



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

MONALIZA LAYSE LEANDRO VIEIRA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ALGAS ARRIBADAS PARA
ADSORÇÃO DE GASOLINA EM LEITO FIXO**

CAMPINA GRANDE - PB

2019

MONALIZA LAYSE LEANDRO VIEIRA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ALGAS ARRIBADAS PARA
ADSORÇÃO DE GASOLINA EM LEITO FIXO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química Industrial, sob orientação da Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva.

CAMPINA GRANDE - PB

2019

É expressamente proibido 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 do trabalho.

V658a Vieira, Monaliza Layse Leandro.
Avaliação da capacidade adsorptiva de algas arribadas para adsorção de gasolina em leito fixo [manuscrito] / Monaliza Layse Leandro Vieira. - 2019.
33 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.
"Orientação : Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Morais Silva, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."
1. Algas arribadas. 2. Adsorção. 3. Gasolina. I. Título
21. ed. CDD 660.284 235


MONALIZA LAYSE LEANDRO VIEIRA

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE ALGAS ARRIBADAS PARA
ADSORÇÃO DE GASOLINA EM LEITO FIXO**


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharelado em Química Industrial, sob orientação da Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva.

Aprovada em: 19/06/2019.


BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva (Orientadora)
DQ/UEPB



Profa. Dra. Ligia Maria Ribeiro Lima (Examinadora)
DESA/UEPB



Profa. Dra. Adriana Valéria Arruda Guimarães (Examinadora)
DQ/UEPB

Aos meus pais e meu esposo, por todo apoio, companheirismo e incentivo durante todos esses anos, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Á Deus, por ter me dado forças para enfrentar todos os obstáculos até chegar aqui. Não foi fácil, mas Ele sempre esteve do meu lado.

Aos meus pais, Maria José e João Batista, que durante todos esses anos, sempre estiveram do meu lado, apoiando e me dando coragem para nunca desistir dos meus sonhos. Amo vocês mais que tudo nessa vida.

A minha irmã Sarah, obrigada por todo carinho e companheirismo.

Ao meu esposo Severino, que sempre esteve me incentivando durante todos esses anos, com palavras e gestos que me acalmavam nos momentos mais difíceis.

Á grande amizade que construí durante o curso, Germana Joyce, pelo incentivo e apoio, sempre vibrando cada conquista junto comigo. Sou extremamente grata pela ajuda na construção desse trabalho.

As minhas amigas Karla Rafaelle e Mylena Dias, por estarem sempre dispostas a ajudar e a me escutar nos momentos árdusos durante esses anos.

Aos amigos que fiz no curso, em especial, ao grupo “PROJAC”, com quem tive a oportunidade de compartilhar diferentes experiências durante esses anos. Levarei vocês comigo.

Á minha orientadora Vera Lúcia, por ter me acolhido em seus projetos, sempre transmitindo seus conhecimentos com muita paciência e alegria. Sou muito grata.

As professoras, Adriana Valéria e Lígia Maria, por terem aceitado participar da banca examinadora e pelas correções e contribuições para a finalização deste trabalho.

RESUMO

A contaminação de corpos hídricos provenientes dos óleos combustíveis vem causando grandes impactos no meio ambiente, pois o óleo sobrenadante forma uma camada nas águas que impede as trocas gasosas com o ar, acarretando a morte das espécies que estão ali presentes. Alguns processos de separação já vêm sendo empregados, e o que mais tem se destacado, é o processo de adsorção. Que consiste no contato entre o fluido contaminado e a biomassa, que nesse caso são as algas "arribadas". O objetivo deste trabalho visa avaliar as algas "arribadas", como biomassa adsorvente em coluna de leito fixo para remoção de gasolina presente em efluentes líquidos. As etapas do desenvolvimento desse trabalho, foram divididas em três etapas, onde inicialmente contou com a preparação da biomassa, logo depois a realização da cinética, e por último a obtenção das curvas de ruptura, sendo medida a quantidade de gasolina adsorvida usando análise volumétrica. Os experimentos foram realizados no LAPECA/DQ/CCT/UEPB. Os resultados obtidos demonstraram que a biomassa (algas arribadas) é adequada para purificação de corpos aquáticos contaminados por gasolina. As algas coletadas em praias diferentes não apresentaram diferenças significativas quanto a capacidade de adsorção de gasolina. O sistema de adsorção em coluna de leito fixo apresentou bom desempenho, visto que, para concentrações, entre 10 e 20 %, para uma vazão de 0,5 mL/s, e tempos de contato que chegaram até 15 minutos, o leito ainda não havia saturado para as concentrações de 10 e 15%. O que nos leva a crer que esse tipo de sistema pode ser utilizado com eficiência no caso de efluentes reais e em escalas maiores.

Palavras-chave: Algas Arribadas; Gasolina; Adsorção.

ABSTRACT

The contamination of water bodies from fuel oils has been causing great impacts on the environment, because the supernatant oil forms a layer in the waters that prevents the gas exchanges with the air, causing death of the species that are present there. Some separation processes have already been employed, and what has stood out the most is the adsorption process. That consists of the contact between the contaminated fluid and the biomass, which in this case are the algae "arribadas". The objective of this work is to evaluate the algae "arribadas", as adsorbent biomass in a fixed bed column to remove gasoline present in liquid effluents. The stages of the development of this work were divided into three stages, where the biomass preparation was carried out, followed by the kinetics, and finally the rupture curves were obtained, and the amount of adsorbed gasoline was measured using volumetric analysis. The experiments were carried out in LAPECA / DQ / CCT / UEPB. The results obtained demonstrated that the biomass (algae arribadas) is suitable for purification of aquatic bodies contaminated by gasoline. The algae collected on different beaches did not present significant differences regarding the adsorption capacity of gasoline. The fixed bed adsorption system presented good performance, since at concentrations of between 10 and 20% at a flow rate of 0.5 mL / s, and contact times that reached up to 15 minutes, the bed still did not had saturated to concentrations of 10 and 15%. This leads us to believe that this type of system can be used efficiently in the case of real effluents and in larger scales.

