

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

RAPHAEL PEREIRA DE OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE ÓLEOS CONTAMINANTES USANDO BIOMASSAS:
UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

**CAMPINA GRANDE/PB
2017**

RAPHAEL PEREIRA DE OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE ÓLEOS CONTAMINANTES USANDO BIOMASSAS:
UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) ao Curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como exigência para obtenção do título de Químico Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva

**CAMPINA GRANDE/PB
2017**

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

O48a Oliveira, Raphael Pereira de.
Adsorção de óleos contaminantes usando biomassas
[manuscrito] : uma abordagem teórica / Raphael Pereira de
Oliveira. - 2017.
50 p. : il. color.

Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química
Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências
e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva,
Departamento de Química Industrial".

1. Adsorção por biomassa. 2. Adsorção de petróleo. 3.
Poluição dos recursos hídricos. 4. Efluentes oleosos. I. Título.
21. ed. CDD 333.912 3

RAPHAEL PEREIRA DE OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE ÓLEOS CONTAMINANTES USANDO BIOMASSAS:
UMA ABORDAGEM TEÓRICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, em cumprimento à
exigência para obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

APROVADO EM 30 / 05 / 2017

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva – UEPB-CCT-DQ

Orientadora



Profa. Dra. Lígia Maria Ribeiro Lima – UEPB-CCT-DESA

Examinadora



Profa. Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima - UFCG-CDSA-UAEB

Examinadora

CAMPINA GRANDE/PB

2017

DEDICATÓRIA

A toda a minha família por ter me apoiado todos esses anos, em especial a minha avó Maria Neusa da Silva Dourado, por todos os ensinamentos, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me ter concedido muita saúde, sabedoria e que sempre me trilhou por caminhos certos.

A minha Mãe Francisca da Silva Pereira, que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos da minha vida e que sempre me educou de maneira correta, me incentivando a ser uma pessoa melhor, um filho exemplar e sobre tudo honesto.

Ao meu Pai Reinilton Reginaldo de Oliveira, que junto com minha mãe me proporcionou muitos momentos alegres e que sempre me apoiou em minhas decisões.

A minha avó Maria Neuza da Silva Dourado, pessoa de grande caráter e que me deu os melhores ensinamentos que o mundo pode dar para uma pessoa, me aconselhando, mostrando-me os caminhos corretos, formando o meu caráter.

A minha esposa Joseane Damasceno Mota, que ao longo desses anos sempre esteve ao meu lado me apoiando em todas as decisões da minha vida profissional e pessoal, e que sempre me deu força para que eu pudesse conseguir vencer mais essa jornada na minha vida, me incentivando a vencer quaisquer obstáculos que possam vir aparecer em minha vida com amor e união.

Aos meus filhos Samuel e Daniel Pereira Damasceno Mota, meus bens mais valiosos do mundo e que chegaram em minha vida enchendo-a de alegria e amor, tornando o meu mundo ainda mais feliz.

As minhas irmãs Geórgia, Caroline, Silvia, por estarem sempre me incentivando para que eu pudesse alcançar meus objetivos pessoais e profissionais.

A minha Sogra Luzia Damasceno Mota, que sempre me apoiou e que é uma avó maravilhosa para meus filhos, assim como a minha foi para mim.

As minhas tias Maria da Conceição e Leila, por terem me incentivando a vencer na vida e por cada oração feita que me ajudou para que eu pudesse seguir em frente.

À professora Vera Lúcia Meira de Moraes Silva por ter me ajudado nessa etapa final e tão intensa do curso de Química Industrial, me orientando no estágio supervisionado e trabalho de conclusão de curso (TCC).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	9
1.1 OBJETIVO GERAL.....	10
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
2 Fundamentação teórica.....	11
2.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR EFLUENTES OLEOSOS.....	11
2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS.....	12
2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	13
2.3.1 Bioissorção.....	15
2.3.1.2 <i>Fatores que influenciam no processo de bioissorção.....</i>	<i>16</i>
2.4 ANALISES UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO POR BIOMASSAS.....	17
2.4.1 Cinética de adsorção.....	17
2.4.1.1 <i>Modelo de 1ª ordem.....</i>	<i>19</i>
2.4.1.2 <i>Modelo de 2ª ordem.....</i>	<i>20</i>
2.4.2 Equilíbrio em adsorção.....	20
2.4.2.1 <i>Isoterma de adsorção.....</i>	<i>21</i>
2.4.3 <i>Capacidade de adsorção ou sorção.....</i>	<i>25</i>
2.5 PRINCIPAIS BIOADSORVENTES UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS.....	25
3 ESTUDO DE CASO.....	32
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1.1 Planejamento estatísticos dos experimentos.....	32
3.1.2 Cinética de adsorção.....	33
3.1.3 Equilíbrio de adsorção.....	34
3.1.4 Modelagem matemática.....	34
3.2 RESULTADO E DISCURSÃO.....	35
3.2.1 Planejamento estatístico dos experimentos.....	35
3.2.2 Cinética de adsorção.....	39
3.2.3 Equilíbrio de adsorção.....	40
3.2.4 <i>Modelagem matemática.....</i>	<i>40</i>
3.2.3.1 <i>Equação de freundlich.....</i>	<i>41</i>
3.2.3.2 <i>Equação de langmuir.....</i>	<i>41</i>

3.2.3.3 <i>Equação de temkim</i>	42
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
REFERÊNCIAS	

RESUMO

Nas últimas décadas houve um grande avanço tecnológico e revolucionário nos vários setores industriais com um grande aumento nas suas atividades, e, conseqüentemente esse desenvolvimento vem se tornando uma fonte de agravamento devido aos grandes problemas ambientais gerados decorrentes de suas atividades, principalmente com respeito à preservação dos recursos hídricos que atualmente encontram-se escassos. Os derivados de petróleo ricos em hidrocarbonetos tem sido uma das principais fontes poluidoras dos recursos hídricos, devido a sua baixa degradação e alta toxicidade vem tornando esses recursos inutilizáveis sejam por derramamentos acidentais dessas substâncias ou pelo descarte inadequado no meio ambiente. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma abordagem teórica relacionada a biomassas utilizadas na adsorção de efluentes oleosos, apresentando também um estudo de caso em que se utilizou como adsorvente a fibra de bananeira na adsorção de petróleo. Com a finalidade de diminuir e eliminar as concentrações destas substâncias oleosas que causam danos à saúde humana e a destruição dos ecossistemas, vem sendo pesquisados diferentes tipos de biomassas como adsorventes naturais para o controle da poluição dos recursos hídricos, em que a utilização dessas biomassas vem sendo considerada uma tecnologia inovadora, entretanto, no Brasil com uma rica biodiversidade esse recurso vem sendo pouco explorado.

Palavras-chave: Poluição dos recursos hídricos; Efluentes oleosos; Adsorção por biomassas.

ABSTRACT

In the last decades there has been a great technological and revolutionary advance in the various industrial sectors with a great increase in its activities, and consequently this advance has become a source of aggravation due to the great environmental problems generated by its activities, mainly with respect to the preservation of water resources that are currently scarce. Oil-rich petroleum by-products have been one of the major sources of pollution of water resources because of their low degradation and toxicity has rendered these resources unusable, either by accidental spillage of these substances or by improper disposal in the environment. In this context, the present work aims to present a bibliographical review addressing the main bioadsorbents used in the adsorption of oily effluents, also presenting a case study in which adsorbent biomass was used as the banana fiber in the adsorption of petroleum. In order to reduce and eliminate the concentrations of these oily substances that cause damage to human health and the destruction of ecosystems, different types of biomass are being investigated as natural adsorbents for the control of pollution of water resources, in which the use of these biomasses comes Being considered an innovative technology, however in Brazil with a rich biodiversity this resource has been little explored.

Keywords: Water resources pollution; Oily effluents; Adsorption by biomass.

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais importantes que temos e de fundamental importância para a manutenção da vida humana e com grande importância comercial. Devido à grande utilização desse recurso, o meio ambiente vem passando por graves problemas em decorrência da contaminação gerada por descartes inadequados de poluentes, tornando os efluentes impróprios tanto para consumo humano, como também, prejudicando a sobrevivência dos animais e plantas que dependem desses recursos hídricos.

Um dos problemas de poluição considerado de difícil resolução é a contaminação das águas por hidrocarbonetos. Estes poluentes, presentes nas águas residuais de várias atividades industriais, podem causar problemas ambientais frequentes. Dessa forma, a remoção eficaz das águas contaminadas por hidrocarbonetos tanto as residuais quanto as de ambientes aquáticos está entre os assuntos de maior importância, tratados atualmente.

Estes efluentes, normalmente, contêm muitos poluentes que causam efeitos tóxicos aos ecossistemas e comprometem significativamente a qualidade dos corpos d'água (WANG; PENG, 2010).

A conscientização e o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes. Neste sentido, o estabelecimento de concentrações mínimas dos elementos considerados tóxicos pelos órgãos ambientais, associado a multas severas para os infratores, impulsionaram os setores produtivos a investir em tecnologias visando o tratamento e padronização dos seus efluentes e resíduos (BARAKAT; AHMARUZZAMAN, 2011).

Entre as tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes contendo hidrocarbonetos, principalmente os derivados de petróleo, destaca-se o processo de adsorção, em que, a utilização desse tipo de processo de tratamentos tem muitas vantagens em relação aos métodos convencionais já existentes, entre eles pode-se citar, a aplicabilidade em concentrações muito baixas, a adequação para utilização de lote e processos contínuos, facilidade de operação, pouca geração de lodo,

possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente e do baixo custo (OZDES *et al.*, 2011).

Diante da grande preocupação com a poluição gerada pelas descargas desses efluentes oleosos nos corpos d'água tem se buscado novos materiais adsorventes, em que dentre eles vem se destacando os materiais orgânicos derivados de resíduos industriais para serem utilizados como bioadsorventes. Para aplicação nos processos de adsorção, os materiais adsorventes devem apresentar alta capacidade de adsorção, boa fluviabilidade (caso a operação seja em colunas de fluidização), retenção de óleo adequada e, de preferência, ser reutilizável.

1.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo da literatura relacionado às biomassas utilizadas na adsorção de efluentes oleosos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Listar biomassas utilizadas no processo de adsorção.
- Apresentar os métodos utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das biomassas.
- Apresentar um estudo de caso, em que se utilizou biomassa na remoção de efluentes oleosos pelo processo de bioadsorção.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR EFLUENTES OLEOSOS

A contaminação das águas por óleos combustíveis pode ocorrer a partir de atividades comuns, como também devido a acidentes com grandes derrames em corpos aquáticos.

Um exemplo de contaminação por atividades comuns do cotidiano é o derrame de combustíveis em postos de abastecimento. Apesar de subestimado, esse problema merece atenção devido à frequência com que acontece e o modo como coloca a saúde humana em risco, em que este tipo de contaminação pode estar relacionado pelo derrame de substâncias que possuem componentes altamente tóxicos (SANTOS, 2009).

Uma das principais causas para o aumento da frequência com que esse problema acontece foi o intenso avanço tecnológico e industrial, que gerou uma grande demanda por automóveis próprios e voltados para logísticas industriais (FREIRE, 2011).

