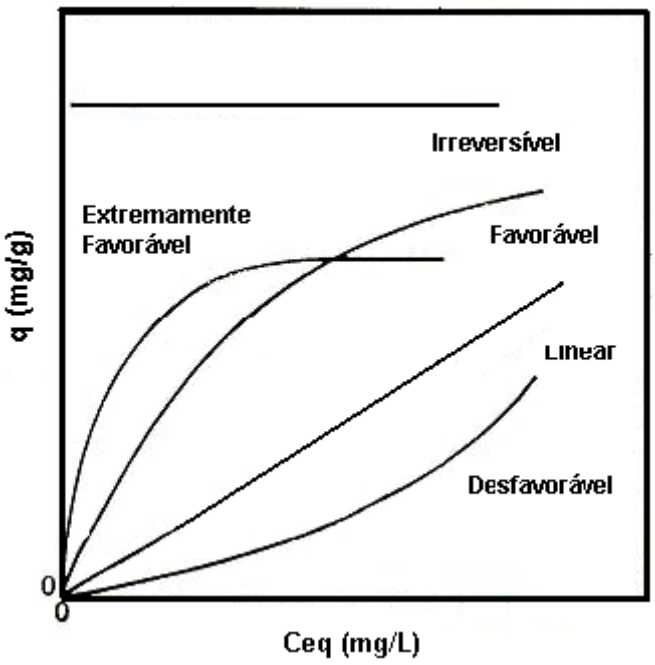


**Figura 3 –** Representação dos tipos de isotermas de acordo com a espontaneidade da adsorção (Hall et al., 1996).

### 3.3.3 - MODELOS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorbato. Cada modelo de isoterma parte de diferente pressuposto que, nem sempre, se adequa a uma determinada situação. Dessa forma, é importante conhecer acerca da construção de diferentes modelos de isotermas e de suas limitações [ARAÚJO, W. S, 1998].

Diversos modelos de isotermas têm sido propostos para representar a adsorção de um único componente numa superfície adsorvente. Tais como os de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (1938), Langmuir (1918), Dubini-Polany (1932), Freundlich (1909) Fowler e Guggenheim (1939), Temky (1942), Gedds (1909), Kats (1913), entre outros (CATUNDA PINTO, C. H., 2001). Dentre eles, segue um breve resumo do modelo de Langmuir e o de Freundlich, uma vez que são **os** mais utilizados nos estudos de adsorção em sistemas líquido-sólido e foram aplicadas neste trabalho.

#### 3.3.3.1 ISOTERMA DE LANGMUIR

Dentre os modelos de adsorção, o mais simples é o modelo de Langmuir (1916), cuja isoterma se aplica a sistemas onde as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem uma combinação química (isoterma tipo I). A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo altamente idealizado nas quais são feitas as seguintes hipóteses (DABROWSKI, A., 2001; RUTHVEN, D. M., 1984):

- As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície que são chamados “sítios de adsorção”.
- Cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida (adsorção em monocamada).
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, ou seja, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético.
- A adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas com sítios disponíveis.

A equação de Langmuir descreve relativamente bem a adsorção física ou química sobre superfícies sólidas com um tipo de sítio ativo de adsorção [DABROWSKI, A., 2001; RUTHVEN, D. M., 1984]. Esta forma de isoterma é a mais frequentemente utilizada e é representada pela equação abaixo:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (1)$$

Onde $q_e$ corresponde à massa do soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio; $C_e$, a concentração de equilíbrio do adsorbato; $K_L$ é a constante de equilíbrio relacionada com a energia de ligação adsorbato-adsorvente, e $q_m$ é constante que representa a quantidade máxima de adsorbato que pode ser adsorvida. As constantes $K_L$ e $q_m$ podem ser calculadas dos dados de adsorção pela conversão da equação 1 na sua forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad (2)$$

Segundo Hall e colaboradores (HALL, K. R. et al, 1996), a forma da isoterma de Langmuir pode ser expressa em termos de uma constante adimensional chamada de parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, $R_L$, cuja magnitude pode ser usada para predizer se o sistema de adsorção é ou não favorável, conforme mostra a Tabela 1. O valor de $R_L$ é calculado pela seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \qquad (3)$$

**Tabela 1** – Valores do fator de separação ($R_L$) de acordo com o tipo de isoterma [WAN NGHAH, W. S.; LIANG, K. H, 1999; LIN, S.-H.; JUANG, R.S., 2002].

| $R_L$ | Tipo de isoterma |
|---|---|
| > 1 | Não favorável |
| = 1 | Linear |
| $0 < R_L < 1$ | Favorável |
| = 0 | Irreversível |

Observa-se que o modelo de Langmuir é bastante teórico no que diz respeito à adsorção e apresenta alguns desvios, principalmente no que diz respeito à heterogeneidade da superfície. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de sítios ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. A adsorção também pode ocorrer apenas em sítios puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Em outros casos, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente formada por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia das bordas, ocasionando, portanto, diferentes calores e capacidades de adsorção. Apesar de todas estas limitações, a isoterma de Langmuir tem sido aplicada satisfatoriamente em muitos estudos de adsorção incluindo adsorbatos orgânicos [BARROW, G. M., 1983; AKSU, Z., 2002) e inorgânicos (MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.).