Keywords: Algae Arribadas; gasoline; adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – (A e B) Consequência do derramamento de óleos combustíveis no mar	14
Figura 02 -. Dinâmica de adsorção em leito fixo: curva de ruptura.....	19
Figura 03 – Algas “arribadas”	20
Figura 04 – (A) Liquidificador industrial, (B) algas “arribadas” em sua forma natural e (C) em sua forma seca e peneirada	21
Figura 05 – (A) Pesagem da biomassa na balança analítica; (B) Mesa agitadora com os frascos erlenmeyer contendo a mistura água/gasolina em contato com a biomassa; (C) Mistura água/gasolina após contato com a biomassa, para análise volumétrica	22
Figura 06 – (A) Recipiente com a mistura heterogênea gasolina/água; (B) Coluna preenchida com a biomassa	23
Figura 07 – Sistema para adsorção em leito fixo	24
Figura 08 – Coleta de amostras para análise	24
Figura 09 – Cinética de adsorção de gasolina em biomassa obtida a partir de algas “arribadas”: relação volume de contaminante (mL) por grama de biomassa igual a 13	25
Figura 10 – Comparação da cinética de adsorção de gasolina em algas “arribadas” usadas em 2015 e 2018	26
Figura 11 – Curva de ruptura para adsorção de gasolina em leito fixo de algas “arribadas”: $C_0 = 10\%$, $Q = 0,5 \text{ mL/s}$	27
Figura 12 – Curva de ruptura para adsorção de gasolina em leito fixo de algas “arribadas”: $C_0 = 15\%$, $Q = 0,5 \text{ mL/s}$	28
Figura 13 – Curva de ruptura para adsorção de gasolina em leito fixo de algas “arribadas”: $C_0 = 20\%$, $Q = 0,5 \text{ mL/s}$	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos	11
1.1.1 <i>Objetivo geral</i>	11
1.1.2 <i>Objetivos específicos</i>	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Contaminação de corpos hídricos	12
2.2 Contaminação de corpos hídricos por óleos combustíveis	12
2.3 Adsorção	14
2.3.1 Tipos de adsorção	15
2.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção	16
2.3.2.1 <u>Área superficial</u>	16
2.3.2.2 <u>Propriedade do adsorvente</u>	16
2.3.2.3 <u>pH</u>	16
2.3.2.4 <u>Temperatura</u>	17
2.4 A Cinética de adsorção	17
2.5 Biomassa	17
2.5.1 Alga marinha <i>Sargassum sp.</i>	18
2.6 Adsorção em coluna de leito fixo	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Matéria-prima	20
3.1.1 <i>Algas “arribadas”</i>	20
3.1.2 <i>Gasolina</i>	20
3.2 Metodologia	20
3.2.1 <i>Obtenção e preparação da massa</i>	21
3.2.3 <i>Cinética de adsorção</i>	22
3.2.4 <i>Experimentos em coluna de leito fixo</i>	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 Cinética de adsorção	25
4.2 Experimentos em leito fixo	26
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
6 REFERÊNCIAS	30

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural muito importante e o mais utilizado por todos os seres vivos, é essencial para existência de vida na Terra. Hoje, já se sabe que devido a diversos fatores como o desperdício, a poluição, o crescimento populacional, as mudanças climáticas, a urbanização e a industrialização, os recursos hídricos estão ficando cada vez mais escassos (SOUSA, 2019).

A contaminação de corpos aquáticos por efluentes líquidos é responsável por inúmeras agressões ao meio ambiente. A agressão aumenta ainda mais quando o contaminante é um óleo combustível, pois o óleo sobrenadante forma uma camada que impede as trocas gasosas entre o corpo aquático e o ar, provocando muitas vezes a morte das espécies que estão ali presentes.

O petróleo é uma mistura complexa de substâncias que em contato com a água pode ter um comportamento que desencadeia reações e efeitos potenciais diversos.

Paladino (2000) afirma que atividades de exploração, produção e transporte de petróleo podem ser consideradas efetivamente poluidoras, à medida que ocasionam descargas de óleo no ambiente, tornando-se ameaça aos ecossistemas, sobretudo àqueles costeiros, que, com sua elevada biodiversidade, estão sujeitos aos inúmeros impactos ambientais.

Um processo que vem se destacando para o tratamento desses efluentes contendo os derivados do petróleo, é a adsorção, pois além de ter um baixo custo é bastante eficaz.

Segundo Gomes et al. (2007), a adsorção baseia-se no princípio de que uma superfície sólida, em contato com um fluido, tem tendência a acumular uma camada superficial de moléculas de soluto, devido ao desequilíbrio de forças superficiais existentes.

Diante do exposto, a utilização de biomassas no processo de adsorção, vem sendo uma alternativa atrativa e econômica no tratamento de vários tipos de efluentes. (RIBEIRO, 2003).