Existem vários métodos para o tratamento de efluentes oleosos, incluindo métodos biológicos, físicos e químicos convencionais como extração por solvente (ROBERTS; THOMAS, 2006), centrifugação (COMBA; KAISER, 1990), oxidação (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011), floculação (ZHONG; SUN; WANG, 2003), coagulação, flotação (BENSADOK; BELKACEM; NEZZAL, 2007). Porém, esses métodos possuem várias desvantagens, tais como uma baixa eficiência, custos de operação elevados, principalmente por utilizar grandes quantidades de energia e problemas de recontaminação, além de não serem eficazes para o tratamento de emulsões estáveis com baixas concentrações de óleo (CHANG *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2014; TAN *et al.*, 2015).

Assim, o processo de adsorção surge como alternativa eficiente quando comparada aos demais, principalmente pelo fato do método requerer a utilização de adsorventes simples e de baixo custo. Além do mais, vários materiais vêm sendo estudados como adsorventes alternativos.

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo a ABNT NBR 10004:2004 a classificação dos resíduos sólidos é feita em relação aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública. Segundo essa mesma norma, ela classifica os resíduos sólidos como resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, em que se incluem também nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como, determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. Essa mesma norma técnica destaca ainda, que a identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem. Segundo a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução e em outras normas aplicáveis, em que a concentração máxima de óleos e graxas no descarte de efluentes líquidos em corpos receptores não deverá exceder a 20 mg/L.

As principais fontes de resíduos sólidos são: domiciliar, comercial, público, industrial, agropecuário, de atividades de mineração, entulhos, de serviços de saúde, resíduos radioativos e estações de tratamento de efluentes (lodos).

Segundo a ABNT NBR 10004:2004 os resíduos podem ser classificados de acordo com a sua fonte geradora como:

- Resíduos domiciliares: 0,5 e 1 kg por hab/dia.
- TIPO 1: Resíduos orgânicos cerca de 50 a 60%, incluindo-se os considerados não recicláveis.
- TIPO 2: Papéis e papelões, principalmente onde há atividade de escritórios, seguidos por plásticos, metais, vidros e outros materiais diversos.
- Resíduos comerciais possuem composição de acordo com o tipo de comércio gerador.

- O resíduo público é o gerado por serviços da própria prefeitura, tal como, poda de árvores, varrição de ruas e feiras livres.
- O resíduo industrial pode ser de diversos tipos, de acordo com a atividade da indústria, sendo a fonte mais comum de resíduos perigosos.
- A atividade agropecuária é uma das maiores geradoras de resíduos, mas felizmente, ocorre a reutilização ou reciclagem quase total dos resíduos, não causando danos consideráveis ao meio ambiente ou à saúde humana. O maior problema da atividade agrária na atualidade é o uso de agrotóxicos, mesmo com os programas de reciclagem de suas embalagens.
- A atividade de mineração, junto com o garimpo, é uma grande geradora de resíduos, principalmente os resultantes do desmatamento.
- Os resíduos da construção civil, mais conhecidos como entulhos, são materiais normalmente inertes, mas que ocupam volume ao serem descartados e podem causar aspecto visual desagradável. Sua reciclagem é simples, feita com sucesso por algumas prefeituras como Belo Horizonte e Ribeirão Preto e também por alguns recicladores particulares.
- Pneus e similares, resíduos dos serviços de saúde, de portos, aeroportos e terminais rodoferroviários internacionais, resíduos provenientes de estações de tratamento de efluentes (ETE's), óleos lubrificantes usados, pilhas e baterias eletrônicas, entre outros tipos de resíduos, são abrangidos por legislação específica.

2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO

A remoção de produtos orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-la de forma eficiente. Por esse motivo tem crescido consideravelmente a busca por tecnologias efetivas para removê-los, com um baixo custo. Dentre os vários tipos de tratamentos de águas residuárias contaminadas, o processo de separação por adsorção apresenta alto índice de seletividade geométrica ou de forma, como também seletividade energética ou eletrostática, sendo, portanto, uma alternativa viável para a separação da mistura óleo/água (SOUZA; LIMA; SILVA, 2011).

A adsorção é um dos processos mais eficazes de tratamento de águas residuais avançado, que indústrias empregam para reduzir poluentes orgânicos/inorgânicos perigosos presentes no efluente. A adsorção pode ser classificada em dois tipos: Sorção química e sorção física. Na adsorção química ou quimissorção as forças de interação são equivalentes às de uma reação química, a adsorção é devida as fortes associações químicas entre moléculas de adsorbato ao adsorvente de superfície, que é geralmente devido à troca de elétrons, sendo um processo irreversível para a maioria dos casos (RUTHVEN, 1984 e YAGUB *et al.*, 2014).

A adsorção física ou fisissorção é caracterizada por forças de Van der Waals, ou seja, por laços fracos entre adsorbato e adsorvente, sendo um processo de adsorção reversível (RUTHVEN, 1984). Os dados de uma adsorção física podem ser expressos por meios de equações empíricas. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982). No Quadro 1 encontram-se apresentadas as principais características que auxiliam na identificação da adsorção quanto ao tipo de fenômeno que está ocorrendo, se físico ou químico.

Quadro 1 – Principais características que melhor identifica o tipo de adsorção.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Causadas por forças de Van der Waals	Causadas por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Calor de adsorção entre 2 e 6 kcal.mol ⁻¹	Calor de adsorção entre 10 e 200 kcal.mol ⁻¹
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada é removida por aplicação de vácuo e aquecida a temperatura acima da de adsorção
Formação multicamada lenta ou rápida	Formação monocamada instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

Diversos materiais podem ser utilizados como agentes adsorventes de baixo custo, tais como, argilas, materiais silícicos e zeólitas, que são de natureza inorgânica; quitosana, semente de mamão, semente de maracujá, casca de arroz,

bagaço de cana de açúcar, algas, microalgas, os quais são resíduos sólidos agrícolas e subprodutos industriais (CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009). O agente adsorvente proveniente de biomassa recebe o nome de bioadsorvente. A biomassa é definida como um material orgânico que pode ser empregado de forma direta ou indireta nos mais variados processos industriais energéticos e de tratamento de efluentes como, geração de combustíveis (etanol, metanol e biodiesel), biogás, carvão vegetal, óleos (MCKENDRY, 2002).

2.3.1 Biossorção

A biossorção surge como um processo alternativo comparado aos métodos convencionais já existentes no tratamento das águas contaminadas por efluentes oleosos, como os derivados de petróleo (hidrocarbonetos).

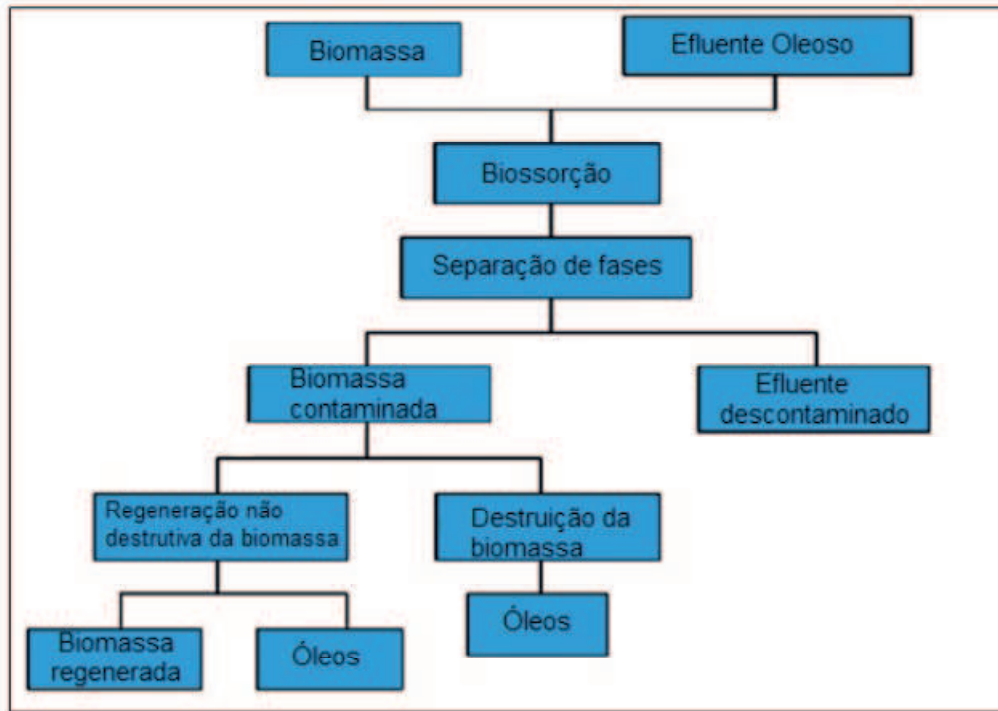
A biossorção pode ser definida como um processo em que se utiliza biomassa vegetal na retenção, remoção ou recuperação dos hidrocarbonetos contidos em um ambiente líquido, em que esse processo envolve duas fases distintas, uma fase líquida denominada de adsorvato e outra fase sólida adsorvente. É na fase líquida que se encontram os hidrocarbonetos dissolvidos, em que serão adsorvidos pelas biomassas devido a sua afinidade com tais espécies (AUTOR, ano).

A biossorção tem como principal característica o uso de biomassas orgânicas em que muitas vezes são derivadas de resíduos de processos industriais ou agrícolas, de bastante abundância e preço reduzido.

O processo de biossorção ocorre em etapas distintas em que o ponto de partida se dá com a adição da biomassa no efluente contaminado por óleos que se deseja descontaminar, ocorrendo assim, o processo de adsorção com o surgimento de duas fases distintas. A primeira fase é a líquida em que representa o efluente tratado, e, a segunda fase é a fase sólida composta pela biomassa contaminada pelos resíduos oleosos, podendo a mesma ser reaproveitada ou descartada corretamente (AUTOR, ano).

Na Figura 1 encontra-se ilustrado a exemplificação de um processo de biossorção, com um biossorvente presente em um efluente contaminado por óleos.

Figura 1 - Diagrama representativo de um processo de bioissorção de efluentes oleosos.



Fonte: Adaptado de Luz (2002) apud Huamán (2005).

2.3.1.2 Fatores que Influenciam o Processo de Bioissorção

O desempenho na sorção dos hidrocarbonetos pelas biomassas adsorventes depende de vários fatores, tais como, natureza do adsorvente, solubilidade do soluto, pH do meio e temperatura.