### 3.3.3.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Dentre os modelos utilizados para descrever adsorção, a equação de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução (ARAÚJO, W.S., 2000). Este modelo não considera a equivalência energética dos sítios de adsorção admitindo que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e pode assim ser representado:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

A forma linear da equação pode ser escrita como:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Onde $q_e$ e $C_e$ têm o mesmo significado daqueles já definido para a isoterma de Langmuir, $K_F$ e n são respectivamente, constantes empíricas indicadoras da capacidade e intensidade da energia de adsorção (POLLARDS, S. J. T., SOLLARS, C. J., PERRY, R., 1991). Construindo o gráfico log $q_e$ versus log $C_e$, pode-se determinar os valores de n e $K_F$. O valor de n é sempre maior que 1 e quando se encontra no intervalo entre 2 e 10 é um indicativo da natureza favorável da adsorção (NAMASIVAN, C.; RANGANETHAN, K, 1995).

### 3.3.4 MATERIAIS ADSORVENTES

A agroindústria é um dos setores de crescente desenvolvimento no Brasil, estando em destaque à indústria sucroalcooleira como um dos setores que mais cresce em área de plantio e produção, contribuído para o fortalecimento do agronegócio, desenvolvimento econômico e social do país. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2008), na safra de 2007 a produção da biomassa da cana-de-açúcar chegou a aproximadamente 515 milhões de toneladas. Já na safra de 2013/14, na área cultivada com cana-de-açúcar que foi colhida e destinada à atividade sucroalcooleira foi estimada em 8.799.150 mil hectares, com produtividade média de 74.100 de toneladas por hectare de cana-de-açúcar, destacando-se o estado de São Paulo como o maior produtor - com 51,31% (4.515.360 hectares) (CONAB). De toda biomassa produzida, cerca de 27 bilhões de litros de etanol são produzidos por ano nas usinas do país (VASCONCELOS, Y., 2010; FERREIRA, P. P. L, 2014).

O bagaço de cana-de-açúcar é usado para cogeração de energia em substituição ao óleo combustível e outros energéticos dentro do processo de fabricação do açúcar e etanol. No entanto, o processo produtivo da indústria de cana-de-açúcar gera o equivale à cerca de 0,5 % em peso de cinzas em relação à massa inicial do bagaço. No Brasil são produzidas nas usinas de açúcar e álcool cerca de 1.200.000 toneladas/ano de cinza do

bagaço da cana-de-açúcar, porém esse coproduto possui uma utilização incerta para a indústria da cana-de-açúcar (GURGEL, 2012).

Muitos trabalhos têm sido dedicados a estabelecer procedimentos ou alternativas destinadas a resolver o problema. A maioria desses estudos tem sido focada na utilização de adsorventes, que é uma alternativa mais viável. Os adsorventes de origem natural e que não necessitam de pré-tratamento são os mais estudados. (AUGUSTO, A.C., RODRÍGUEZ, F.G., AVILA, P. 2000) Como exemplo deste tipo de material tem-se a cinza de bagaço de materiais lignocelulósicos.

## 4. METODOLOGIA

Para as análises estudadas, foram realizados procedimentos abaixo, como mostra a Figura 4.

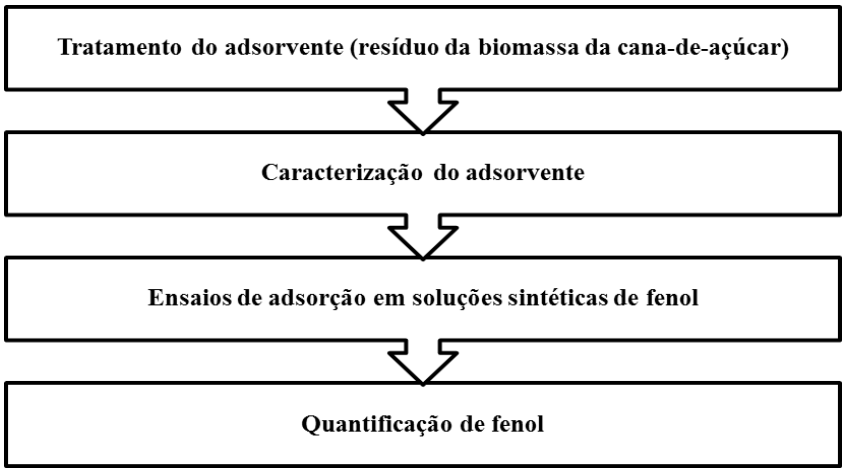


**Figura 4** – Procedimento adotados na metodologia experimental.

### 4. 1 - Tratamento do adsorvente (resíduo da biomassa da cana-de-açúcar)

A cinza do bagaço da cana-de-açúcar foi coletada na Usina Estivas do Grupo Louis Dreyfus, localizada no município de Goianinha – RN e fornecidas ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam/UFRN). A amostra foi fornecida sem nenhum tratamento prévio.

