



ADSORÇÃO DE FENOL EM LEITO FIXO DE CARVÕES ATIVADOS PRODUZIDOS A PARTIR DA GLICERINA LOIRA DE PLANTAS DE BIODIESEL

ROGÉRIO F. SILVA^{1*}, FRANCISCO J. G. MATEOS², JOSÉ R. MIRASOL², TOMÁS C. ALCÁNTARA², LUÍS A. M. RUOTOLO^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

²Universidade de Málaga, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: rofelito@gmail.com; plus@ufscar.br

RESUMO - Os compostos fenólicos são poluentes comumente encontrados em efluentes industriais, que por sua vez, podem ser tratados por meio da adsorção com carvão ativado (CA). A glicerina loira é um subproduto produzido em grandes volumes a partir da produção de biodiesel. A produção de CA a partir da glicerina loira se alinha bem ao conceito de economia verde e possui o potencial de agregar valor à cadeia produtiva do biodiesel. Este trabalho objetivou a produção de carvões ativados a partir da glicerina loira para adsorção de fenol, onde avaliou-se o uso dos agentes de ativação H_3PO_4 e KOH , a relação mássica agente de ativação/precursor, a presença de matéria inorgânica e as temperaturas de carbonização e ativação. A performance dos carvões ativados foi avaliada através de isotermas de equilíbrio e curvas de ruptura. A utilização do KOH resultou em CA com maior capacidade e afinidade pelo fenol. A temperatura de carbonização a 800 °C, relação 4:1 de KOH e a presença de matéria inorgânica na carbonização resultaram em um CA com um bom tempo de ruptura e aproveitamento da capacidade total de adsorção, evidenciando a potencial aplicação industrial deste adsorvente.

INTRODUÇÃO

Estudos relacionados ao tratamento de águas residuárias são cada vez mais importantes, devido ao rápido crescimento do setor industrial e conseqüentemente ao aumento de águas residuárias, sendo este um dos principais problemas do século XXI. Dentre os poluentes orgânicos industriais encontram-se os compostos fenólicos, comumente presentes em efluentes de processos de produção de plásticos, borracha, produtos farmacêuticos, entre outros (Luz-Asunción et al., 2015). Estes compostos representam riscos à saúde humana e ao meio ambiente, mesmo em concentrações baixas. Isso se deve à sua baixa biodegradabilidade, alta toxicidade e possibilidade de acúmulo no meio ambiente (Luz-Asunción et al., 2015). No Brasil a concentração máxima permitida de compostos fenólicos nos efluentes é de 0,5 mg L⁻¹ (CONAMA, 2011) antes de serem enviados

para a estação de tratamento de esgoto. Assim, a preocupação ambiental e o cumprimento das exigências governamentais tornam importantes a busca por melhorias de processos e desenvolvimento de tecnologias.

Atualmente existem diferentes processos que podem ser empregados para a remoção de compostos fenólicos, como a adsorção, biodegradação, oxidação química, entre outros (Xie et al., 2020). Dentre esses processos, a adsorção é amplamente utilizada pelas indústrias por ser um método de fácil operação e manutenção, além de poder ser aplicado em larga escala (Luz-Asunción et al., 2015). Vale ressaltar que o custo do processo é baixo comparado ao outros, pois os adsorventes comumente empregados são de baixo custo (Luz-Asunción et al., 2015). Neste processo, os compostos fenólicos são retidos na superfície do adsorvente por meio de interações eletrostáticas ou não eletrostáticas (Dias et al., 2007).