O presente trabalho visa estudar a capacidade de adsorção das algas “arribadas” como bioadsorvente, através do sistema de leito fixo, usando a gasolina como adsorbato, para a purificação de corpos aquáticos contaminados por óleos combustíveis, dessa forma, simulando a contaminação de corpos d’água por gasolina.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

- Avaliar, algas “arribadas” como biomassa adsorvente em coluna de adsorção em leito fixo para remoção de gasolina presente em efluentes líquidos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obtenção de curva cinética de adsorção.
- Avaliar a capacidade de adsorção da biomassa e desempenho da coluna, variando a concentração de entrada do contaminante.
- Estudar a adsorção da gasolina na biomassa, variando a vazão de entrada do contaminante.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Contaminação de corpos hídricos

A água é um recurso natural essencial para a existência de vida na Terra, por isso é preciso que esteja no ambiente em quantidade e qualidade apropriada. É um componente muito importante na indústria, pois está presente em quase todos os processos, seja em indústrias de alimentos, de papel, químicas, petroquímicas e entre outras.

Existe, atualmente, uma grande preocupação com a água, por conta da escassez, em algumas regiões, e também da poluição que esse recurso vem sofrendo cada vez mais.

O uso inadequado dos recursos hídricos, por causa do desenvolvimento de atividades industriais, juntamente com fatores relacionados à urbanização desordenada e ao crescimento populacional, vem provocando uma poluição de mananciais superficiais (SILVA, et al., 2012), resultando assim na diminuição da disponibilidade de água de boa qualidade.

O ambiente marinho, devido a sua vastidão absorve concentrações elevadas de contaminantes. Estas substâncias incluem subprodutos de indústrias, águas contaminadas, efluentes urbanos, óleos e misturas oleosas lançadas ao mar.

A Lei Federal nº 9.966 de 28 de abril de 2000 “dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sobre jurisdição nacional”. (CONAMA, 2012, p. 402).

2.2 Contaminação de corpos hídricos por óleos combustíveis

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro [...] que constitui uma das principais fontes de energia no planeta na atualidade (ROMERO, 2008, p. 23).

O petróleo e seus derivados, mesmo sendo de fundamental importância, são compostos com maior capacidade de acarretar a poluição das águas, já que são complexos altamente recalcitrantes. Portanto, Faria et al (2018), destaca que a contaminação desses corpos hídricos tem sido um dos principais problemas ambientais da atualidade, causando prejuízos diversos, como o desequilíbrio ecológico pelos danos à fauna e flora e a redução da disponibilidade de luz solar no meio aquático.

Os riscos de contaminação estão presentes em cada etapa da indústria petrolífera e, tendo em vista que as maiores reservas de petróleo estão localizadas em alto-mar, os maiores impactos são causados aos ambientes marinhos (QUEIROZ, 2001). Segundo LIMA (2015) os derrames de petróleo e seus derivados é considerado uma das maiores catástrofes ambientais. Derramamentos de petróleo danificam mares, oceanos e manguezais consequentemente o frágil ecossistema marinho. O óleo derramado por navios petroleiros, oleodutos danificados ou plataformas de petróleo mancha e afeta todos os organismos que toca e se torna parte indesejada e permanente em cada ecossistema que entra. Se uma mancha de óleo vinda de um grande vazamento de petróleo atinge a praia, a camada de petróleo adere a cada pedra e grão de areia. Se o óleo é derramado em pântanos costeiros, manguezais ou zonas úmidas, as plantas fibrosas e gramíneas absorvem o elemento, que pode danificar a flora e tornar toda a área inadequada como habitat dos animais selvagens. (SANTOS, 2012)

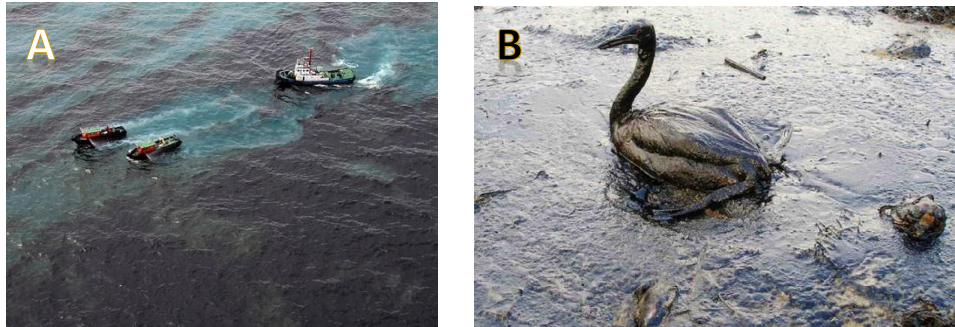
Mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo, são difíceis de serem removidos, pois são estáveis à luz, ao calor e são biologicamente não degradáveis e diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico (Dagallo e Smaniotto, 2005).

Souza et al (2011) também destaca que a remoção dos compostos orgânicos em efluentes contaminados, tem sido um grande desafio tecnológico.

Entre os principais efeitos no meio ambiente, estão a formação de uma película superficial que dificulta as trocas gasosas entre o ar e a água, resultando na morte de peixes por falta de oxigênio (Braga et al., 2005). O óleo derramado, ao chegar a ambientes costeiros, acaba por recobrir penas e pelos de animais, impedindo-os de fazer as trocas necessárias com o ambiente, como respiração, excreção e alimentação, prejudicando a locomoção e alterando a temperatura do

corpo, levando-os à morte (Figura 01). (CETESB, 1996b). Nas plantas, ao chegar aos mangues, o óleo recobre suas raízes impedindo sua nutrição (FOGAÇA, 2012).