Inicialmente, o adsorvente utilizado foi lavado com água desionizada para remoção de impurezas e seco em estufa à 100 °C por 24 horas. O material passou por uma seleção granulométrica com malha < 250 *mesh*. Parte do material foi submetido a aquecimento com temperatura controlada em um forno tipo mufla EDG 3000, a fim de verificar uma redução nas concentrações de óxidos presentes na amostra. Este foi aquecido a uma taxa de 10 ºC por minuto até atingir 600 ºC, permanecendo a esta temperatura por 120 minutos. O material tratado termicamente foi denominado CBCc.

### 4.2 Caracterização do adsorvente

A determinação da composição química é uma das características fundamentais de um material para sua posterior aplicação e as técnicas para determinação de seus componentes são fundamentais para a obtenção de resultados satisfatórios. Assim

sendo, os adsorventes foram caracterizados e analisados através Difração de Raios X, Análise Termogravimétrica, método Brunauer-Emmett-Teller e por Fluorescência de Raios X ( Figura 5).

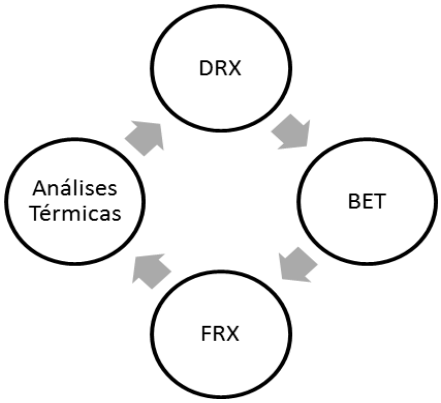


**Figura 5** - Fluxograma das técnicas de caracterização.

A análise química do adsorvente em estudo foi realizada através de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu, modelo EDX-820.

Na análise térmica foi utilizada uma balança termogravimétrica (Shimadzu 60H), com massa de amostra de aproximadamente 5 mg. A faixa de temperatura foi de 25 ºC até 1000 °C com vazão máxima do gás de arraste ($N_2$) de 100 mL. $min^{-1}$ e razão de aquecimento programável de 10 °C.$min^{-1}$.

A difração de raios X dos pós adsorventes foi conduzida em um equipamento da Shimadzu XRD-7000, utilizando a radiação CuKα (λ = 1,5406 Å) obtida por 30 kV em corrente de filamento de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5 a 80° com velocidade de 2°.$min^{-1}$ com passo de 0,02 graus.

A área superficial específica foi obtida através da adsorção física de $N_2$ no adsorvente utilizado, realizada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) em um equipamento da QUANTACHROME NOVA 2000. A massa da amostra utilizada foi de 0,15 g e o nitrogênio foi o adsorbato utilizado. O diâmetro e o volume de poros foram obtidos pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH). As amostras foram degaseificadas por 3 horas a 300 °C para remoção de qualquer material fisissorvido na sua superfície e interior dos poros.

### 4.3 Ensaios de adsorção em soluções sintéticas de fenol

O estudo da capacidade adsortiva foi realizado através de isotermas de adsorção, pelo método de banho finito baseado no balanço de massa do adsorbato. Massas conhecidas, de aproximadamente 0,5 g, dos adsorventes (CBCn e CBCc ) foram colocadas em contato com volumes constantes de 100 mL de soluções sintéticas de fenol de concentrações, que variam de 10 a 80 ppm – simulando a concentração de fenol encontradas em águas produzidas - em uma incubadora de bancada com rotação. Os resultados das concentrações remanescentes foram obtidos através da análise por CG/FID/SPME, onde, por balanço de massa, se obteve a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente.

### 4.4 Quantificação de fenol

Para quantificação do teor de fenol na água produzida utilizou-se o método EPA-8270 adaptado. Para extração do fenol da água foi realizada a técnica de micro extração por fase sólida (SPME), em que uma fibra revestida com polidimetilsiloxano (PDMS) é utilizada para a extração dos fenóis em meio aquoso. Realizada a extração, a fibra é retirada da amostra e inserida no injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente dessorvidos sob o fluxo do gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica.

O sistema cromatográfico utilizado para quantificação da concentração de fenol foi composto por um cromatógrafo a gás CP-3800 da VARIAN, detector por ionização de chama (FID), sistema de injeção manual, sendo o $N_2$ utilizado como gás de arraste. Para extração do fenol da fase líquida foram utilizados alguns agentes derivatizantes como o NaCl, $K_2CO_3$ e anidrido acético que facilitaram a aderência do fenol à fibra de SPME que foi posteriormente introduzida no injetor do cromatógrafo.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A composição química dos adsorventes CBCn e CBCc, utilizados para remoção de fenol pode ser observada na Tabela 2. O $SiO_2$ é o composto predominante da cinza, com 53,73 e 80,67 % da massa de amostra para as amostras CBCn e CBCc, respectivamente. Os óxidos $K_2O$, MgO, $P_2O_5$ e CaO representam cerca de 27,7 % da cinza para a CBCn e 10,23 % da cinza para CBCc, havendo uma redução significativa nas concentrações de óxidos quando o material foi submetido ao tratamento térmico. Impurezas também são encontradas na forma de MnO, $Al_2O_3$ e $Fe_2O_3$, com teores inferiores a 2,3% para o material CBCn e teores inferiores a 1,51 para o CBCc. Cabe ressaltar que a composição química da cinza do bagaço pode variar em função do tipo de cana-de-açúcar cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais, tais como clima, solo e água (CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. de M. R, 2009).