O carvão ativado é um adsorvente que possui destaque por ser amplamente utilizado por uma série de setores industriais. De modo geral, a produção de carvão ativado se baseia na pirólise de um material carbonáceo precursor. Nessa etapa o material é aquecido a temperaturas maiores que 400 °C na ausência de oxigênio, fazendo com que os componentes voláteis sejam eliminados e a estrutura do material se ordena parcialmente. Em seguida, para aumentar a área superficial e o volume de poros, o material carbonizado passa por uma etapa de ativação. Essa etapa se baseia em impregnar o material com um agente ativante, como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , entre outros, e posteriormente aquecê-los a temperaturas entre 400 e 800°C sob atmosfera inerte (Gonçalves et al., 2019). A escolha do agente ativador influencia diretamente na química da superfície do carvão ativado, pois diferentes grupos funcionais serão formados, e estes podem aumentar a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Outros parâmetros importantes nesse processo de ativação são a relação mássica entre o agente de ativação e o material carbonizado, a taxa de aquecimento e a temperatura de ativação (Gonçalves et al., 2019). Estes parâmetros definem a área superficial, o volume e tamanho dos poros, e a ordenação da estrutura do carvão ativado. Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de diferentes matérias ricas em carbono provenientes de fontes renováveis, tais como biomassas residuais. Vale ressaltar que a produção de materiais a partir da conversão de compostos biomássicos vem ganhando grande importância, pois está alinhada aos conceitos de economia verde (Gonçalves et al., 2019).

A glicerina loira, assim chamada devido à sua coloração, é um subproduto do processo de produção do biodiesel, um dos combustíveis renováveis mais utilizados no mundo e com um rápido crescimento na sua produção nos últimos anos (Cui e Atkinson, 2017). Esse aumento na produção do biodiesel impacta diretamente na quantidade de glicerina disponível, pois para cada 10 kg de biodiesel cerca de 1,0 kg de glicerina loira é produzido (Kumar et al., 2019). Este subproduto industrial é composto, além do glicerol, por impurezas como ácidos graxos, álcool, $NaCl$, água, entre outros (Knothe e Razon, 2017). As principais aplicações do

glicerol são na indústria farmacêutica, de alimentos e cosméticos. No entanto, é necessário um alto grau de pureza (> 99,7%) para essas aplicações, o que significa um custo de purificação muito elevado e menos atratividade econômica (Knothe e Razon, 2017). Em 2021 foram gerados 613.000 m³ de glicerina a partir da produção de biodiesel, sendo 5,72% a mais que 2020 (MME, 2021), e as aplicações atuais não são suficientes para dar vazão a toda glicerina loira produzida. Assim, novas aplicações para este composto, sem a necessidade de purificá-lo, apresentam um grande potencial de mercado por utilizar uma matéria-prima abundante e de baixo custo. Uma aplicação em potencial para a glicerina loira é a sua transformação em carvão ativado para aplicação em tratamento de efluentes industriais (Gonçalves et al., 2019). Vale ressaltar que essa proposta também agregaria valor à cadeia produtiva do biodiesel. Para obter o carvão ativado a partir da glicerina loira, é necessário primeiro polimerizar o glicerol e eliminar componentes voláteis. Para isso é necessário a utilização de um catalisador como o ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico, ou acético, com diferentes relações mássicas de ácido e glicerol. A reação é realizada em batelada, sob agitação, em temperaturas maiores que 150 °C (Medeiros e Lago, 2011). Em seguida é necessário secar o material em uma estufa para eliminar parte dos componentes residuais.

Fundamentação Teórica

No processo de adsorção ocorre a transferência do poluente da fase líquida para o adsorvente até que o equilíbrio seja atingido, onde a concentração de soluto no adsorvente (q_e) e na fase líquida (C_e) não varia mais em função do tempo. A adsorção pode ser realizada em uma coluna de leito fixo, em que é possível obter uma curva de ruptura, como as ilustradas pelas Figuras 1a e 1b. Observa-se que no início não há soluto na corrente de saída, pois está sendo retido pelo adsorvente. Em seguida, a concentração na corrente de saída aumenta até que fique constante, indicando que o adsorvente está saturado e, conseqüentemente, a concentração da corrente de entrada (C_0) e saída são as mesmas. Sabendo-se a área I , a massa de adsorvente (W) e a vazão volumétrica (Q) é

possível então calcular q_e para diferentes valores de C_e , a partir da Equação 1.