Figura 01 – (A e B) Consequência do derramamento de óleos combustíveis no mar.



Fonte: The Nation-Atchara/AP *apud* G1.GLOBO.COM (2013); Fragmaq (2013).

2.3 Adsorção

Vários processos de separação já são empregados pelas indústrias de produção de petróleo e refinarias. Dentre os processos de separação utilizados, a adsorção tem despertado bastante o interesse de pesquisadores, pois é um processo eficaz para tratamento de efluentes orgânicos e metais pesados. (JIMENEZ ET AL, 2004).

O sistema de tratamento por adsorção foi utilizado como método de purificação há vários séculos, quando passou a ser aplicado em processo de purificação e separação o seu uso teve maior estímulo, pois o seu emprego está associado não só a purificação, mas também na separação de produtos de alto valor agregado, como por exemplo, o óleo da água (BRAGA, 2008). Principalmente tem se destacado por ser um processo de alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes, apresentando um baixo consumo energético (RUTHVEN, 1996).

Boni et al. (2016), ressaltam que a adsorção é a melhor opção em virtude de sua facilidade de operação e universalidade, entre as variadas técnicas empregadas para a remoção de substâncias orgânicas tóxicas em corpos hídricos.

Segundo Souza (1999), adsorção pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre, devido a um resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e que assim, atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

Na adsorção, a substância que sofre o processo recebe o nome de adsorvato e àquela que o promove recebe nome de adsorvente. Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície, que é normalmente um sólido poroso, e os elementos retidos pela superfície (CURBELO, 2002).

Os processos de separação por adsorção são divididos em três mecanismos. O mecanismo estérico, no qual os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais; os mecanismos de equilíbrio, que tem as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos e, o mecanismo cinético, que está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998).

2.3.1 Tipos de adsorção

O processo de adsorção, dependendo da natureza das forças superficiais, pode ser classificado como adsorção química e adsorção física. A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, define se o processo é adsorção física ou química (Ho e McKay, 1999).

No caso de adsorção física ou fisissorção, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. A adsorção química, que também pode ser chamada de quimissorção, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, que resulta em uma reação química. Que tem como resultado uma nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da adsorção física (NASCIMENTO et al., 2014).

2.3.2 Fatores que influenciam o processo de adsorção

A adsorção é um processo que depende de vários fatores, tais como: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio.

2.3.2.1 Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR et al., 2004).

A superfície de alguns adsorventes e suas capacidades adsorptivas podem ser alteradas se algumas espécies são adsorvidas ou se alguns tratamentos são efetuados visando modificar drasticamente suas propriedades e carga superficial (COONEY, 1999).

2.3.2.2 Propriedades do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (NASCIMENTO et al., 2014).

2.3.2.3 pH

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície (APEEL; MA; RHUEL, 2003).

2.3.2.4 Temperatura

Na medida que ocorre um aumento da temperatura, a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente também aumenta, isso ocorre por causa da diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

2.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, onde deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (NASCIMENTO et al., 2014).

2.5 Biomassa

Biomassa é um termo utilizado para representar uma série de materiais orgânicos, como os resíduos agrícolas, que podem ser direta ou indiretamente empregados para a geração de combustíveis, como etanol, metanol, biogás, carvão vegetal e óleos (SANTOS et al., 2007).

Segundo Ribeiro (2003), o processo de adsorção utilizando biomassas como adsorvente vem se destacando por ser uma alternativa atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes.

Entre os diversos tipos de bioadsorventes renováveis as algas marinhas são naturalmente abundantes e não cumprem funções vitais para o ecossistema marinho quando arribadas (LINS, 2000).

2.5.1 Alga marinha *Sargassum sp.*

As espécies do gênero *Sargassum* apresentam dominância por cobertura de áreas costeiras, tanto tropicais, quanto subtropicais, muitas vezes formando os chamados bancos de *Sargassum* (SZÉCHY; PAULA, 2000).

As algas “arribadas”, denominadas popularmente como sargaço, ocorrem com frequência em várias praias do litoral brasileiro, os quais são deixados em decorrência das marés baixas. A grande quantidade dessas algas nas praias de certas regiões acaba por gerar um problema, pois muitas vezes são incineradas ou enterradas pelas prefeituras locais devido ao mau cheiro que geram pela deterioração da matéria orgânica afastando desta forma as pessoas que frequentam os espaços litorâneos. (CALADO et al, 2003).