A natureza do bioadsorvente está relacionada com a sua capacidade de bioissorção devida à localização em que seus grupos funcionais se encontram, enquanto a solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente, já que grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Os baixos valores de pH favorecem a bioissorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a bioissorção das bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da bioissorção, que, em geral, é um processo exotérmico em que um aumento da temperatura implica em um abaixamento da quantidade adsorvida. Por outro lado, as baixas temperaturas favorecem o processo de bioissorção embora a velocidade e a extensão sejam afetadas por outros fatores (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

De um modo geral, os seguintes parâmetros operacionais devem ser avaliados: Tipo de adsorvente, concentração do soluto, pH, temperatura, tempo de contato e agitação (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

2.4 ANÁLISES UTILIZADAS NA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO POR BIOMASSA

2.4.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é demonstrada como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo assim a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. A cinética de adsorção pode ser guiada por diferentes processos:

a) *Transferência de massa externa*: Corresponde à transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula.

b) *Difusão no poro*: É ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros.

c) *Difusão na superfície*: Corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A avaliação da cinética dos processos de adsorção é um passo importante para o dimensionamento de sistemas utilizados para o tratamento de efluentes. Isso se deve ao fato de que a cinética desse processo fornece informações quanto ao seu mecanismo e, além disso, indica a velocidade da adsorção. Essa última informação é que irá determinar o tempo de residência do adsorbato na interface solução-material adsorvente (HO; MCKAY, 1999).

Para a compreensão adequada de um processo de adsorção é necessário conhecer tanto suas propriedades de equilíbrio como sua cinética. Com isso, o estudo da cinética química inclui um monitoramento cuidadoso das condições experimentais que influenciam a velocidade de uma reação química e, portanto, ajudam estabelecer os tempos de equilíbrio reacional. Esses tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito

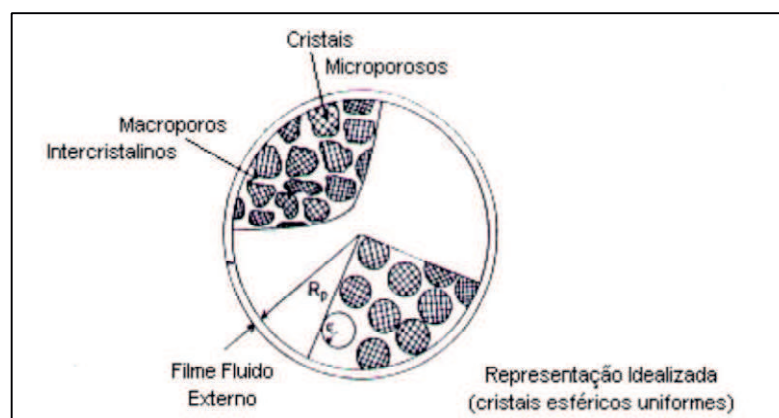
planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos. Informações obtidas com tais estudos destacam o possível mecanismo de adsorção e os diferentes estados de transição até a formação do complexo adsorvente-adsorbato e ajudam a desenvolver modelos matemáticos apropriados para descrever as interações (SEN GRUPTA *et al.*, 2011).

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com o estudo de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna de leito fixo ou fluidizado.

O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa. Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino.

Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: Resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas (RUTHVEN, 1984). Essas resistências podem ser observadas na Figura 2.

Figura 2 – Diagrama esquemático de *pellet* adsorvente.



Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

A resistência oferecida pelo filme líquido externo pode ser eliminada se o sistema for submetido à agitação.

A transferência de massa pode ser controlada pela combinação de todas as resistências, ou apenas por uma delas, dependendo das condições a que esteja submetido o sistema em estudo.

Na interpretação dos dados da taxa de adsorção, torna-se necessário conhecer o regime controlador que pode ser determinado por meio de mudanças nas condições operacionais como, por exemplo, o tamanho da partícula (RUTHVEN, 1984).

Com o objetivo de avaliar o mecanismo que controla o processo de adsorção, assim como a transferência de massa e as reações químicas, diversos modelos cinéticos são usados para testar os dados experimentais, com destaque para o modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) e o modelo de Ho e McKay (pseudo-segunda ordem) (ERRAIS *et al.*, 2011).

2.4.1.1 Modelo de 1ª Ordem

A cinética de pseudo-primeira ordem é definida pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Integrando a Equação (1) e considerando as condições de contorno $t = 0$, $t = t$ e $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 2.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Em que k_1 é a constante da velocidade de adsorção pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas de petróleo no equilíbrio e no tempo t dados em mg.g^{-1} . Os valores de k_1 podem ser obtidos a partir da inclinação da curva linear de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (ERRAIS *et al.*, 2011).

2.4.1.2 Modelo de 2ª Ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção, e representada pela Equação 3 (WU *et al.*, 2009).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Separando as variáveis de integração e integrando a Equação 3 nas condições iniciais de $q_t = 0$ e $t = 0$ e $q_t = q_t$ e $t = t$, obtemos a equação de pseudo-segunda ordem, em sua forma linear, que é definida pela Equação 4 (HO e MCKAY, 2004).

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_{eq}^2 + 1/Q_{eq} \quad (4)$$

Em que q_e e q_t (mg.g⁻¹) são a capacidade adsorviva no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, K_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo-segunda ordem.

A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e^2) e a constante da velocidade de adsorção K_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) podem ser obtidos a partir da inclinação $1/q_e$ e interseção $1/(K_2 q_e^2)$ do gráfico de (t/q_t) versus t (ERRAIS *et al.*, 2011).

2.4.2 Equilíbrio em Adsorção

O estudo do equilíbrio em adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido, este comumente chamado de adsorvente ou adsorbente, entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, este chamado adsorvato ou adsorbato, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema

atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (COONEY, 1999).

A obtenção das isotermas é sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (FERNANDES, 2005).

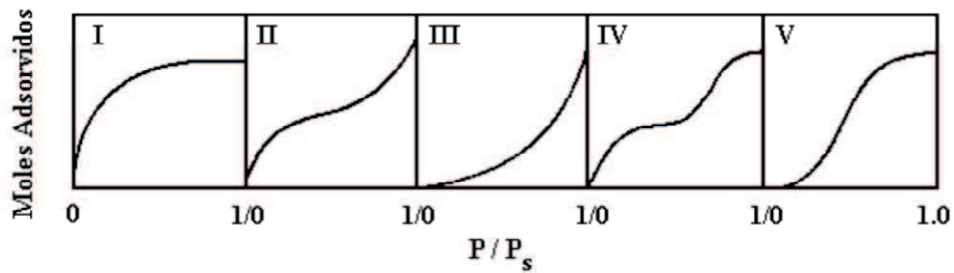
2.4.2.1 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são utilizadas para as análises do mecanismo, bem como a verificação das interações entre o adsorvente e o adsorbato, fazendo assim sua quantificação entre a distribuição do adsorbato entre a fase líquida e fase sólida (adsorvente) no equilíbrio, durante o processo de adsorção.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole, com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido. O procedimento experimental resume-se em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente, até atingir o equilíbrio.

Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (c em mg.L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (RUTHVEN, 1984). Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, destacaram que as isotermas de equilíbrio poderiam ser classificadas em cinco tipos, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Classificação das isotermas de BET.



Fonte: Adaptado de Ruthven (1984).

Na Figura 3 estão ilustradas as seguintes isotermas:

- Isotermas do tipo I – Comportamento apresentado por sólidos microporosos com superfícies externas pequenas, em que o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato. A quantidade adsorvida tende ao limite.
- Isotermas dos tipos II e III - A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.
- Isotermas dos tipos IV e V - São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

As isotermas podem ser representadas por modelos na forma de equações simples, que relacionam diretamente a massa adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase líquida.

Entre os modelos mais comumente utilizados para sua interpretação são utilizados os de Langmuir e Freundlich.

a) Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

O modelo considera ainda que a superfície do adsorvente seja completamente homogênea, e que um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto (SOTO *et al.*, 2011).

Portanto, no equilíbrio, o ponto de saturação é atingido quando não pode mais ocorrer adsorção. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente. A formação da monocamada depende da suposição que as forças intermoleculares diminuam com a distância e com isso só deve ocorrer uma única camada de soluto adsorvido (ÖZCAN *et al.*, 2004).

O modelo de Langmuir é o mais simples para descrever a adsorção em multicamadas, que é representado pela isoterma do tipo I. Essa isoterma pode ser considerada como o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente. Esse modelo considera que ocorre apenas adsorção monomolecular, ou seja, cada sítio pode abrigar apenas uma única molécula, a adsorção é localizada (há um número fixo de sítios no sólido e localização bem definida), as energias de adsorção de todos os sítios são iguais, cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada), não há interação entre as moléculas adsorvidas em sítios, e no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção (ATKINS, 1994; COONEY, 1999). A isoterma de Langmuir é definida pela Equação 5.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1+bc} \quad (5)$$

Em que, q/q_s = taxa de adsorção; q_s é a máxima capacidade de adsorção; b é o parâmetro da equação de Langmuir e c é a concentração do adsorbato na fase líquida.

b) Isotherma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é representada por uma equação empírica que prevê a existência de uma superfície em multicamadas e não a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Assim, utilizando esta equação uma possibilidade infinita de adsorção pode ocorrer (ALLEN *et al.*, 2004; SOTO *et al.*, 2011). Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção

com energias diferentes e assume que o aumento da concentração de adsorbato ocorre com o aumento da concentração de adsorbato na superfície adsorvente (ALLEN *et al.*, 2003).

A Equação 6 representa a expressão da Isoterma de Freundlich. Sua utilização está limitada a uma estreita faixa de concentrações e não segue a lei de Henry para baixas concentrações. É o modelo mais usado para adsorção de um único componente.

$$q_{eq} = KC_e^{1/n} \quad (6)$$

Em que:

q_{eq} : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg da biomassa/g de adsorvente).

K : Constante de Freundlich.

C_e : Concentração do equilíbrio (concentração final do soluto na solução).

n : Constante da equação de Freundlich.

c) Isoterma de Temkin

Esta isoterma contém um fator que considera as interações adsorvente-adsorbato. Ignorando valores de concentração extremamente baixos e altos, o modelo assume que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas na camada diminuiria de forma linear ao invés de logarítmica. O modelo de Temkin é definido pela Equação 7.

$$q_e = \frac{R.T}{B_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (7)$$

Em que q_e é a quantidade adsorvida ($\text{g}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$), R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), C_e é a concentração no equilíbrio (g.mL^{-1}) e B_T é o calor de sorção (J.mol^{-1}). B_T e K_T são os parâmetros da Isoterma de Temkin.

A forma linearizada da Equação 7 é definida pela Equação 8, em que os valores das constantes B_T e K_T são determinados por meio do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

$$q_e = \frac{R.T}{B_T} \ln K_T + \frac{R.T}{B_T} \ln C_e \quad (8)$$

2.4.3 Capacidade de Adsorção ou Sorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção e solventes orgânicos é baseado no método “Standard Methods of Testeng Sorbente Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F726-99, em que este método pode ser realizado utilizando recipientes tipo becker, com o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm do local onde será colocado, em uma cesta fabricada de tela de aço inoxidável e com malha ABNT 200 e abertura de 0,075 mm, a biomassa adsorvente de 1g a ser testado. Esses conjuntos devem ser pesados e colocados no becker contendo o solvente, onde permaneceram por 15 minutos.

Após o decorrer desse tempo, deve-se deixar escorrer o excesso de água por 15 segundos e realizar uma nova pesagem.

A quantidade de hidrocarbonetos adsorvidos pode ser calculada pela equação (9), determinando assim a eficiência de remoção do bioadsorvente.

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (9)$$

Em que:

P_1 : Peso do material após adsorção.