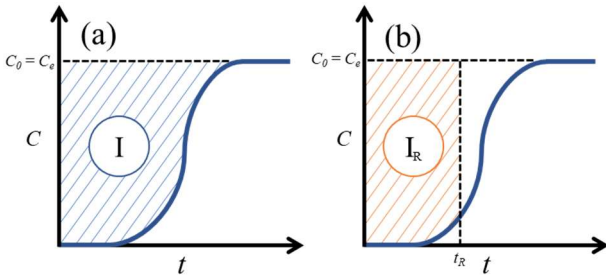


Figura 1: Curvas de ruptura para a adsorção em coluna, destacando-se a capacidade máxima (a) e a quantidade adsorvida até o tempo de ruptura (t_R) (b)

A partir da curva de ruptura também pode-se obter o tempo de ruptura, definido como o tempo necessário para se atingir a concentração desejada na saída da coluna. Esse parâmetro é importante, pois industrialmente é utilizado como o tempo do processo. Outro parâmetro importante é o aproveitamento do carvão (%), que relaciona a quantidade adsorvida até o tempo de ruptura com a capacidade máxima do carvão ativado, representado na Equação 2, em que I_R é a área sobre a curva de ruptura até t_R (Figura 1b).

$$q_e = I \frac{Q}{W} \quad (1)$$

$$\% = \frac{I}{I_R} \times 100 \quad (2)$$

A relação entre q_e e C_e é representada graficamente pela isoterma de adsorção. Os modelos de isotermas mais utilizados para ajustar os dados experimentais são as isotermas de Freundlich e Langmuir, mostradas nas Equações 3 e 4, respectivamente. O parâmetro K , na isoterma de Freundlich, representa a capacidade de adsorção relativa do adsorvente e n indica a intensidade da adsorção. Por sua vez, na isoterma de Langmuir, o parâmetro b é a constante relacionada à energia livre de adsorção e q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (Hamdaoui e Naffrechoux, 2007).

$$q_e = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$q_e = (q_{max} b C_e) (1 + b C_e)^{-1} \quad (4)$$

Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a avaliação de carvões ativados produzidos a partir da glicerina loira, para a adsorção de fenol em leito fixo, visando a busca por uma nova aplicação para o glicerol. Para isso, foram avaliados o uso dos agentes de ativação H_3PO_4 e KOH , a relação mássica agente de ativação/precursor, a presença de matéria inorgânica e as temperaturas de carbonização e ativação. A performance do carvão ativado para adsorção de fenol foi avaliada através de isotermas de equilíbrio e curvas de ruptura.

METODOLOGIA

Materiais

A glicerina loira (80% de glicerol) foi obtida de uma empresa de bidestilação localizada em Brotas, Brasil. Ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich) foi utilizado para a síntese do poliglicerol. Pellets de KOH (Sigma-Aldrich) e H_3PO_4 (Labhem) foram utilizados como agentes de ativação. Ácido clorídrico (PanReac AppliChem) foi utilizado no processo de lavagem dos materiais produzidos. Fenol (Sigma-Aldrich) foi utilizado nos testes de adsorção. A carbonização e a ativação foram realizadas em um reator de pirólise (Carbolite). Para o sistema de leito fixo, foram utilizados um banho termostático, bomba peristáltica (101 U/R, Watson-Marlow), tubos capilares (Tygon), um tubo de vidro (0,4 cm de diâmetro) e um espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Cary 50 Bio, Varian).

Métodos

Para a síntese do poliglicerol (PG), um béquer contendo 100 g de glicerina loira foi colocado em um banho de glicerina, previamente aquecido a 180 °C. Assim que a formação de bolhas cessou, foram adicionados lentamente ao béquer 20 mL de solução de ácido sulfúrico (5 mol%). Após 80 min sob agitação, o poliglicerol formado foi transferido para uma bandeja revestida de teflon e seco a 180 °C, durante 10 h. O polímero foi então triturado e peneirado, coletando-se as partículas com diâmetro entre 300 a 500 μm .