2.6 Adsorção em coluna de leito fixo

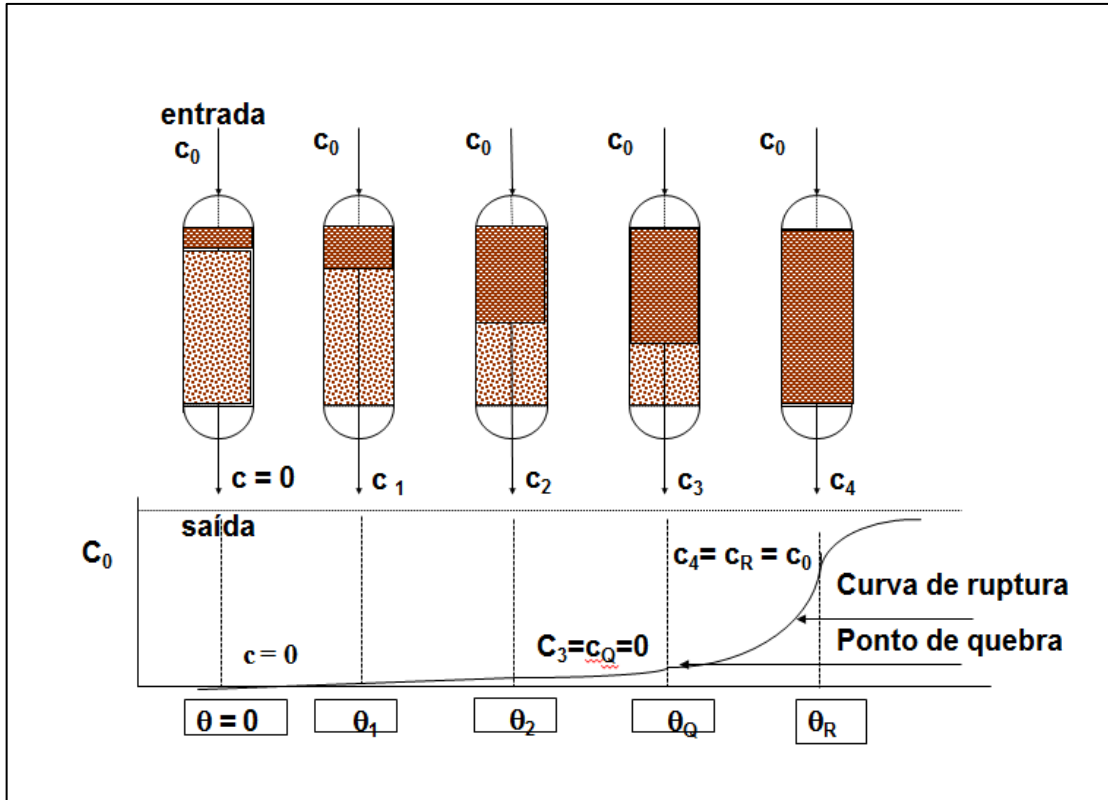
De acordo com Gaspar (2003) a escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente do volume de fluido a ser tratado, de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do adsorvente.

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente, são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003).

Inicialmente, a concentração do adsorvato efluente à coluna é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorvatos) que entram na coluna. A concentração da solução efluente à coluna aumenta, à medida que o adsorvente retém o adsorvato, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguala à do afluente a coluna (GASPAR, 2003).

A Figura 02 apresenta um esquema da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo.

Figura 02 -. Dinâmica de adsorção em leito fixo: curva de ruptura



Fonte: GOMIDE (1980)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

3.1.1 Algas “arribadas”

A biomassa utilizada como adsorvente na separação do contaminante por adsorção, foi obtida a partir de algas “arribadas”, conhecidas popularmente por sargaço (Figura 3). Coletadas em praias do litoral paraibano, secas naturalmente e submetidas à trituração e peneiramento para uma granulometria específica, de acordo com dados da literatura.

Figura 03 – Algas “Arribadas”



Fonte: Magno (2018).

3.1.1 Gasolina

O contaminante utilizado como adsorbato, na forma de um efluente simulado, foi a gasolina comum, obtida em um posto de gasolina da cidade de Campina Grande. É um combustível fóssil produzida a partir do petróleo, formada principalmente, por hidrocarbonetos. Porém, possui também em sua composição produtos oxigenados, enxofre, compostos metálicos e de nitrogênio.

3.2 Metodologia

A metodologia desse estudo foi dividida em três etapas: na primeira, preparou-se a biomassa sem pré-tratamento térmico; na segunda, a realização da

cinética e na terceira, a obtenção das curvas de ruptura, sendo medida a quantidade de gasolina adsorvida usando análise volumétrica.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisas em Ciências Ambientais (LAPECA) na Universidade Estadual da Paraíba no Campus I, em Campina Grande.

3.2.1 Obtenção e preparação da biomassa

A biomassa foi coletada em praias do litoral paraibano, seca naturalmente e submetida à trituração para ser obtida a biomassa em uma granulometria específica, de acordo com dados da literatura.

As algas foram utilizadas sem nenhum tratamento ou lavagem, pois foi possível averiguar por comparação com dados da cinética de adsorção, que a lavagem da biomassa não gera efeito significativo nos resultados de adsorção. Isto é mais um ponto positivo, visto que reduz custos operacionais e economiza água, um bem tão escasso na região paraibana.

As algas coletadas foram secas naturalmente ao sol até umidade inferior a 11%. Em seguida foram trituradas em liquidificador industrial e separadas por peneiramento para obtenção de um material com granulometria uniforme. (Figura 4) As peneiras usadas foram de série *Tyler* com granulometria referente a 10 *mesh* apresentando $1,70 \text{ mm} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ de porosidade, e a segunda peneira de série *Tyler* com granulometria 14 *mesh* referente a $1,18 \text{ mm} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ de porosidade.