P_2 : Peso do material adsorvente seco.

Ad : Eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado (%).

2.5 PRINCIPAIS BIOADSORVENTES UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS

Na Tabela 1 está descrito uma comparação da eficácia das biomassas (casca de arroz, casca de coco, bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de caju, serragem de

madeira, sabugo de milho) utilizadas como adsorventes no tratamento de águas residuais de óleo emulsionado (óleos, graxas, gasolina, querosene, diesel) com as respectivas capacidades máximas de adsorção desses contaminantes.

Tabela 1 – Principais biomassas utilizadas na adsorção de efluentes oleosos.

AUTOR	BIOMASSA	CONTAMINANTE	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (mg g ⁻¹)
Khan <i>et al.</i> (2004)	Planta aquática	Óleos e graxas	827
	Casca de arroz	Óleos e graxas	298
	Casca de coco	Óleos e graxas	58
Pasila (2004)	Capim amarelo	Óleo lubrificante	4000
Santos <i>et al.</i> (2007)	Mesocarpo de coco	Gasolina tipo C	12.450
	Bagaço de cana-de-açúcar	Gasolina tipo C	11.780
	Serragem de madeira	Gasolina tipo C	8.710
	Sabugo de milho	Gasolina tipo C	8.610
Ibrahim <i>et al.</i> (2009)	Palha de cevada	Óleo de Canola e óleo mineral	613,3
Brandão (2010)	Bagaço de cana-de-açúcar	Gasolina	7000
Silva <i>et al.</i> (2011)	Casca de banana	Gasolina	6.700
	Bagaço de cana-de-açúcar	Gasolina	5.750
Boni (2012)	Bagaço de cana-de-açúcar	Óleos	6.650
Costa (2014)	Mandacaru	Gasolina	7.500
Neto <i>et al.</i> , (2015)	Bagaço de caju	Querosene	5.330
Augusta e Kalaichelvi (2016)	Casca de milho	Óleo diesel	1.610
Lima <i>et al.</i> (2016)	Sisal	Gasolina	4.790
Lima <i>et al.</i> (2016)	Palma Forrageira	Óleo lubrificante	2.872

Fonte: PRÓPRIA (2017).

Khan *et al.*, (2004) estudaram a remoção de óleos e graxas nos efluentes de postos de gasolina (mistura de óleos de motores, lubrificantes, perdas de gasolina, aditivos fluidos hidráulicos) que contaminam os deságues pluviais, utilizando-se de diferentes biomassas, com um efluente sintético obtido mediante a injeção de óleo de motor em água. As capacidades de adsorção obtidas por esses autores foram de 58 mg.g⁻¹ para a casca de coco, 298 mg.g⁻¹ casca de arroz e melhores resultados para a *Latifolia typha* (fibra cattail) 1107 mg.g⁻¹ e *Salvinia sp.* (planta aquática) 827 mg.g⁻¹.

Pasila (2004) avaliou a remoção de óleo lubrificante e óleo combustível presente em água utilizando capim amarelo como bioadsorvente. Foram obtidos valores da capacidade de adsorção de até 4000 mg de hidrocarboneto por g de capim amarelo.

Santos *et al.* (2007) averiguaram os desempenhos de quatro biomassas de baixo custo (sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana), buscando verificar qual apresentava melhor capacidade de adsorção de hidrocarbonetos leves. A biomassa que obteve a maior capacidade de adsorção foi o mesocarpo de coco ($13,0 \text{ mL.g}^{-1}$) e bagaço de cana ($12,3 \text{ mL.g}^{-1}$), seguidos com serragem de madeira ($9,1 \text{ mL.g}^{-1}$) e sabugo de milho ($9,0 \text{ mL.g}^{-1}$).

Ibrahim *et al.* (2009) estudaram a adsorção de óleo de canola e óleo mineral pela palha de cevada. Para ambos os óleos emulsionados em águas residuais, verificou-se que a adsorção estava fortemente relacionada com o pH da solução. A capacidade máxima de adsorção de óleo de canola e óleo mineral padrão determinada a partir da isoterma de Langmuir foi de 613,3 e 584,2 mg g^{-1} , respectivamente.

Brandão *et al.* (2010) obtiveram adsorção em torno de 7,0 g de gasolina/g de adsorvente, quando avaliaram a capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar para remoção de subprodutos de óleo de solução aquosa. O objetivo foi tratar as águas residuais contaminadas e enriquecer o bagaço para sua posterior utilização como combustível nas caldeiras. As experiências de adsorção foram realizadas em um reator agitado à temperatura ambiente para obter curvas cinéticas e isotermas de adsorção de gasolina em bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados indicaram o grande potencial do bagaço como adsorvente, uma vez que foi capaz de adsorver até 99% de gasolina.

Silva *et al.* (2011) desenvolveram um estudo comparativo do comportamento cinético da adsorção de gasolina em duas biomassas adsorventes, o bagaço de cana-de-açúcar e a casca de banana. O bagaço de cana-de-açúcar foi utilizado em sua forma natural seca, sendo apenas peneirado de forma a se obter partículas entre 1 e 2 mm de diâmetro. A casca de banana foi seca ao sol, triturada e peneirada de forma a se obter partículas de diâmetro entre 1 e 2 mm. Pode-se observar que para ambas as biomassas adsorventes, a cinética foi bastante rápida e a quantidade de gasolina adsorvida (q) para o bagaço de cana foi aproximadamente $6,0 \text{ mL.g}^{-1}$ e para a casca de banana foi de aproximadamente $7,0 \text{ mL.g}^{-1}$, indicando

assim que ambos os adsorventes podem ser considerados como satisfatórios para adsorção de gasolina.

Silva *et al.* (2011a) analisaram a capacidade de adsorção por solvente tais como gasolina, querosene e diesel usando como biomassas adsorventes a casca da banana e o mesocarpo do coco, em que tais adsorventes foram escolhidos por se tratarem de biomassas disponíveis em grande quantidade como resíduos. Pode-se observar que a adsorção pela casca da banana utilizando-se gasolina, querosene e óleo diesel foi respectivamente (3,0; 1,5 e 2,0) mL.g⁻¹, em que o melhor potencial de adsorção foi apresentado quando se utilizou o mesocarpo de coco em que ocorreu uma maior adsorção de gasolina com 8,0 mL.g⁻¹, vindo em seguida o óleo diesel com 6,5 mL.g⁻¹ e finalmente o querosene com 5,5 mL.g⁻¹.

Boni (2012) utilizou o bagaço da cana-de-açúcar como bioadsorvente alternativo, no tratamento de águas contaminadas com óleos. O efluente sintético foi simulado por meio de uma dispersão de água destilada e decahidronaftaleno, com concentração inicial de 8900 mg.L⁻¹. O óleo residual, após os experimentos de adsorção, foi quantificado por cromatografia gasosa. O processo de adsorção resultou na remoção de 80% de óleo em apenas 5 min de contato entre a dispersão e a biomassa. O melhor ajuste para a isoterma de adsorção foi obtido com o modelo de Langmuir-Freundlich, fornecendo uma capacidade máxima de adsorção de 6,65 g de hidrocarboneto/g de biomassa.

Costa (2014) avaliou a capacidade adsorptiva da biomassa mandacaru de dois estados do Brasil (Rio Grande do Norte e Paraíba) frente ao contaminante gasolina básica. Foi realizada a caracterização do mandacaru na forma de pó e o estudo da interação do contaminante com o adsorvente, por meio da obtenção das curvas cinéticas e de equilíbrio. Costa (2014) observou que a cinética de adsorção teve início após 5 minutos do contato mandacaru/gasolina. A quantidade máxima de gasolina adsorvida em mandacaru foi de aproximadamente 7,5 gramas por grama de adsorvente para a biomassa proveniente do RN e 6,0 gramas por grama de adsorvente para o mandacaru proveniente da PB.

Lima *et al.* (2014) estudaram a viabilidade do uso do mesocarpo do coco como alternativa para descontaminação de corpos aquáticos. Foram realizados estudos da cinética e de equilíbrio, com experimentos variando-se a espessura do leito diferencial de biomassa (2 e 3 mm) e as concentrações de contaminantes (1; 3 e 5%). Foram usados efluentes simulados utilizando-se uma mistura de óleo diesel e

gasolina em proporções iguais. Pode-se observar que a cinética de adsorção foi muito rápida e a quantidade adsorvida foi de aproximadamente $7,0 \text{ mL.g}^{-1}$.

Nascimento *et al.* (2014) pesquisaram o uso da palha de café como bioadsorvente na remoção de óleos e graxas de efluentes oleosos. Inicialmente, investigaram qual o melhor pH para a adsorção do óleo. Na etapa seguinte, o pH ótimo foi fixado para que então fossem avaliados os efeitos da concentração de bioadsorvente e do tempo de contato. Os autores verificaram que a concentração de bioadsorvente e o tempo de contato são fatores que influenciam de forma dependente, independentemente do processo adsorptivo de óleos e graxas em casca de café. Também foi possível observar que para a concentração inicial de 140 mg.L^{-1} e para os pH's ajustados de 3, 7 e 11 os percentuais de remoção foram respectivamente 50, 30 e 48% em relação a concentração inicial. Em relação a variável tempo de contato para os tempos analisados de 60, 120 e 180 minutos, nas respectivas concentrações 0,5; 1,0 e 2,0 g/100mL, os maiores percentuais de remoção foram de 80, 85 e 86% para as respectivas concentrações e tempos analisados.

Neto *et al.* (2015) avaliaram a capacidade de remoção de querosene, de uma emulsão querosene/água, utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. Primeiramente foi analisado o efeito do tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH) em diferentes concentrações, uma vez que o tratamento com álcali é capaz de desestruturar a lignina presente no bagaço, a qual dificulta o acesso aos sítios ativos do adsorvente. Foi evidenciado que a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH mostrou-se eficiente para o tratamento. As simulações de derramamento evidenciaram que, para o bagaço tratado com NaOH a eficiência de adsorção foi maior (5,33 g/g) que para o bagaço sem tratamento (1,64 g/g).

Almagro e Rocha (2015) analisaram a fibra de coco verde como material adsorvente. Foram testadas diferentes variáveis de operação, tais como pH, tempo de residência, concentração de adsorvente, temperatura do efluente e granulometria do adsorvente. As amostras analisadas tiveram os seus pH's ajustados para 2, 4, 6, 8, 10, 12, em que o pH considerado ótimo de acordo com os testes foi o pH = 2 com o percentual de remoção de 95%. O tempo de residência das amostras analisadas sob agitação foi feito em pH ótimo, ou seja, pH = 2 em intervalos de tempo de 10 min, 20 min e 1, 2, 3 e 4 h, em que as análises demonstraram a não tendência linear quanto à influência no tempo de contato do efluente com o adsorvente. A análise

dos resultados apresentados permitiu concluir que o melhor tempo de adsorção foi o de 60 min, com uma remoção de 95,77% no teor de óleos e gorduras. Os testes de concentração de adsorvente foram determinados ajustando o pH das amostras para pH = 2, adicionando 0,1; 0,2; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 g de fibras de coco. A temperatura ótima de adsorção foi determinada fixando o valor do pH, concentração de adsorvente e tempo de agitação previamente determinados e variando a temperatura em 25°C (ambiente); 40; 50; 60 e 70°C. A granulometria ótima de adsorção foi determinada fixando todas as variáveis anteriores em seus valores ótimos e utilizando a massa de adsorvente ideal em diferentes granulometrias, as fibras retidas nas peneiras de *mesh* 10, 14, 20, 24, 28 e no fundo. Observou-se que o melhor resultado no teor de remoção foi de 86,76%, referente ao fundo.