A Figura 2a mostra uma representação do procedimento de carbonização do poliglicerol, enquanto a Figura 2b mostra o procedimento de

ativação com KOH do poliglicerol carbonizado. Para a carbonização foram adicionados 15 g de PG em uma navícula, que foi inserida em um reator de pirólise a temperaturas de 400 e 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, durante 1 h, sob atmosfera de N₂ (150 mL min⁻¹). Em seguida, metade do material carbonizado para cada temperatura foi lavado 3 vezes com solução de ácido clorídrico 2%, seguido de lavagem com água até que o pH ficasse constante. As lavagens foram realizadas sob agitação com um volume de 1,5 L, durante 30 min, a 60 °C. Por fim, os materiais foram secos em uma estufa a 100 °C, durante 24 h. O poliglicerol carbonizado lavado foi identificado como PGC*, e o não lavado como PGC. Para a ativação com KOH dos materiais carbonizados, foram utilizadas relações mássicas de 2:1 e 4:1 (KOH:PGC). Assim, 3 g de PGC ou PGC* foram misturados com pellets de KOH triturados. A ativação foi realizada a 850 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, durante 1,5 h, sob atmosfera de N₂ (250 mL min⁻¹) (Zornitta et al., 2020). Em seguida, todos os carvões ativados foram lavados com água, depois com uma solução 2% de HCl, e novamente com água. As lavagens e as secagens foram feitas da mesma forma que na etapa de carbonização. Os carvões ativados com KOH foram identificados como PGAK_{TC,RK}, onde *TC* é a temperatura de carbonização e *RK* a relação mássica de KOH e PGC. O asterisco indica que o carvão ativado foi obtido a partir PGC*.

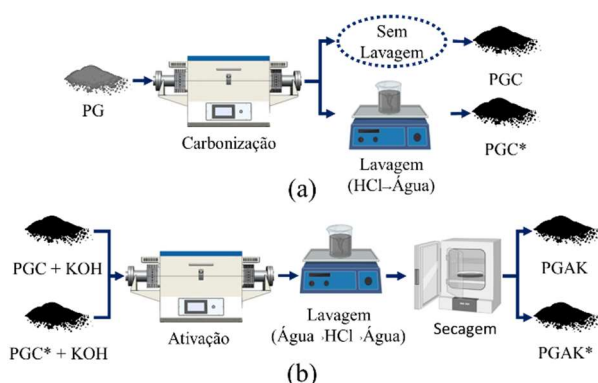


Figura 2: Procedimento experimental para a obtenção do poliglicerol carbonizado (a) e ativação com KOH (b)

A Figura 3 apresenta a representação do procedimento utilizado na ativação do

poliglicerol com H₃PO₄. Neste experimento foram utilizadas as relações mássicas de impregnação 1:1 e 3:1 (H₃PO₄:PG). As navículas contendo a mistura foram secas a 60 °C, durante 24 h, com o intuito de impregnar o material e evaporar a água proveniente da solução de H₃PO₄. As ativações foram realizadas a 400 e 800 °C, a 10 °C min⁻¹, com fluxo de 150 mL min⁻¹ de N₂, durante 2 h. Em seguida todos os carvões ativados com ácido fosfórico foram lavados com água até pH constante. Parte do material obtido foi lavado com uma solução de HCl 2%, seguida da lavagem com água até pH constante. Os materiais foram então secos em uma estufa a 100 °C, durante 24 h. O carvão ativado com H₃PO₄ lavado com ácido clorídrico foi identificado como PGAP*, enquanto o lavado somente com água, como PGAP. Os carvões ativados com H₃PO₄ foram identificados como PGAP_{TA,RP}, onde *TA* é a temperatura de ativação e *RP* a relação mássica entre H₃PO₄ e PGC. O asterisco indica que o carvão ativado foi lavado com HCl.