Figura 04 – (A) Liquidificador Industrial, (B) Algas “Arribadas” em sua forma natural e (C) em sua forma seca e peneirada



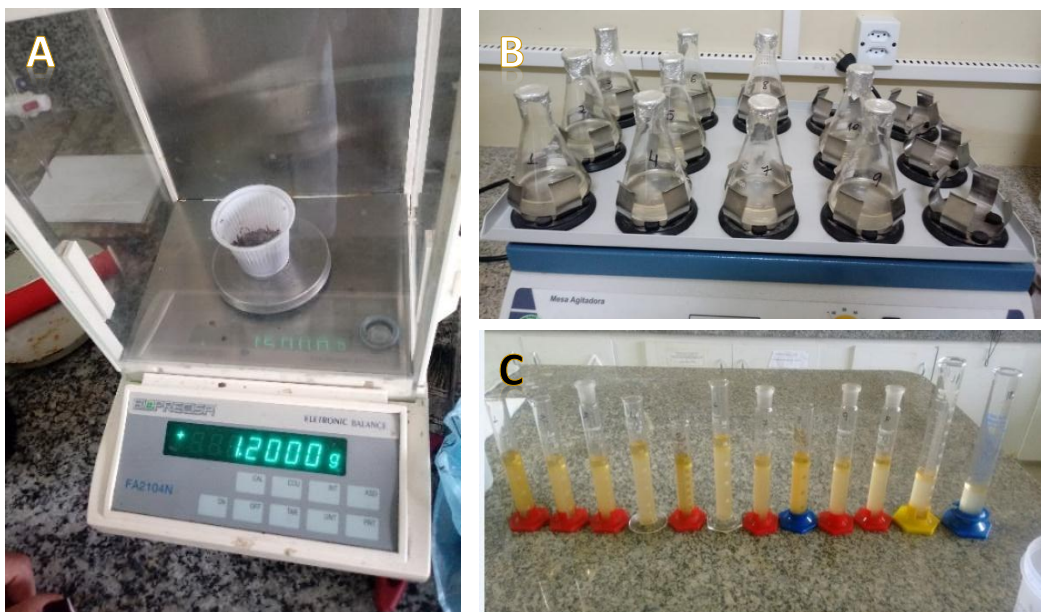
Fonte: Própria (2018)

3.2.2 Cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção, foi realizado um experimento em batelada com o efluente simulado da mistura heterogênea gasolina/água em contato com a biomassa em tempos variando de 5 a 60 minutos com intervalos de 5 minutos. Foram usados 40mL de água, 1,2g de biomassa e 12 mL de gasolina, para uma relação gasolina/biomassa igual a 10.

Inicialmente a biomassa foi pesada numa balança analítica. Em seguida, o experimento ocorreu utilizando-se doze frascos tipo erlenmeyer, nos quais foram adicionados a água e a quantidade pré-fixada do contaminante (gasolina básica tipo C). Após 5 minutos de agitação foram adicionados 1,2g da biomassa, em cada erlenmeyer, permanecendo sob agitação por tempos determinados de 5 a 60 minutos com intervalos de 5 minutos. Após alcançado o tempo de contato pré-determinado, cada erlenmeyer foi retirado da mesa agitadora, separando-se as fases líquida e sólida usando uma pequena peneira. Em seguida, foi medida a quantidade adsorvida usando provetas, através da análise volumétrica. A metodologia está apresentada na Figura 05.

Figura 05 – (A) Pesagem da biomassa na balança analítica; (B) Mesa agitadora com os frascos erlenmeyer contendo a mistura água/gasolina em contato com a biomassa; (C) Mistura água/gasolina após contato com a biomassa, para análise volumétrica.



Fonte: Própria (2018)

3.2.3 Experimentos em coluna de leito fixo

Para o processo de adsorção, foi utilizada uma coluna de vidro com 15 centímetros de altura e 1,5 cm de diâmetro. Onde o recheio da coluna de leito fixo foi a biomassa devidamente seca e na granulometria especificada e o fluxo do efluente contaminado foi descendente.

A metodologia para esse processo consistiu em adicionar 1500 mL da mistura heterogênea gasolina/água ao recipiente (Figura 6a) e preencher a coluna com a biomassa, deixando-a uniforme (Figura 06b).

Figura 06 – (A) Recipiente com a mistura heterogênea gasolina/água; (B) Coluna preenchida com a biomassa



Fonte: Própria (2018)

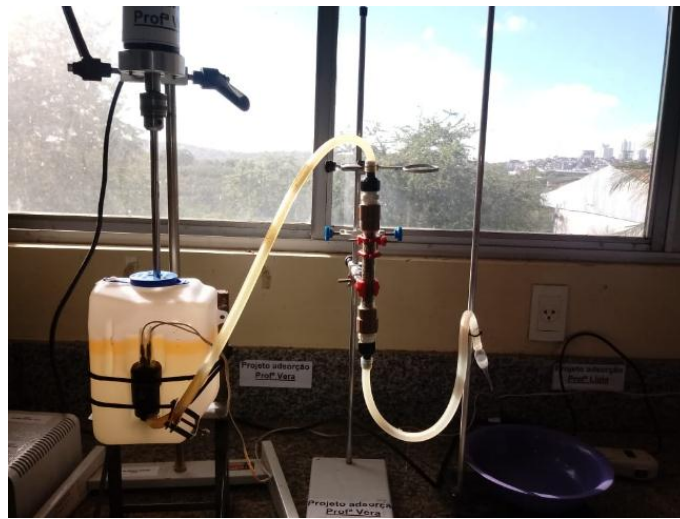
Inicialmente deixou-se a dispersão gasolina/água sob agitação de 65 rpm, durante 5 minutos. Em seguida, o sistema de bombeamento foi acionado, fazendo com que o efluente passasse pela coluna, entrando em contato com a biomassa. Sendo assim, as amostras começaram a ser coletadas na saída da coluna em tempos regulares de 15 em 15 segundos (Figura 07). Esse intervalo foi estabelecido após testes preliminares. Após a coleta, foi possível mensurar a quantidade adsorvida do contaminante (gasolina) em relação ao adsorvente (algas), por análise volumétrica através de provetas (Figura 08).