O EDX é uma análise semi-quantitativa, logo a diminuição do teor dos óxidos $K_2O$, MgO, CaO entre outros implica no aumento do percentual dos demais óxidos.

**Tabela 2**. Composição química dos adsorventes por fluorescência de raios X.

| Adsorvente | **$SiO_2$** | **$K_2O$** | **$SO_3$** | **MgO** | **CaO** | **$P_2O_5$** | **$Fe_2O_3$** | **$Al_2O_3$** | **$TiO_2$** | **MnO** | Outros |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **CBCn** | 53,73 | 18,38 | 7,96 | 4,06 | 7,60 | 5,26 | 2,13 | nd | 0,62 | 0,17 | 0,65 |
| **CBCc** | 80,67 | 2,66 | 2,78 | 2,95 | 2,27 | 2,35 | 1,46 | 4,39 | nd | 0,05 | 0,47 |

## 4.2 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados de difração de raios X na Figura 6 comprovam a presença de sílica ($SiO_2$), como um dos principais constituintes inorgânicos dos adsorventes. Os difratogramas foram obtidos com varredura angular de 5 a 80° e as fases cristalinas foram identificadas através da comparação com as cartas no banco de dados do ICDD, do programa X'Pert High Plus. As amostras CBCn e CBCc, foram caracterizadas pela presença da mesma fase, ($SiO_2$) com a carta referência de n° 78-1258. Na amostra calcinada verificam-se picos mais intensos, que significa uma melhor definição da fase

$SiO_2$ (quartzo) quando comparada a intensidade do pico principal em 26,61°, isso se deve ao fato da remoção de impurezas, ou seja, elementos que não estão fazendo parte da fase cristalina.

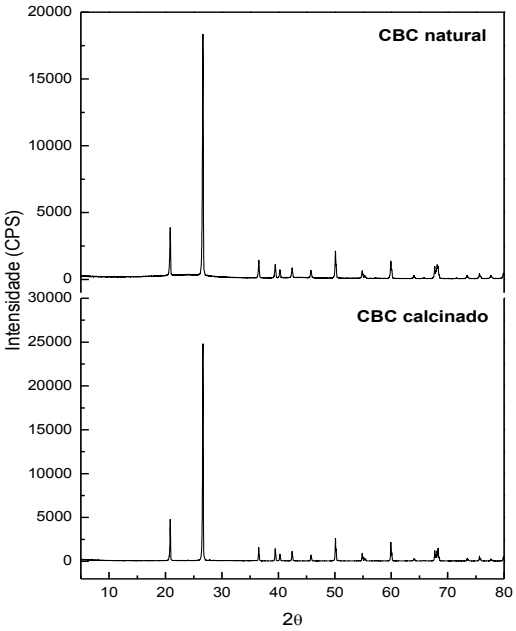


**Figura 6 -** Difratograma de raios X dos adsorventes CBCn e CBCc.

### 4.3 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Os resultados de adsorção de $N_2$ pelo método BET apresentados na Tabela 3 comprovam relevantes diferenças texturais para os dois adsorventes. A cinza do bagaço da cana-de-açúcar natural (CBCn) apresentou um valor de área específica de 175,20 $m_2$/g, enquanto que o CBCc apresentou 4,29 $m_2$/g. De acordo com BRAGA (2008), a alta área específica é um fator importante para adsorção, no entanto, não é critério exclusivo para que o material seja considerado um bom adsorvente, pois o mesmo necessita de sítios que sejam ativos para o seu desempenho com relação ao adsorbato. Também foram observadas diferenças em relação ao volume e diâmetro de poros, a CBCn apresentou maior volume poroso, com poros de menor diâmetro quando comparado com o CBCc. Ambos os materiais (CBCn e CBCc) encontram-se na faixa intermediária característica de materiais mesoporos (20 a 500 Å ou 2 a 50 nm).

**Tabela 3**. Propriedades texturais do CBCn e CBCc

| Amostra | Volume de poros ($cm^3g^{-1}$) | Diâmetro de poros (nm) | Área superficial específica ($m^2g^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| CBCn | 0,108 | 2,486 | 175,20 |
| CBCc | 0,005 | 4,691 | 4,29 |

## 4.4 Análises Térmicas

As Figuras 7 e 8 representam as curvas das análises termogravimétricas dos resíduos da biomassa utilizados como adsorvente. Na Figura 4 observa-se uma perda de massa de aproximadamente 38% entre as temperaturas de 350 a 500 ºC que está associada à degradação da matéria orgânica (hemicelulose, celulose e lignina) que não foi completamente decomposta durante o processo de combustão. A hemicelulose e a celulose decompõem-se entre 225 e 375 ºC e a lignina, mais estável, decompõe-se acima de 450 ºC (PINHEIRO, P. C., FIGUEIREDO, F. J., & SEYE, 2005; SANTOS, M. L., *et al* 2006). Na curva de DTA há um pico em forma de banda, característica de reação exotérmica, onde se pode notar que acima dos 400 ºC é alcançada a máxima taxa de degradação, quando a lignina é completamente degradada. A degradação desse composto é responsável pela formação de cerca de 50% do carbono fixo no material sólido (CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S e GÓMEZ, E 2008).