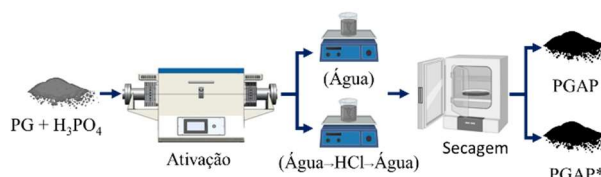


Figura 3: Procedimento da ativação do PG com H₃PO₄

Para a obtenção das curvas de ruptura foram utilizados carvões ativados com diâmetros de partícula entre 200 e 400 µm. A utilização de partículas menores aumentou a perda de carga e inviabilizou o processo. As curvas de ruptura para todos os CA foram obtidas utilizando uma concentração inicial de entre 25 e 100 mg L⁻¹ de fenol, a 25 °C, e 0,1 g de CA, com vazão de 5 mL min⁻¹. A partir das curvas de ruptura e com auxílio da Equação 1 foram obtidos os pontos experimentais das isotermas de adsorção. Foram considerados os ajustes de Freundlich e Langmuir e a partir das isotermas foi selecionado o CA com maior capacidade de adsorção de fenol. Para este carvão foi realizada a curva de ruptura, a 25 °C, considerando uma concentração próxima à encontrada em efluentes industriais, sendo de 22 mg L⁻¹ de fenol. Para o ajuste da curva foi considerado o método Logit (Zhang et al.,

2019), como mostra a Equação 5, onde Z é o comprimento da coluna, v é o fluxo linear de escoamento, e K e N são os coeficientes de taxa e capacidade de adsorção, respectivamente. A partir da curva ajustada, foi estabelecido o tempo de ruptura para obter a concentração de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, de acordo com regulamentação brasileira, e por fim calculou-se o aproveitamento do carvão ativado, através da Equação 2.

$$C = \frac{C_0 \exp\left(KC_0t - \frac{KNZ}{v}\right)}{1 + \exp\left(KC_0t - \frac{KNZ}{v}\right)} \quad (5)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção de fenol a 25°C para os carvões de poliglicerol ativados com KOH e H_3PO_4 .

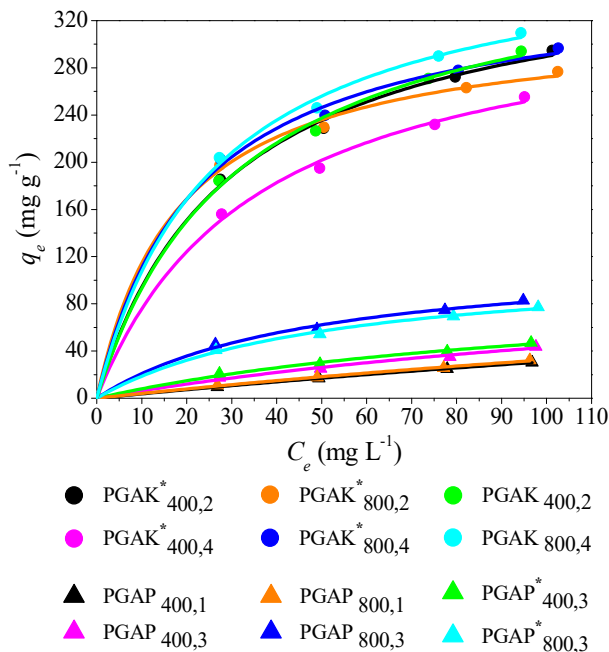


Figura 4: Isotermas de adsorção para os carvões de poliglicerol ativados com KOH e H_3PO_4