Silva *et al.* (2016) utilizaram o método adsortivo em leito diferencial, usando algas “arribadas” como biomassa adsorvente. Foram simulados corpos aquáticos contaminados por óleos, realizando-se avaliações cinéticas, utilizando-se conjuntos com 12 frascos erlenmeyer, aos quais foi adicionada a dispersão água/gasolina e em seguida a biomassa, nas proporções 40 mL de água para 12 mL de gasolina e 1,2 g da biomassa e, em seguida, foram mantidos sobre agitação por um tempo de 60 minutos com intervalos de 5 minutos entre as amostras a serem analisadas. Foram avaliados a influência da concentração do contaminante e o efeito da lavagem primária da alga. Os resultados obtidos indicaram que a biomassa estudada pode ser usada como material adsortivo para gasolina, com até 100% de adsorção do contaminante para as concentrações estudadas (3, 6 e 9%), contidas em dispersões em água e também em óleo diesel, tendo sido obtida a adsorção de até 70% do contaminante nas concentrações estudadas (3 e 4,5%). A influência da lavagem preliminar da biomassa, não foi representativa. Os resultados obtidos são relevantes para a ciência, a sociedade e o meio ambiente.

Amorim (2016) avaliou o poder adsortivo do resíduo gerado no processo de produção da cerveja como biomassa adsorvente em corpos aquáticos contaminados com composto orgânico, a fim de obter uma avaliação da cinética de adsorção, curvas de equilíbrio para formação das isotermas e estudos em leito diferencial. A cinética de adsorção foi realizada em três experimentos, sob agitação, com tempo variado de 5 a 60 minutos e intervalos de 5 minutos entre cada amostra analisada. As soluções continham 8,6; 12,0 e 15,6 mL de gasolina com 40 mL de água, em que cada experimento continha 12 amostras. Para a obtenção das isotermas de

equilíbrio foram realizadas 10 concentrações diferentes de água com agente contaminante gasolina, com variação de 5 a 50% do adsorbato e colocado sob agitação por 5 a 60 minutos para mistura das substâncias. Para o desenvolvimento do processo de adsorção em leito diferencial, foram realizadas 3 amostras de concentrações diferentes de água/gasolina com variação de 5,0; 7,5 e 10,0% do agente contaminante, em seguida, adicionou-se a biomassa seca durante um tempo de até 120 minutos. Os resultados demonstraram que a cinética de adsorção foi satisfatória com 50% do contaminante adsorvido, já os estudos envolvendo o equilíbrio de adsorção indicaram como capacidade máxima adsorvida pela biomassa $10,1 \text{ mL.g}^{-1}$ e no sistema de leito diferencial os resultados para as concentrações estudadas, o bagaço adsorveu quase todo o contaminante apresentando-se como um bom adsorvente de composto orgânico.

Augusta e Kalaichelvi (2016) estudaram a adsorção de óleo emulsionado utilizando a biomassa casca de milho. Os estudos de lote foram realizados variando a influência dos parâmetros do processo, como tempo de contato, pH, dosagem, velocidade e temperatura, para melhor capacidade de adsorção. O estudo apresentou resultados satisfatórios com capacidade de adsorção máxima de 1610 mg.g^{-1} após tratamento com um surfactante catiônico em equipamentos avançados, tais como micro-ondas e ultrassons.

Lima *et al.* (2016) realizaram o estudo da dinâmica da adsorção em leito diferencial, para a mistura heterogênea água/gasolina/sisal. Foram feitos experimentos preliminares para o estudo da cinética e equilíbrio em adsorção, identificando a formação de uma espuma sobrenadante, o que dificultou a quantificação da gasolina adsorvida. Para facilitar a visualização da quantidade adsorvida, o sisal passou por pré-tratamento com o objetivo de diminuir ou remover a espuma. O resultado para a capacidade de adsorção, obtido pelos experimentos cinéticos e de equilíbrio, foi em média de $4,79 \text{ g.g}^{-1}$. O estudo da adsorção em leito diferencial utilizando 5% de contaminante, equivalente a 200 mL, em 10 minutos atingiu 100% de remoção de gasolina presente no corpo d'água sintético.

A técnica de adsorção para avaliar o poder adsorptivo da palma forrageira (*Opuntia ficus*) foi estudada por Lima *et al.* (2016), com o objetivo de remover o óleo lubrificante presente nas águas de descarte de lava-jatos automotivos. Os resultados obtidos nas curvas cinéticas e isoterma de equilíbrio indicaram que a capacidade de adsorção do óleo estudado na palma forrageira foi em média $2,87 \text{ g.g}^{-1}$.

3 ESTUDO DE CASO

O estudo de caso foi realizado abordando o trabalho de dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), em 2015, pela autora Thaíse da Silva Borges, intitulado: **Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo.**

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Borges (2014) estudou a utilização da fibra obtida do pseudocaulo da bananeira prata (*Musa paradisiaca*) como material adsorvente em derramamento de petróleo. Isso porque as fibras naturais se apresentam como uma opção de material adsorvente com as vantagens de serem materiais naturais, obtidos de fontes renováveis, biodegradáveis e de menor custo, em relação aos materiais sintéticos. O autor realizou um planejamento estatístico desenvolvido para a identificação das variáveis significativas no processo investigado. As variáveis avaliadas foram: Volume de petróleo, temperatura e agitação do sistema. Foram realizados procedimentos experimentais para a construção das curvas de cinética e de equilíbrio de adsorção. Por fim, foram descritos os modelos matemáticos utilizados para correlacionar os dados experimentais da curva de equilíbrio.

3.1.1 Planejamento Estatístico Experimental

Neste estudo foram investigadas três variáveis: Volume de petróleo, temperatura e agitação, levando a um fatorial de 2^3 . Nesse planejamento seria necessária a realização de 8 ensaios, com 3 repetições no ponto central. Dessa maneira, foram realizados 11 experimentos.

O planejamento estatístico foi realizado com o petróleo 1 que possui maior grau de parafinização em relação ao petróleo 2, visando a determinação das variáveis relevantes no processo de adsorção investigado. Os ensaios foram desenvolvidos utilizando-se dois níveis de cada uma das variáveis, (A) volume de petróleo (5,0 e 10,0 mL); (B) temperatura (25 e 40°C) e (C) agitação do sistema (0 e 180 rpm), conforme apresentado na Tabela 2. O tempo de contato entre a fibra

(0,500 g) e o petróleo foi de 60 minutos, em conformidade com o realizado por Annunciado, Sydenstricker e Amico (2005), e o volume total da mistura água/petróleo foi de 100 mL.

Tabela 2 – Variáveis independentes.

	Nível (-)	Nível (+)	Ponto central (PC)
Volume de Petróleo (mL)	5,0	10,0	7,5
Temperatura (°C)	25,0	40,0	32,5
Agitação do sistema (rpm)	0	180,0	90,0

Fonte: Adaptado de Borges (2015).

3.1.2 Cinética de Adsorção

Para construir a curva da cinética de adsorção da fibra foram utilizados os dois tipos de petróleos, caracterizados previamente. Em cada experimento foram utilizados 5 mL de petróleo, 95 mL de água e 0,5000 g de fibra (medido em uma balança analítica Shimadzu AX200 com precisão de +/-0,0001 g). A mistura água, petróleo e fibra foi colocada em um banho Dubnoff Q226M1, da marca Quimis, na temperatura de 40°C (+/- 0,5°C), e agitação de 180 rpm. Depois de transcorrido o tempo definido, a mistura foi filtrada a vácuo com o auxílio de papel filtro quantitativo (diâmetro da maioria dos poros de 8 µm), e o produto obtido, constituído pela fibra mais o material sorvido, foi pesado em balança analítica. Para o sistema utilizando o petróleo 1 foram adotados os tempos de equilíbrio de 5; 10; 20; 40; 50 e 60 minutos. Para o sistema utilizando o petróleo 2 foram adotados os tempos de 1; 3; 5; 10; 20; 30; 40; 50 e 60 minutos. Cada ponto da curva foi realizado em duplicata. Os valores obtidos foram utilizados no cálculo do balanço de massa, em que a sorção foi expressa na forma de quantidade de óleo adsorvido por massa seca da fibra, de acordo com a Equação 10.

$$S = \frac{(S_t - S_0)}{S_0} \quad (10)$$

Sendo S a capacidade de sorção da fibra, expressa em grama de material adsorvido por grama de fibra ($g_{\text{adsorvato}}/g_{\text{adsorvente}}$); S_t a massa total da amostra após a sorção e S_0 a massa inicial da fibra seca. Os valores obtidos foram utilizados para construir as isotermas com a cinética de adsorção.

3.1.3 Equilíbrio de Adsorção

Devido ao fato de o número de sítios disponíveis para a adsorção ser fixo, a sorção ocorre até o equilíbrio ser atingido. Para a investigação da quantidade de petróleo necessária para “saturar” a fibra, ou seja, para a determinação do maior volume de petróleo que pode ser sorvido pela fibra, foi construída a curva do equilíbrio de adsorção.

Nos experimentos foram utilizadas quantidades fixas de 0,5000 g da fibra e volumes crescentes de 0; 2; 4; 6; 8 e 10 mL do petróleo 2, menos viscoso, sendo o restante do volume completado com água até que o volume final da mistura água/petróleo de 100 mL fosse obtido. Os experimentos foram realizados em um banho Dubnoff Q226M1, da marca Quimis, na temperatura de 40°C (+/- 0,5°C), e agitação de 180 rpm. Depois de transcorrido o tempo definido de 1 hora (tempo encontrado no estudo da cinética de adsorção como tempo necessário para que o petróleo 2 atinja o equilíbrio), a mistura foi filtrada a vácuo, com a utilização de um filtro de tecido não tecido (TNT), e o produto obtido, constituído pela fibra mais o material sorvido, foi pesado em balança analítica de precisão Shimadzu AX200 com precisão de +/-0,0001 g).

3.1.4 Modelagem Matemática

O estudo do equilíbrio de adsorção fornece informação sobre a capacidade de adsorção de um determinado adsorvente e é representado por uma isoterma de adsorção, que é caracterizada por certos valores constantes, que expressam propriedades da superfície e afinidade do adsorvente. Neste trabalho, a regressão linear dos modelos de Freundlich (Equação 2), Langmuir (Equação 4) e Temkin (Equação 6) foi utilizada para obtenção dos valores estimados, solicitados pelo pacote de tratamento gráfico para a realização da regressão não linear dos dados.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Planejamento Estatístico Experimental

O petróleo utilizado nesta etapa do trabalho foi o petróleo 1, que é um óleo mais parafínico em relação ao petróleo 2. A menor temperatura utilizada foi de 25°C, que é o limite do ponto de fluidez deste óleo.