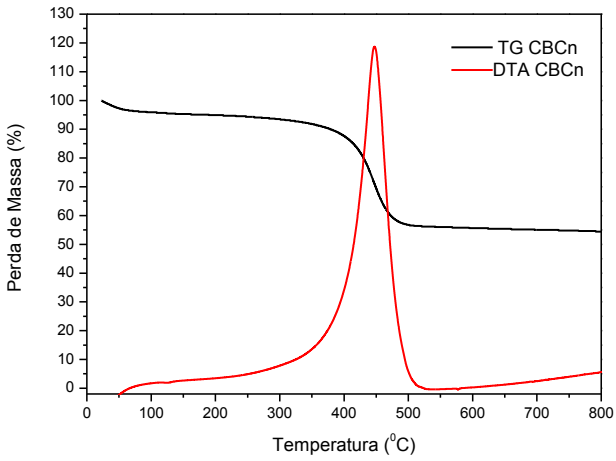


**Figura 7** - Curvas de TG e DTA do adsorvente CBCn.

Na Figura 8, para o adsorvente tratado termicamente, não é possível observar variação de perda de massa com o aquecimento da amostra na análise termogravimétrica, pois o tratamento térmico de 600 °C corresponde a uma temperatura superior a faixa de degradação dos componentes orgânicos do material. O mesmo ocorre para a curva de DTA.

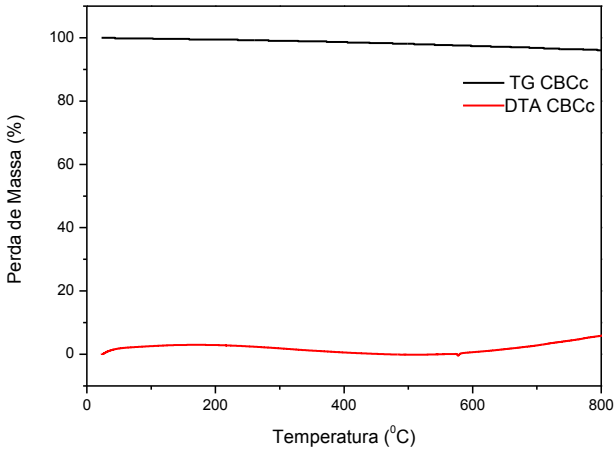


**Figura 8** - Curvas de TG e DTA do adsorvente CBCc.

### 4.5 Ensaios de adsorção em soluções sintéticas de fenol e quantificação de fenol

Os resultados das análises da concentração de fenol da solução sintética com o adsorvente CBCn na Figura 9 (a) e 9 (b). A quantificação é realizada através da integração da área do pico referente ao fenol, dessa forma quanto maior o pico maior será sua concentração. Após contato de aproximadamente 24 horas com o adsorvente, foram analisadas para determinação da concentração final de fenol em solução e, consequentemente, saber o quanto foi removido pelos adsorventes.

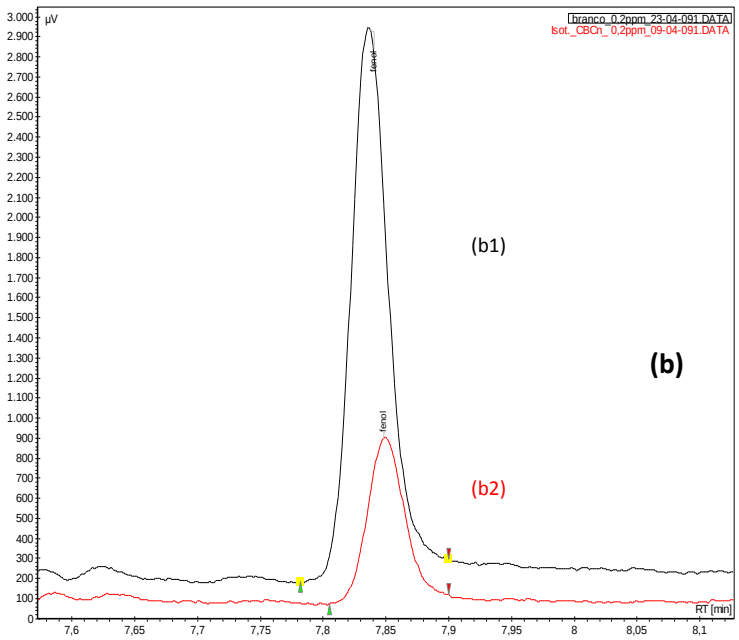


**Figura 9** (b) - Comparação entre a concentração de 0,2 ppm ou 200 ppb do adsorvente CBCn com a solução sintética de fenol (b1) e após adsorção (b2).

O mesmo estudo comparativo foi realizado para o adsorvente CBCc, e na Figura 7 (b) são mostrados os resultados das análises da concentração de fenol da solução sintética.