Ao analisar os CA ativados com ácido fosfórico, nota-se que para as temperaturas de ativação de 400 e 800°C , o aumento da relação mássica de 1:1 para 3:1 melhorou a capacidade e afinidade pelo fenol. Ao fixar a relação de 1:1 e variar a temperatura de ativação obteve-se duas isotermas de adsorção sobrepostas, por outro lado, ao fixar a relação em 3:1, foi obtido um CA com resultados melhores ao utilizar a

temperatura de 800°C , quando comparada a temperatura de 400°C . Dessa forma, o aumento da relação mássica e o aumento da temperatura possibilitam a obtenção de um CA de poliglicerol com maior capacidade de adsorção e afinidade, com exceção da relação 1:1 onde não foram observadas diferenças nos resultados ao variar a temperatura. Por fim, ao comparar os carvões PGAP_{400,3} e PGAP*_{400,3}, e PGAP_{800,3} e PGAP*_{800,3}, nota-se que o processo de lavagem com HCl para retirar a matéria inorgânica não influenciou significativamente nos resultados.

Em relação aos CA preparados por ativação química com KOH, a Figura 4 mostra que o material PGAK*_{400,2} apresentou melhores resultados que o PGAK*_{400,4}, isso demonstra que para a temperatura de carbonização de 400°C é melhor utilizar uma relação mássica menor. Por outro lado, ao analisar os carvões PGAK*_{800,2} e PGAK*_{800,4}, observa-se que para a temperatura de carbonização de 800°C , a utilização de uma maior quantidade de KOH resultou em uma maior capacidade de adsorção e afinidade. Assim, verifica-se que para temperaturas altas é recomendada uma relação mássica alta, enquanto para temperaturas menores, é recomendável uma relação mássica menor. Nota-se também que a ativação dos materiais carbonizados sem a lavagem com HCl resultou em isotermas com maior capacidade e afinidade.

Por fim, observou-se que os carvões ativados com KOH tiveram em média uma capacidade de adsorção três vezes maior que os carvões ativados com ácido fosfórico, mostrando que é mais vantajoso ativar o poliglicerol com hidróxido de potássio. Devido a possibilidade de também se utilizar o H_3PO_4 para síntese do poliglicerol, podem estar ocorrendo outras reações durante a ativação, levando o material resultante a apresentar um desempenho ruim para a adsorção de fenol.

A Figura 5 apresenta a curva de ruptura para o PGAK_{800,4}, considerando uma concentração encontrada industrialmente nos efluentes. A partir da curva de ruptura para a adsorção de fenol usando o PGAK_{800,4} foi possível estimar o tempo de ruptura de aproximadamente 2,0 h, para uma concentração de ruptura de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$, estabelecido para descarte em esgoto pelo CONAMA. Também

pela curva foi possível calcular o aproveitamento do carvão, determinado como sendo de 65% da capacidade total do CA. O tempo de ruptura e o aproveitamento consideravelmente altos, indicam a possibilidade deste material ser aplicado em um processo real de tratamento de efluentes contendo fenol.

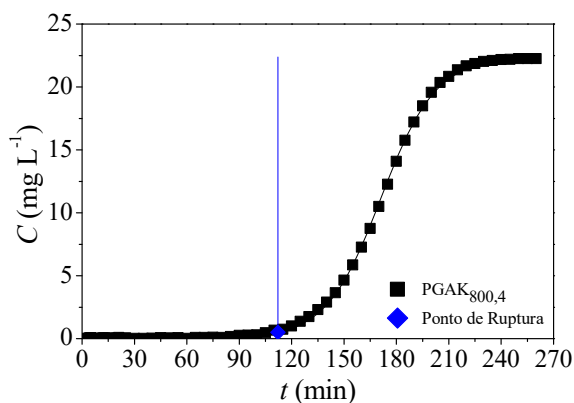


Figura 5: Curva de ruptura para o PGAK_{800,4}

CONCLUSÃO

A utilização do KOH como agente de ativação resultou em CA com maior capacidade e afinidade pelo fenol, comparadas com os carvões ativados com H₃PO₄. O PGAK_{800,4} apresentou a maior capacidade e afinidade pelo fenol, além de ter apresentado bons resultados na adsorção em coluna, com um tempo de ruptura de 2,0 h e aproveitamento de 65%. Assim, foi possível produzir carvões ativados com alta capacidade e alta afinidade pelo fenol a partir da utilização da glicerina loira e KOH como agente de ativação, o que evidencia que este subproduto da produção de biodiesel pode ser utilizado como matéria prima para a produção de carvão ativado.