As variáveis operacionais foram a vazão e a concentração de entrada do contaminante. E os experimentos foram realizados com percentuais do

contaminante (gasolina) iguais a 10, 15 e 20% em relação ao total da mistura heterogênea.

O sistema para adsorção em leito fixo está apresentado na Figura 07 e a coleta de amostras na Figura 08.

Figura 07 – Sistema para adsorção em leito fixo



Fonte: Própria (2018)

Figura 08 – Coleta de amostras para análise.



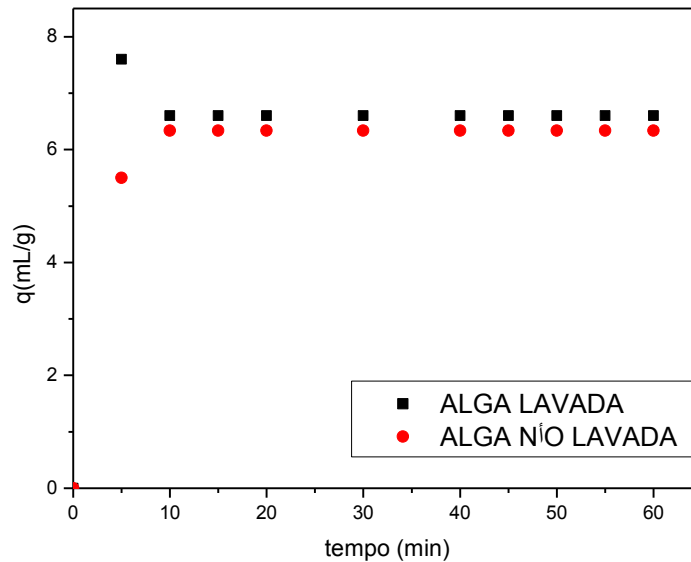
Fonte: Própria (2018)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cinética de adsorção

As algas foram utilizadas sem nenhum tratamento ou lavagem, pois em projeto anterior foi possível averiguar que a lavagem da biomassa não gera efeito significativo nos resultados de adsorção. Isto é mais um ponto positivo, visto que reduz custos operacionais e economiza água.

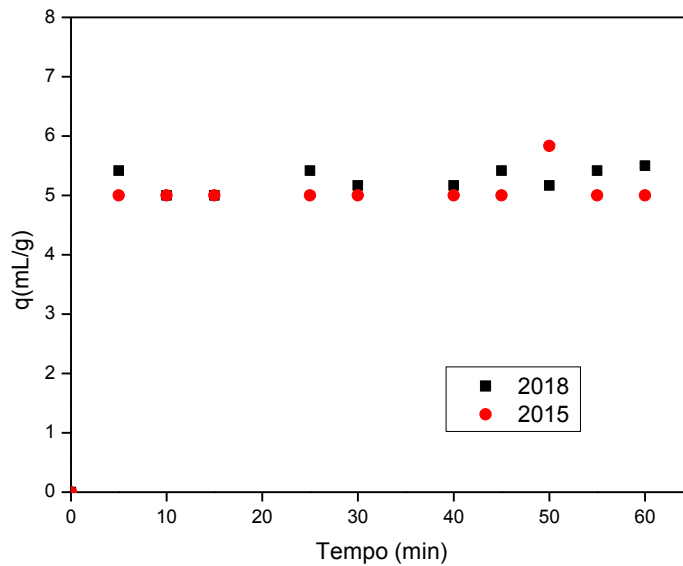
Figura 09 - Cinética de Adsorção de gasolina em biomassa obtida a partir de algas “arribadas”: relação volume de contaminante (mL) por grama de biomassa igual a 13.



Fonte: *Medeiros et.al, 2015*

Foram realizados testes de cinética de adsorção para comparar com valores obtidos em trabalhos anteriores, visto que, as algas foram coletadas em praias diferentes do litoral paraibano. As curvas cinéticas para os experimentos realizados em 2015 e 2018, estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Comparação da cinética de adsorção de gasolina em algas “arribadas” usadas em 2015 e 2018.



Em comparação dos resultados obtidos na cinética de adsorção com as algas coletadas na praia de Manaíra no litoral paraibano em 2018 com as coletadas na praia do Cabo Branco em 2015, observou-se que não houve modificações significativas, possibilitando assim a utilização do material.

4.2 Experimentos em leito fixo

Foram realizados experimentos em uma coluna de leito fixo com fluxo descendente utilizando algas “arribadas” trituradas a uma granulometria entre 1 e 2,35mm. As concentrações de gasolina na dispersão água/óleo, foram 10%, 15% e 20%. Sendo as vazões de alimentação da coluna 0,2 e 0,5 mL/s.

Para a vazão de 0,2 mL/s e concentração de 20%, mesmo depois de mais de 60 minutos de contato entre o fluido e a coluna adsorvente, não houve aumento considerável na concentração de saída do fluido. Ou seja, toda a gasolina foi adsorvida e a concentração na saída foi inicialmente zero e mesmo depois de 30 minutos os valores ainda eram próximos a zero. Mostrando assim que a coluna suportaria uma vazão mais alta com eficiência. Portanto, foram realizados

experimentos com vazão igual a 0,5 mL/s. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras de 10 a 12.