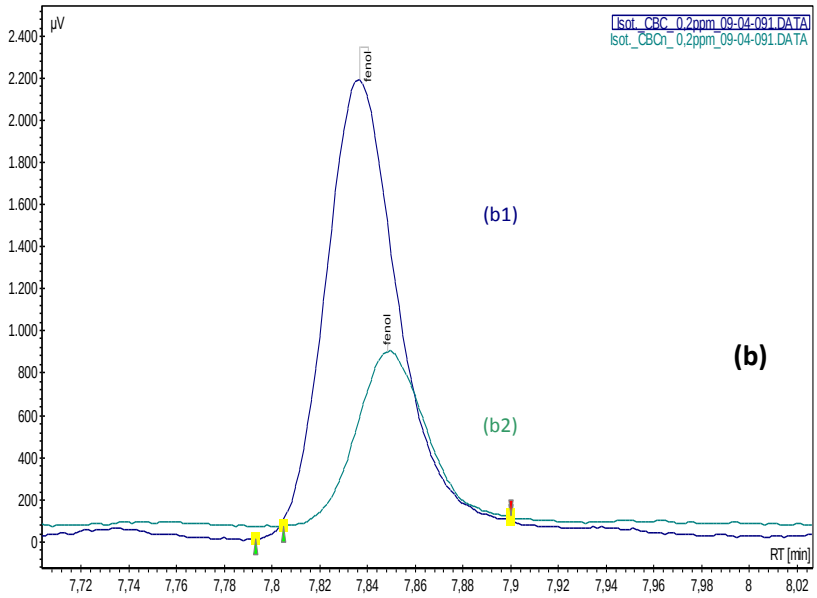


**Figura 9** (b) **-** Comparação entre a concentração de 0,2 ppm ou 200 ppb do adsorvente CBCc com a solução sintética (b1) e após a adsorção (b2).

As isotermas de adsorção são fundamentais para verificar a eficiência dos adsorventes, em relação a sua capacidade de adsorção, através das interações entre adsorbato e adsorvente. As isotermas de adsorção de fenol foram obtidas pela relação entre a quantidade de fenol adsorvida (CS, mg/g) e a concentração no equilíbrio (Ce, mg/L). As isotermas para as amostras CBCn e CBCc foram avaliadas ajustando-as aos modelos de Langmuir e Freundlich.

A Figura 10 mostra os resultados experimentais da isoterma de adsorção de fenol, bem como os dados da isoterma aplicados aos modelos das Langmuir e Freundlich para os adsorventes CBCn e CBCc, respectivamente.

As constantes de Langmuir e Freundlich com os correspondentes coeficientes de correlação são apresentadas na Tabela 4. O modelo de Langmuir forneceu os melhores dados de correlação para o material CBCn (≈ 0,92) para as concentrações estudadas, o qual está apresentado na Tabela 4, juntamente com sua curva de equilíbrio (Fig. 10). Fato este que leva à conclusão de que o mecanismo de adsorção do fenol na cinza do bagaço da cana é de característica físico-química ou química. Isto pode ser explicado devido à heterogeneidade do material, apresentando inúmeros óxidos metálicos e

material orgânico como pode ser comprovado pela análise térmica e fluorescência de raios X. O adsorvente CBCc não apresentou um bom coeficiente de correlação aos modelos propostos, sendo assim o mecanismo de adsorção não pode ser pressuposto a partir dos modelos de isortermas de Langmuir e/ou Freundlich.