AGRADECIMENTOS

Rogério F. Silva agradece à FAPESP pelas bolsas de Iniciação Científica (processo N°. 2021/08450-1) e de Estágio de Pesquisa no Exterior (processo N°. 2022/01037-4), e à doutoranda Patrícia T. Juchen pelo apoio na preparação do poliglicerol. Luís A. M. Ruotolo agradece à FAPESP pelo suporte financeiro (processo N°. 2020/12706-9). José R. Mirasol agradece ao Ministério da Ciência e Inovação da Espanha (processo N° RTI2018-097555-B-I00).

REFERÊNCIAS

- CONAMA (2011), Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011.
- CUI, Y.; ATKINSON, J. D. (2017), Tailored Activated Carbon from Glycerol: Role of Acid Dehydrator on Physiochemical Characteristics and Adsorption Performance, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol 5, n.32, p.16812-16821.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. (2007), Waste Materials for Activated Carbon Preparation and Its Use in Aqueous-Phase Treatment: A Review, *Journal of Environmental Management*, Vol 85, n.4, p.833-846.
- GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S.; BOAS, I. K. V.; SOLER, F. C.; PINTO, E. C.; LAVALL, R. L.; CARVALHO, W. A. (2019), Glycerin Waste as Sustainable Precursor for Activated Carbon Production: Adsorption Properties and Application in Supercapacitors, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 7, n.3, p.103059.
- HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. (2007), Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon. Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 147, n.1-2, p.381-394.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. (2017), Biodiesel Fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol 58, p.36-59.
- KUMAR, L. R.; YELLAPU, S. KUMAR; TYAGI, R. D.; ZHANG, X. (2019), A Review on Variation in Crude Glycerol Composition, Bio-Valorization of Crude and Purified Glycerol as Carbon Source for Lipid Production, *Bioresource Technology*, Vol 293, p.122155.
- LUZ-ASUNCIÓN, M.; SÁNCHEZ-MENDIETA, V.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A. L.; CASTAÑO, V. M.; VELASCO-SANTOS, C. (2015), Adsorption of Phenol from Aqueous

Solutions by Carbon Nanomaterials of One and Two Dimensions: Kinetic and Equilibrium Studies, *Journal of Nanomaterials*, Vol 2015.

- MEDEIROS, M. A.; LAGO, R. M. (2011), Glycerol Polymerization: A Simple and Versatile Reaction to Produce Different Materials from Biodiesel Co-Product, *Química Nova*, Vol 34, n.6, p.1079-1084.
- MME. (2022), *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2022*.
- XIE, B.; QIN, J.; WANG, S.; LI, X.; SUN, H.; CHEN, W. (2020), Adsorption of Phenol on Commercial Activated Carbons: Modelling and Interpretation, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Vol 17, n.3.
- ZHANG, Y.; JIN, F.; SHEN, Z.; WANG, F.; LYNCH, R.; AL-TABBAA, A. (2019), Adsorption of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) onto ZSM-5 Zeolite: Fixed-Bed Column Tests, Breakthrough Curve Modelling and Regeneration, *Chemosphere*, Vol 220, p.422-431.
- ZORNITTA, R. L.; BARCELOS, K. M.; NOGUEIRA, F. G. E.; RUOTOLO, L. A. M. (2020), Understanding the Mechanism of Carbonization and KOH Activation of Polyaniline Leading to Enhanced Electrosorption Performance. *Carbon*, Vol 156, p.346-358.