Na Tabela 3 está descrito o planejamento estatístico dos experimentos, em que o sinal (-) indica o nível menor e o (+) o nível maior de cada variável independente, com os resultados obtidos. As três últimas linhas representam o ponto central (PC), obtido por meio do cálculo da média dos pontos máximo e mínimo. A última coluna à direita (Resposta) apresenta os valores da sorção obtidos pela Equação 8, expressos em $g_{adsorvato}/g_{adsorvente}$, que quantifica a variável dependente.

Tabela 3 – Planejamento estatístico experimental 2^3 com 3 repetições no ponto central.

ENSAIO	(A) VOLUME PETRÓLEO	(B) TEMPERATURA	(C) AGITAÇÃO	RESPOSTA (SORÇÃO)
1	-	-	-	6,45
2	+	-	-	14,04
3	-	+	-	5,37
4	+	+	-	13,26
5	-	-	+	7,31
6	+	-	+	14,24
7	-	+	+	5,51
8	+	+	+	11,91
9	PC	PC	PC	8,01
10	PC	PC	PC	8,48
11	PC	PC	PC	6,85

Fonte: Adaptado de Borges (2015).

Os dados experimentais obtidos foram tratados por um pacote estatístico, para em seguida serem realizadas as análises dos resultados e a identificação das variáveis significativas para o processo. O pacote investiga e modela a relação entre as variáveis estudadas e fornece os efeitos, erros padrão, T(4) (indicando a

diferença calculada em unidades de desvio-padrão), os coeficientes e os erros padrão dos coeficientes. Os efeitos representam a variação da variável dependente (Resposta) em função da variação da variável independente, assim, quanto maior o valor do efeito, maior é sua influência sobre a Resposta. O erro padrão avalia a precisão do cálculo da média populacional, então, quanto melhor a precisão no cálculo da média populacional, menor será o erro padrão. O valor de T(4) indica o tamanho da diferença em relação à variação dos dados na amostra. O coeficiente representa a equação do plano e o erro padrão do coeficiente indica o erro associado aos coeficientes.

Tabela 4 - Efeitos estimados.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO	T(4)	COEFICIENTE	ERRO PADRÃO COEFICIENTE
Variáveis/ Intercessão	9,2209	0,4781	19,2858	9,2209	0,4781
(A)	7,2025	1,1213	-6,4234	3,6012	0,5606
(B)	-1,4975	1,1213	-1,3355	-0,7487	0,5606
(C)	-0,0375	1,1213	-0,0334	-0,0187	0,5606
A com B	-0,0575	1,1213	-0,0513	-0,0287	0,5606
A com C	-0,5375	1,1213	-0,4794	-0,2687	0,5606
B com C	-0,5675	1,1213	-0,5061	-0,2837	0,5606

Fonte: Adaptado de Borges (2015).

A Equação 11 foi obtida a partir dos dados apresentados na Tabela 4. Esta equação é denominada de equação empírica, pois por meio dela é possível prever resultados para valores não testados experimentalmente dentro da faixa dos valores testados.

$$R = 9,2209 + 3,6012A - 0,7487B - 0,0187C - 0,0287AB - 0,2687AC - 0,2837BC \quad (11)$$

Em que R é a resposta, sorção, A é o volume de petróleo utilizado, B é a temperatura e C é a agitação do sistema.

O valor de R² obtido foi 91,58, indicando que 91,58% dos resultados podem ser explicados pelo modelo. Esse valor representa um bom coeficiente de determinação do modelo.

A Tabela 5 apresenta a análise de variância também conhecida como ANOVA (*Analysis of variance*), utilizada para aceitar ou rejeitar, estatisticamente, as hipóteses investigadas com os experimentos. O objetivo desta técnica é analisar a variação média dos resultados dos testes e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema (GALDÁMEZ, 2002).

Na análise estatística o exame dos resíduos é fundamental para a avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Cada soma dos quadrados está associada a um determinado número de graus de liberdade, e a divisão de cada soma quadrática pelos respectivos graus de liberdade gera a média quadrática. O único valor de $F_{\text{calculado}}$ maior que o F_{tabelado} (6,16) é o referente à variável A (volume de petróleo), por isso, seu p-valor é menor que 0,05. Conforme MacMillan *et al.* (2007), o p-valor é um dado estatístico que detalha o quanto existe de evidência para rejeitar a explicação mais comum para o conjunto de dados. Nesse estudo foi considerado que uma variável é avaliada como significativa quando seu p-valor for menor que 5%. A análise de variância confirma que, para 95% de confiança, dentre as variáveis investigadas, a que influenciou a sorção da fibra foi a variável A (volume de petróleo), pois foi a única que apresentou p-valor abaixo de 0,05.

O valor de $F_{\text{calculado}}$ apresentado na Tabela 5 para a variável A foi superior ao valor de F_{tabelado} , podendo-se considerar a regressão significativa para essa variável não apenas estatisticamente, mas também útil para fins preditivos. Assim, pode-se deduzir que o modelo obtido na Equação 9 foi preditivo, sendo possível sob este critério, gerar a respectiva superfície de resposta.

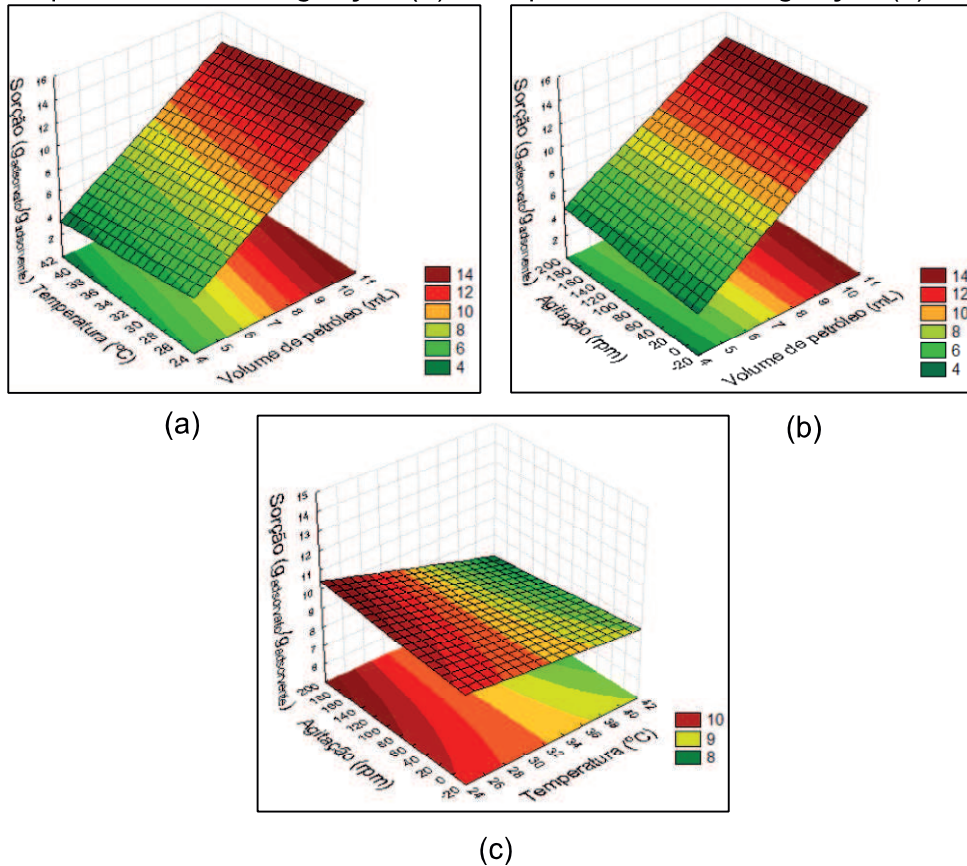
Tabela 5 – Análise de variância ANOVA.

FATOR	SOMA QUADRÁTICA	GRAU DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	F CALCULADO	P-VALOR
(A)	103,7520	1	103,7520	41,2602	0,0030
(B)	4,4850	1	4,4850	1,7836	0,2526
(C)	0,0028	1	0,0028	0,0011	0,9749
A com B	0,0066	1	0,0066	0,0026	0,9616
A com C	0,5778	1	0,5778	0,2298	0,6567
B com C	0,6441	1	0,6441	0,2561	0,6394
Erro	10,0583	4	2,5146		
Total SS	119,5267	10			

Fonte: Adaptado de Borges (2015).

A Figura 4 (a, b, c) apresenta as superfícies de respostas obtidas, as quais possibilitam a identificação das condições que provocaram maior sorção pela fibra.

Figura 4 – Superfície de resposta: Volume de petróleo versus temperatura (a); Volume de petróleo versus agitação (b); Temperatura versus agitação (c).



Fonte: Adaptado de Borges (2015).

Observando a Figura 4(a) percebe-se que o volume de petróleo (A) apresentou grande influência no sistema em estudo, enquanto a temperatura (B) não provocou alterações significativas. A legenda no canto direito da figura descreve a equivalência entre a escala de cores e a sorção, em $g_{adsorvato}/g_{adsorvente}$.

Na Figura 4(b) é apresentada a superfície de resposta gerada pela interação entre o volume de petróleo (A) e a agitação (C). É possível perceber que o volume de petróleo apresentou grande influência no sistema em estudo, enquanto a agitação não provocou alterações significativas.

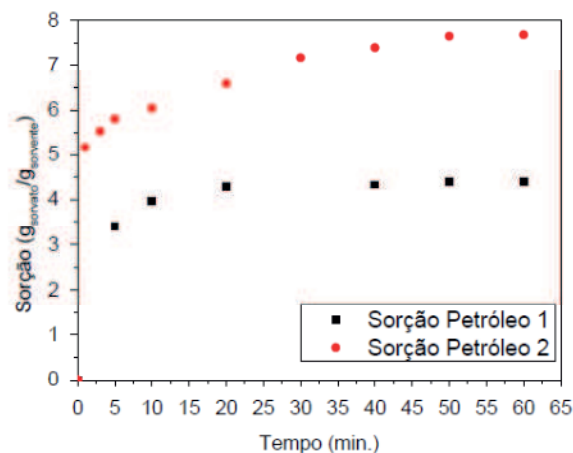
A Figura 4(c) apresenta a superfície de resposta gerada pela interação entre a temperatura (B) e a agitação (C). É possível perceber que a agitação do sistema não provocou alterações significativas na sorção e que a temperatura (B) apresentou influência mais efetiva no sistema do que a agitação, tendo sido encontrado maiores

valores de sorção (Resposta) em menores temperaturas, característica de processos de fisissorção. Apesar da existência de uma linha de tendência indicando maior sorção em menores temperaturas, a temperatura e agitação não são variáveis estatisticamente significativas para o sistema em estudo, nas condições estabelecidas.

3.2.2 Cinética de Adsorção

As curvas de cinética de adsorção (Figura 5) foram construídas com valores obtidos nos experimentos, onde a capacidade de adsorção de óleo pelas fibras foi monitorada de 0 a 60 minutos. As curvas cinéticas são apresentadas na forma de capacidade de adsorção da fibra, ou seja, quantos gramas de adsorvato foram adsorvidos por grama de biomassa, em função do tempo de contato.