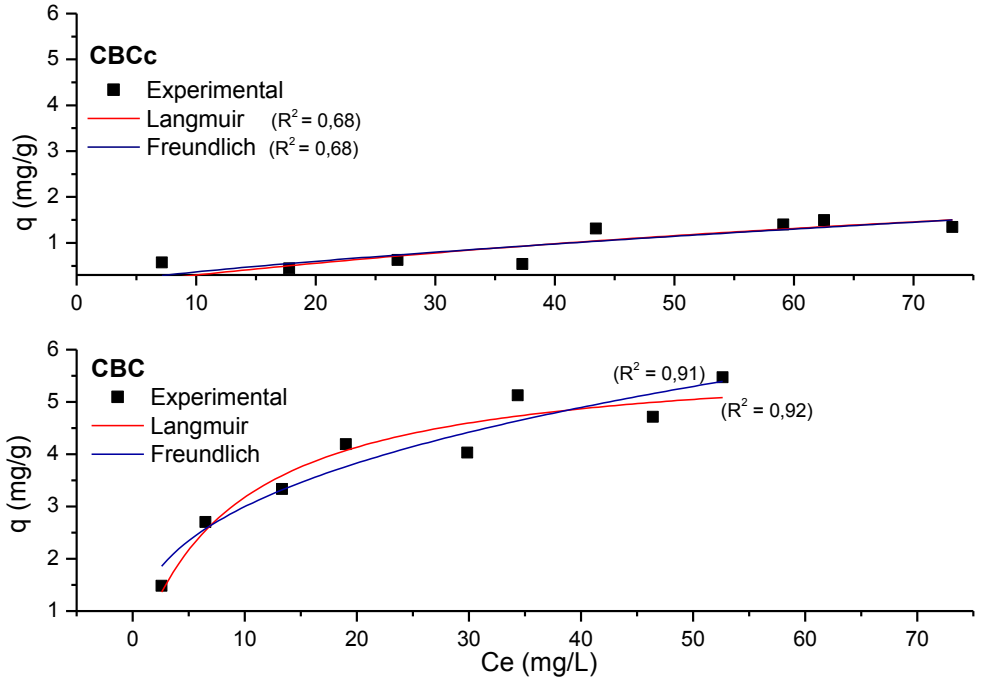


**Figura 10** - Isoterma de adsorção de fenol sobre os adsorventes CBCn e CBCc.

**Tabela 4** - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

| CBCn | | | CBCc | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Modelo** | **R²** | **Equação** | **Modelo** | **R²** | **Equação** |
| **Langmuir** | 0,92 | Q = (0,65.Ce) / (1 + 0,11.Ce)<br>$K_L$ = 0,11 ; $q_m$ = 5,92 mg/g; ) | **Langmuir** | 0,68 | Q = (0,029.Ce) / (1 + 0,007.Ce)<br>($K_L$ = 0,007 ; $q_m$ = 4,16 mg/g) |
| **Freundlich** | 0,91 | $Q = 1,32.Ce^{0,35}$<br>(n = 2,85 ; $K_F$ = 1,32) | **Freundlich** | 0,68 | $Q = 0,071.Ce^{0,7}$<br>(n = 1,42 ; $K_F$ = 0,071) |

Conforme Sposito (1989) o valor de n relaciona-se qualitativamente à distribuição de sítios energéticos nos coloides do solo. Ainda, segundo Lázaro et al. (2008) valores de 1/n podem demonstrar se o processo de adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável. Evidencia-se na curva da isoterma para o CBCn, uma adsorção favorável uma vez que são obtidas boas capacidades de remoção, para valores

mais baixos de concentração de fenol. Já para o CBCc, o adsorvente tratado termicamente, sendo composto predominantemente por sílica, não se comporta como um adsorvente de fenol. Sua capacidade adsortiva é muito pequena quando comparada à capacidade do CBCn e sua isoterma apresenta um comportamento constante independente da concentração do adsorbato.

As curvas mostram que a adsorção máxima de fenol para o material natural é de aproximadamente 5,5 mg/g quando a concentração de fenol na solução é próxima de 53 mg/L, enquanto que para o material calcinado, a capacidade máxima de adsorção é de apenas 1,5 mg/g em concentrações em torno de 60 mg/L. Nota-se que a concentração de fenol cresce rapidamente de 0 até 15 mg/L e grande parte dessa região, no modelo, encontra-se no eixo das abscissas. Assim não é estabelecido um equilíbrio reversível e, portanto, constata-se que a quimissorção é muito atuante nesse sistema.

Vale salientar que o fenol é um hidroxibenzeno que na presença de água libera $H^+$ tornando o meio ácido. O grupo fenila, parte negativa da dissociação, é atraído pelos elementos de cargas positivas presentes em muito dos óxidos componentes do CBCn, que formam vários sítios ativos para retenção do fenol.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização comprovaram as diferenças nas propriedades texturais e composição química inorgânica dos adsorventes estudados. O CBCn apresentou maior área específica e volume de poros que o CBCc, constituição inorgânica de diferentes óxidos, e aproximadamente 38 % de material orgânico volátil remanescente do processo de combustão do bagaço da cana-de-açúcar, como pode ser observado na análise térmica. Estas características influenciaram positivamente na eficiência do CBCn quanto a remoção de fenol devido à presença de sítios ativos que apresentaram afinidade ao adsorbato. O ajuste da isoterma ao modelo de Langmuir evidencia o mecanismo de quimissorção. A eficiência na remoção de fenol utilizando o CBCn deve ser comprovada através de outros ensaios adsortivos para que possa ser aplicado em diversos efluentes líquidos, como a água produzida em poços petrolíferos, a fim de adequá-la para o descarte ou reuso. O uso do CBCn irá proporcionar maior custo benefício para a indústria, além de diminuir significativamente o passivo ambiental causado pelo seu descarte.

## RECOMENDAÇÕES

- Fazer os testes de bancada para leito fixo e comparar com os testes de banho finito;

- A eficiência na remoção de fenol utilizando o CBCn deve ser comprovada através de outros ensaios adsortivos para que possa ser aplicado em diversos efluentes líquidos, como a água produzida em poços petrolíferos com óleo solúvel, a fim de adequá-la para o descarte ou reuso.

## REFERÊNCIAS


AKSU, Z. *Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto Chlorella vulgaris*. Process Biochemistry, v. 38, n. 89–99, 2002.

ARAÚJO, W. S. *Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos das principais classes de solo do Brasil.* Dissertação de Mestrado, UFRR, Seropédica/RJ, 1998.

ARAÚJO, W. S. *Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco*. Floresta e Ambiente, v. 7, n. 1, p. 167–180, 2000.

AUGUSTO, A.C., RODRÍGUEZ F. G. e AVILA G. P. 2000. *Catalizadores y adsorbentes Iberoamericanos para la remoción de los metales pesados de efluentes industriales.* Cyted, 147.

AZEVEDO, D. C. S. *Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita 3 comercial*. Dissertação de Mestrado, DEQ, UFSCar, São Carlos/SP, 1993.

BARROW, G. M. *Físico-química*, 4a ed., editora REVERTÉ LTDA, Rio de Janeiro, 1983.

BRAGA, R. M. *Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal-RN, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução 430/2011. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646. Acessado em 05/04/2015.

CASTELLAN, G. W. *Adsorção sobre sólidos: In Fenômenos de superficie*. Físico Química, 3ª Ed, Livros Técnicos e Científicos editora, 1978.

CATUNDA PINTO, C. H. *Remoção de metais pesados de soluções aquosas diluídas via processo adsortivo por troca iônica utilizando vermiculita*. Programa de pós-graduação em Engenharia química, UFSCar, São Paulo/SP, 2001.

CATUNDA PINTO, C. H. *Vermiculita hidrofobizada como agente adsorvente de óleo água*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRN, Natal/RN, 1994.

CHOI, S.; CALMANO, W.; FORSTNER, U. *Studies for separation of heavy-metals from waste water with freshly precipitated magnetite*. Acta Hydro et Hydro, v. 6, p. 254-260, 1994.

COLLINS, A. G., *Geochemistry of Oilfield Waters*, Elsevier Scientific Publ., New York, 1975.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. de M. R. *Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios*. Química Nova, Rio de Janeiro, v. 32, n. 1, p.82-86, jan. 2009.

CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S e GÓMEZ, E. O. *Biomassa para energia*. Editora da UNICAMP. Campinas - SP, 2008.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. *Métodos para Remoção de Derivados Fenólicos de Efluentes Aquosos.* Rev. Virtual Quim., 2014.

DABROWSKI, A. *Adsorption-from theory to practice. Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

Dursun, A. Y.; Kalayci C. S. *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chin*. Journal of Hazardous Materials B123, p.151 – 157, 2005.

E&P FORUM - Oil Industry International Exploration and Production Forum. *North Sea Produced Water: Fate and Effects in the Marine Environment*. London, 50p. Report N$^{o}$. 2.62/204, 1994.

FERREIRA, P. P. L. *Adsorção de metais ($Cu^{2+}$ e $Cr^{3+}$) utilizando biomassa residual da cana-de-açúcar*. Monografia (Instituto de Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2014.

FIGUEIREDO, J. L. E RIBEIRO, F. R., *Catálise heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

GREGG AND SING. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, New York, 1982.

GURGEL, De Faria, K.C.P.; R.F., De Holanda, J.N.F. *Influência da adição de resíduo de cinzas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades tecnológicas de cerâmica vermelha*. Revista Matéria, Rio de Janeiro, v. 17, n. 3, p.1054-1060, jul. 2012.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN T. *Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 5, n. 5, p. 212-223, 1966.

LAIDER, K. J. *Chemical Kinetics*, 3th edition, Harper Collins Publishers, 1987.

LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. F. *Performance of cold-pressed cake from Raphanus sativus (L.Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes*. International Journal of Chemical Engineering, v.1, p.289-302, 2008.

LIN, S.-H.; JUANG, R.S. *Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite*. Journal of Hazardous Materials, v. 92, n.3, p. 315–326, 2002.

LOWELL, S. AND SHIELDS, J. E., *Powder Surface Area and Porosity*, Ed Chapman & Hall, London, 1998.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. *The removal of colour from effluent using various adsorbents.* III Silica: Rate process. Water Research, v.14, n. 1, p. 15-20, 1980.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA) Disponível em: http:// www.mma.gov.br/conama/. Acesso em 25 de abril de 2015.

NAMASIVAN, C.; RANGANETHAN, K. *Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on "Waste" FeIII/CrIII hydroxide*. Water Research, v. 29, n. 7, p. 255-261, 1995.

OGP, 2005. The International Association of Oil & Gas Producers. *Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment*. Report 364, February, 36p, 2005.

ORTIZ, N. *Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais* $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$ *e* $Cd^{2+}$, *em solução*. Tese de Doutorado, IPEN/USP, São Paulo/SP, 2000.

PINHEIRO, P. C., FIGUEIREDO, F. J., & SEYE, O. *Influência da temperarura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de eucalyptu*s. Biomassa e Energia, v. 2 (n. 2), 159-168, 2005.

POLLARDS, S. J. T.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R. *A low cost adsorbent from spent bleaching earth in the selection of an activation procedure*. Journal of Chemistry Technolgy and Biotechnology, v. 50, p. 265-275, 1991.

RØE UTVIK, T.I., DURELL, G., JOHENSEN, S. *Determining produced water originating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in North Sea waters: comparison of sampling techniques*. Marine Pollution Bull. , v.38, n.11, p.977-89, 1999.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption Process*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1984.

SANTOS, M. L., ROCHA, L. A., MOLINA, E. F., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J., & CIUFFI, K. J. *Estudo, por análise térmica, da estocagem de bagaço de cana*. *V* Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (pp. 1-2). Poços de Caldas: ABRATEC, 2006.

SCHWEITZER, P.A., *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, SA:McGraw-Hill Book Company, 1979.

SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989, 234p.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2 ed., p. 193, 2004.

VASCONCELOS, Y.; *Cinzas de Valor*. Pesquisa Fapesp. v. 174, p. 70-73, 2010.

WAN NGHAH, W. S.; LIANG, K. H. *Adsorption of Gold(III) Ions onto Chitosan and N-Carboxymethyl* Chitosan: Equilibrium studies, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38, n. 40, p. 1411-1414, 1999.