Figura 5 – Curvas de cinética de adsorção da fibra de bananeira para petróleo 1 e petróleo 2 à 40°C e 180 rpm.



Fonte: Adaptado de Borges (2015).

Como esperado, a capacidade de adsorção das fibras cresce com o aumento do tempo de contato entre a fibra e a mistura água/óleo até atingir valor constante, saturação da fibra.

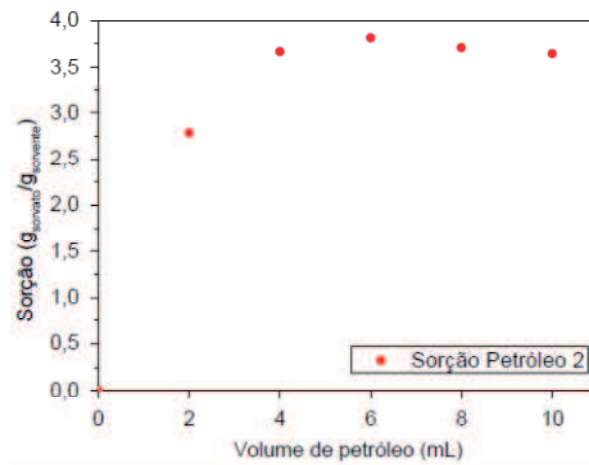
As curvas de cinética de adsorção apresentadas na Figura 5 revelaram que o petróleo 1, mais viscoso, atingiu o equilíbrio a partir de 20 minutos de contato entre a fibra e o sistema, enquanto o petróleo 2, menos viscoso, teve uma cinética de sorção mais lenta, atingindo o equilíbrio em torno de 60 minutos após o contato entre a fibra e o sistema. Em contrapartida, a capacidade de adsorção da fibra em

contato com o petróleo 2 foi maior ($7,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$) que com o petróleo 1 ($4,26 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$). Considerando um tempo de contato entre a fibra e o sistema de 60 minutos, a capacidade de adsorção da fibra foi cerca de 60% maior para o petróleo 2 do que para o petróleo 1.

3.2.3 Equilíbrio de Adsorção

A Figura 6 ilustra os resultados obtidos, em que se percebe que o equilíbrio foi atingido a partir da utilização de 4,0 mL de petróleo e 96,0 mL de água, para 0,5 g de fibra.

Figura 6 – Curva de equilíbrio de adsorção da fibra de bananeira para o petróleo 2, a 40°C e 180 rpm.



Fonte: Adaptado de Borges (2015).

A capacidade de adsorção obtida foi de $3,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, valor diferente do observado na curva de cinética de adsorção, que foi de $7,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$. Todas as condições e os procedimentos experimentais adotados para a construção de ambas as curvas foram iguais, exceto o filtro utilizado na etapa de filtração. Por se tratar de uma análise gravimétrica, a pesagem do material adsorvente e do material adsorvido foi uma etapa muito importante para a determinação da capacidade de adsorção da fibra. Por isso, devido ao tecido não tecido (TNT) ser um material que possui diâmetro dos poros maior que o papel quantitativo, permitiu a passagem de maior quantidade do fluido, água e óleo, restando como filtrado um material mais seco, com menor massa. Essa diferença na condição experimental

justifica a discrepância no valor encontrado para a capacidade de adsorção da fibra na curva de cinética e de equilíbrio de adsorção.

A comparação dos resultados obtidos com outros dados de adsorção relatados na literatura não é adequada porque além das diferenças existentes entre as metodologias adotadas por diversos autores, as características dos óleos utilizados nos experimentos também afetam a capacidade de adsorção.

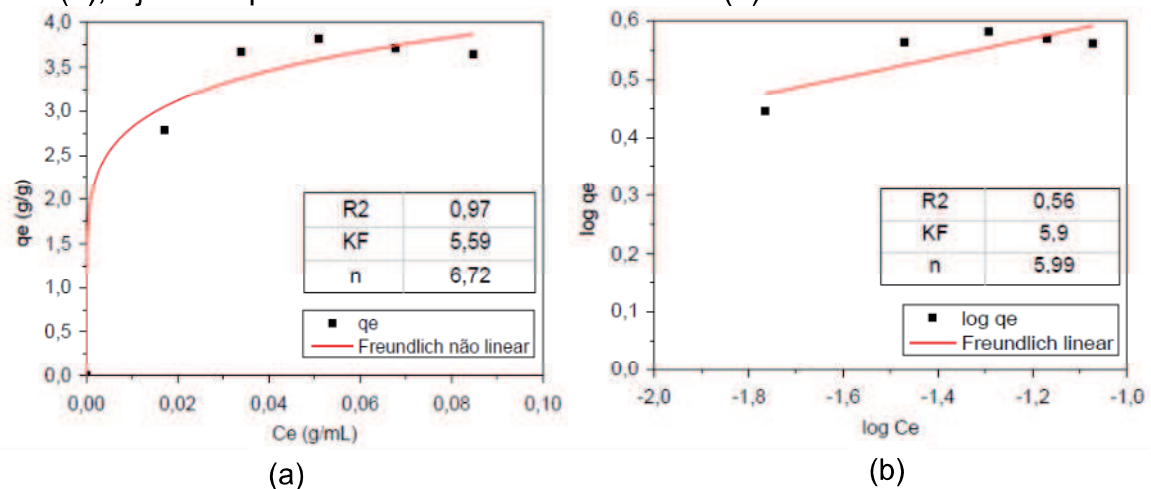
3.2.4 Modelagem Matemática

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando os modelos propostos por Freundlich, Langmuir e Temkin. Os parâmetros foram ajustados por meio das equações lineares e não lineares dos modelos propostos.

3.2.3.1 Equação de Freundlich

A correlação dos resultados experimentais do equilíbrio de adsorção por meio do modelo proposto por Freundlich, utilizando sua equação não linear e linear, estão representados nas Figuras 7 (a) e 7 (b), respectivamente.

Figura 7 – Curva de equilíbrio de adsorção: Ajustada pelo modelo de Freundlich não linear (a); Ajustada pelo modelo de Freundlich linear (b).



Fonte: Adaptado de Borges (2015).

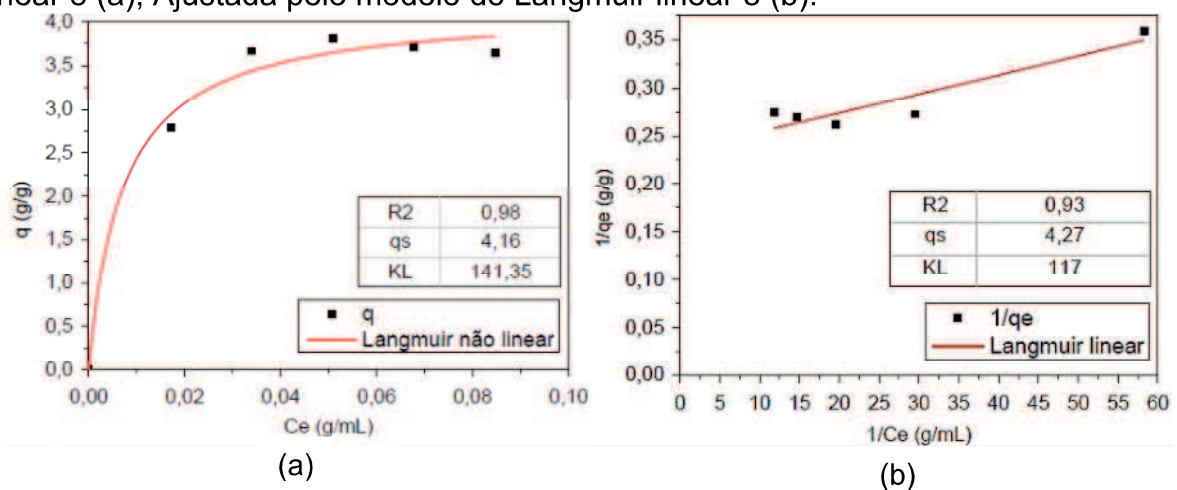
Comparando as Figuras 7 (a) e 7 (b) percebe-se que os resultados se ajustaram melhor ao modelo de Freundlich por meio da regressão não linear, em

comparação com a regressão linear. Os valores obtidos para os parâmetros da isoterma de Freundlich (KF e n) exibiram valores próximos tanto para o ajuste não linear quanto para o linear.

3.2.3.2 Equação de Langmuir

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção também foram correlacionados utilizando o modelo proposto por Langmuir, por meio de sua equação não linear e linear e encontram-se representados nas Figuras 8 (a) e 8 (b), respectivamente.

Figura 8 – Curva de equilíbrio de adsorção: Ajustada pelo modelo de Langmuir não linear 8 (a); Ajustada pelo modelo de Langmuir linear 8 (b).



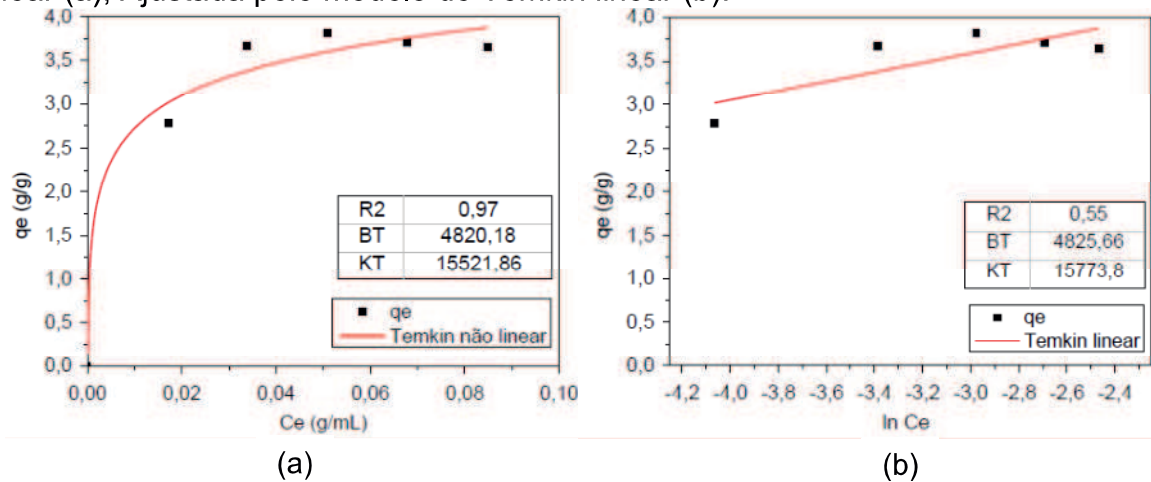
Fonte: Adaptado de Borges (2015).

Os resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir por meio da regressão não linear, em comparação com a regressão linear. Os valores obtidos para os parâmetros da isoterma de Langmuir (KL e q_s) exibiram valores próximos tanto para o ajuste não linear quanto para o linear.

3.2.3.3 Equação de Temkin

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram correlacionados utilizando também o modelo proposto por Temkin, por meio de sua equação não linear e linear. Os resultados estão representados nas Figuras 9 (a) e 9 (b), respectivamente.

Figura 9 – Curva de equilíbrio de adsorção: Ajustada pelo modelo de Temkin não linear (a); Ajustada pelo modelo de Temkin linear (b).



Fonte: Adaptado de Borges (2015).

O modelo de Temkin ajustou melhor os dados experimentais por meio da regressão não linear, em comparação com a regressão linear. Os parâmetros da isoterma de Temkin (KT e BT) exibiram valores próximos tanto para o ajuste não linear quanto para o linear. O parâmetro BT , referente ao calor de sorção, encontrado em torno de $4,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$, indica fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato. Segundo Anwar *et al.*, (2010) calores de sorção menores que 8 kJ.mol^{-1} indicam baixa interação entre o adsorvato e o adsorvente, característica de processos de fisissorção.

A Tabela 6 apresenta o coeficiente de correlação e os parâmetros obtidos por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

Tabela 6 – Coeficiente de correlação e parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin.

	LANGMUIR		FREUNDLICH			TEMKIN		
	NÃO LINEAR	LINEAR		NÃO LINEAR	LINEAR		NÃO LINEAR	LINEAR
R^2	0,98	0,93	R^2	0,97	0,56	R^2	0,97	0,55
K_L	141,35	117	K_F	5,59	5,9	K_T	15521,86	15773,8
q_s	4,16	4,27	N	6,72	5,99	B_T	4820,18	4825,66

Fonte: Adaptado de Borges (2015).

Dentre os três modelos aplicados, o de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação dos dados experimentais, sendo o que melhor se adequou aos resultados, fato que pode ser justificado por ser, dentre os modelos testados, o único que descreve adsorção em monocamada.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a revisão literária realizada nesta pesquisa, os principais bioadsorventes utilizados no tratamento de efluentes oleosos observados foram o sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana, casca da banana e o mesocarpo do coco, pseudocaule de bananeira, bagaço de caju, casca macadâmia, fibra de coco verde e algas, sisal e palma forrageira, em que se percebe que foram realizados estudos com diversas variáveis, como pH, concentração, granulometria da biomassa, tempo e temperatura.

Os métodos mais utilizados para avaliar a capacidade de adsorção das biomassas, foram a cinética de adsorção, isotermas de equilíbrio, teste de avaliação da capacidade de adsorção e solventes orgânicos, baseado no manual “Standard Methods of Testeng Sorbente Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F726-99. Além da modelagem matemática dos resultados.

No estudo de caso, foi apresentada uma análise da utilização da fibra obtida do pseudocaule da bananeira como material adsorvente em derramamento de petróleo. A curva do equilíbrio de adsorção, obtida com o petróleo menos viscoso, indicou capacidade de sorção de $3,7 \text{ g}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$. Comparando-se os fatores de correlação obtidos por meio dos modelos matemáticos aplicados, o modelo de Langmuir não linear apresentou os maiores valores de R^2 . O modelo de Temkin forneceu calor de sorção de $4,82 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, característico de processos de adsorção física (fisissorção).

Há, na verdade, uma gama de biomassas já exploradas e outras que ainda não foram. Mas, em um apanhado geral, o presente trabalho, cumpriu seu papel de realizar uma abordagem teórica sobre o processo de adsorção de contaminantes oleosos utilizando biomassas.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. **Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p.322–333, 2004.
- ALMAGRO, A. S. ROCHA, S. M. S. **Aplicação de bioadsorvente de casca de coco verde para o tratamento de efluentes oleosos.** XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – Unicamp- Campinas/ São Paulo, 19 a 22 de julho de 2015.
- AMORIM, F. V. **Estudo do poder adsorptivo do resíduo gerado na produção de cerveja utilizando sistema em leito diferencial.** Trabalho de Conclusão do Curso de Química Industrial, Departamento de Química, Universidade Estadual da Paraíba, 2016.
- ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. **Avaliação da capacidade de sorção de óleo cru de diferentes fibras vegetais.** Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.
- ANWAR, J.; SHAFIQUE, U.; ZAMAN, W.; SALMAN, M.; DAR, A.; ANWAR, S. **Removal of Pb(II) and Cd (II) from water by adsorption on peels of banana.** *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1752-1755, 2010.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry.** 5ª edição, capítulo 28, Oxford University Press, pp. 961 - 1006, 1994.
- AUGUSTA, P.; KALAICHELVI, P. **Investigation on microwave and ultrasound-assisted corn husk for the removal of emulsified engine oil from water.** *Desalin. Water Treat.*, 57, pp. 13120–13131, 2016.
- BARAKAT, M. A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater.** *Arabian Journal of Chemistry*, v, p. 361–377, 2011.
- BENSADOK, K.; BELKACEM, M.; NEZZAL, G. **Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation.** *Desalination*, v. 206, 440–448, 2007.
- BONI, H. T. **Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos.** Dissertação (Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2012.
- BORGES, T. S. **Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador/BA, 2015.
- BRANDÃO P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. **Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent.** *Journal of Hazardous Materials*, n.175, p.1106–1112, 2010.
- CHANG, Q.; WANG, Y.; CERNEAUX, S.; ZHOU, J.; ZHANG, X.; WANG, X.; DONG, Y. **Preparation of microfiltration membrane supports using coarse alumina grains coated by nano TiO₂ a raw materials.** *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, 4355–4361, 2014.

- COMBA, M. E.; KAISER, K. L. **Suspended particulate concentrations in the St. Lawrence River (1985–1987) determined by centrifugation and filtration.** *Science of the Total Environment*, v. 97, 191–206, 1990.
- CONAMA, 2011. **Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 430.**
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** USA: Lewis Publishers, 1999.
- COSTA, K. J. B. **Utilização do mandacaru (*cereus jamacaru*) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial), Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.
- CRINI, G. **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.** *Bioresource Technology*. v. 97, p. 1061-1085, 2006.
- ERRAIS, E.; DUPLAY, J.; DARRAGI, F.; RABET, I.; AUBERT, A.; HUBER, F.; MORVAN, G. **Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters.** *Desalination*, v. 275 p. 74–81, 2011.
- FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.** Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, p. 78, 2005.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípio das Operações Unitárias.** Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.
- FREIRE, P. A. C. **Bombeamento e tratamento de plumas de hidrocarbonetos em diferentes aquíferos contaminados por postos de combustíveis.** 140p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2011.
- GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** Dissertação (Mestrado). São Carlos: Universidade de São Carlos/SP, 2002.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review.** *Journal of Environmental Management*. v. 90, p. 2313-2342, 2009.
- HO, Y.S., MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** *Process Biochemistry*, Vol. 34, 1999.
- HUAMÁN, P. G. A. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*cocos nucifera*).** Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.
- IBRAHIM, S.; ANG, HA-MING.; WANG, S. **Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw.** *Bioresource Technology*, n. 100, p. 5744–5749, 2009.
- KHAN, E.; VIROJNAGUD, W.; RATPUKDI, T. **Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff.** *Chemosphere*. Nov;57(7):681-9, 2004.
- LEE, Y. I.; EOM, J. H.; KIM, Y. W.; SONG, I. H. **Effect of clay-mineral composition on flexural strength of clay-based membranes.** *Journal of the Korean Ceramic Society*, v. 51, 380–385, 2014.

- LIMA, L. M. R.; OLIVEIRA, E. D. C.; NEPOMUCENO, T. C.; DINIZ, N. M. R.; SILVA, V. L. M. M.; ALMEIDA, M. M. **Caracterização e uso da mucilagem do sisal (*Agave sisalana*) na adsorção de gasolina em leito diferencial**. In: XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza/CE, 2016.
- LUZ, A. B.; Sampaio, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**, 3ª edição rev. e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.
- MacMILLAN, A.; PRESTON, D.; WOLFE, J.; YU, S. Basic Statistics: mean, median, average, standard deviation, z-scores, and p-value. **The Michigan Chemical Process Dynamics and Controls Open Text Book**, 2007.
- MCKENDRY, P. **Energy production from biomass (part 1): overview of biomass**. Bioresource Technology, Volume 83, Nº 1, p. 37-46, 2002.
- NASCIMENTO, R. F.; CREMASCO, L. F.; LACERDA, J. X.; ROCHA, S. M. S.; PORTO, P. S. S. **Estudo da utilização da palha de café como adsorvente de resíduos oleosos**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis/SC, 19 a 22 de out. 2014.
- NETO, F. B.; RODRIGUES, G. G. M.; KISTER, A. G.; ALMAGRO, A. S.; NUCCI, E. R.; ROCHA, S. M. S. **Casca de macadâmica como bioadsorvente para óleos e graxas**. XXXVII ENEMP- Universidade Federal de São Carlos/ São Paulo, 18 a 21 de out. 2015.
- OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review**. *Science of the Total Environment*, v. 409, 4141–4166, 2011.
- OZCAN, A. S.; OZCAN, A. **Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acidactivated bentonite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.
- OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. **Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay**. *Journal of Environmental Management* v.92, p. 3082 e 3090 2011.
- PASILA, A. **A biological oil adsorption filter**. *Marine Pollution Bulletin*, n. 49, p. 1006–1012, 2004.
- ROBERTS, P. H.; THOMAS, K. V. **The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment**. *Science of The Total Environment*. 2006; 356: 143-153.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SANTOS, D. A. R. **Análise do monitoramento ambiental e da delimitação das plumas de contaminantes provenientes de vazamentos em postos de combustíveis: estudos de caso no Médio Vale do Paraíba**. 2009. 126 f.
- SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H.; **Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos**. *Química Nova*, v. 30, n. 2, 327-331, 2007.
- SILVA, V. L. M. M.; MEDEIROS, K. M. S.; ALVES, I. T. F.; SOUSA, E. S. J.; LIMA, L. M. R. **Uso de algas “arribadas” como biomassa adsorvente em leito diferencial**

para remoção de óleos contaminantes. XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Fortaleza/CE, 25 a 29 de set. 2016.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMINGUEZ, H.; PARAJO, J. C.; **Recovery, Concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review.** *Journal of Food Engineering*, v. 105, p. 1–27, 2011.

SOUZA, R. S.; LIMA, L. M. R.; SILVA, V. L. M. M. **Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar.** *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2,123-126, 2011.

TAN, B. Y. L.; TAI, M. H.; JUAY, J.; LIU, Z.; SUN, D. **A study on the performance of self-cleaning oil–water separation membrane formed by various TiO₂ nanostructures.** *Separation and Purification Technology*, v. 156, 942–951, 2015.

HO, Y.S.; McKAY, G., SORPTION OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SOLUTION BY PEAT. **Water Air and Soil Pollution**, v.158, n.1, 2004.

WANG, S.; PENG, Y.; **Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment.** Elsevier, v. 156, p. 11–24, 2010.

WU, F.; TSENG, R.; HUANG, S.; JUANG, R. **Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review.** *Chemical Engineering Journal* v. 151 p. 1-2009.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S. ANG, H. M. **Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review.** *Advances in colloid and interface science*, v. 209, p. 172–84, jul. 2014.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. **Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration.** *Separation and Purification Technology*, v. 32, 93–98, 2003.