Figura 11 – Curva de ruptura para adsorção de gasolina em leito fixo de algas “arribadas”: $C_0=10\%$, $Q=0,5$ mL/s.

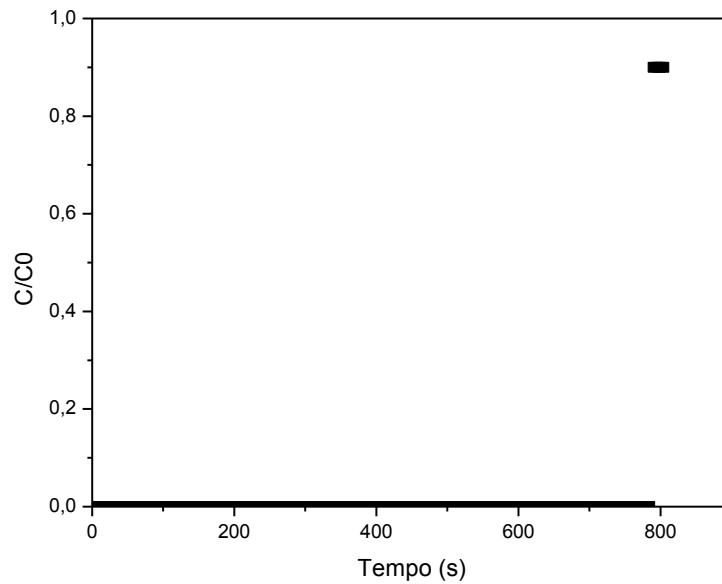


Figura 12 – Curva de ruptura para adsorção de gasolina em leito fixo de algas “arribadas”: $C_0=15\%$, $Q=0,5$ mL/s.

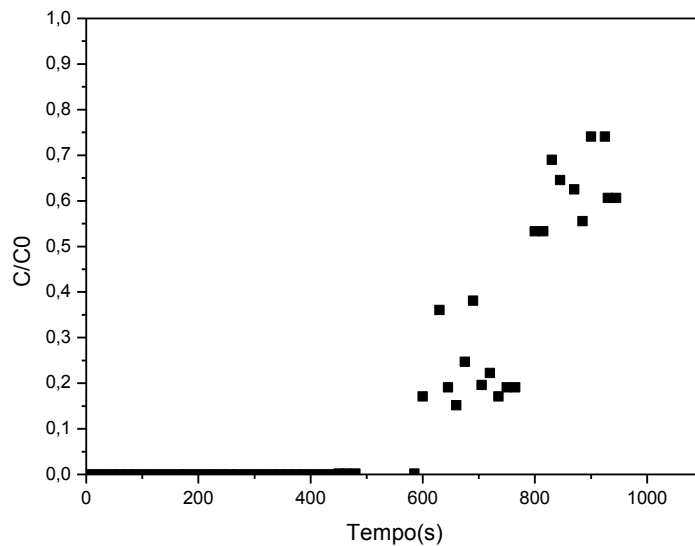
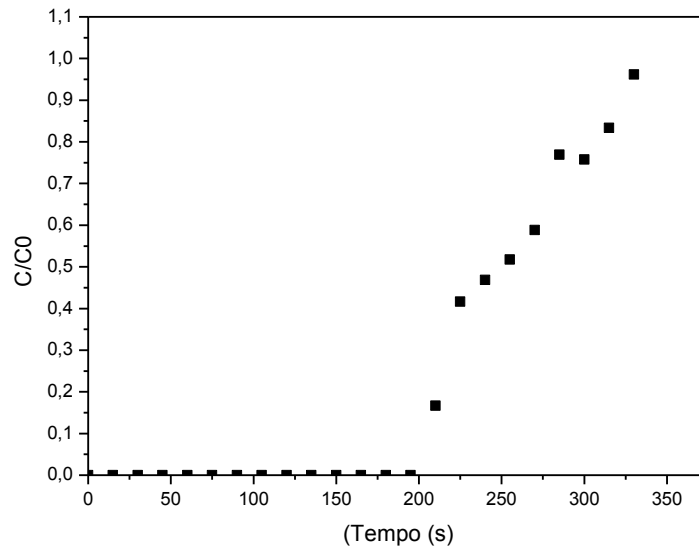


Figura 13 – Curva de ruptura para adsorção de gasolina em leito fixo de algas “arribadas”: $C_0=20\%$, $Q=0,5$ mL/s.



A partir dos resultados obtidos, observou-se que para a concentração de gasolina igual a 10% o primeiro ponto no qual a concentração na saída da coluna foi maior do que zero, ocorreu a aproximadamente 800 segundos, enquanto que, para as concentrações de 15% e 20%, ocorreu em 475 segundos e 200 segundos respectivamente. O que já era esperado, uma vez que, quanto maior a concentração, mantendo-se uma mesma vazão, espera-se que o leito sature mais rápido para concentrações maiores. No entanto, para todas as concentrações, nos tempos estudados, não houve saturação completa do leito. Portanto, a capacidade adsortiva da biomassa obtida a partir de algas “arribadas” em coluna de leito fixo frente ao contaminante estudado, a gasolina, é eficiente. Sendo o sistema de adsorção em coluna de leito fixo uma alternativa viável para purificação de efluentes contaminados por óleos combustíveis, em especial, a gasolina.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos realizados no sistema em coluna de leito fixo, utilizando as algas “arribadas” coletadas no litoral paraibano, demonstraram que a referida biomassa é adequada para purificação de corpos aquáticos contaminados por gasolina. Pois além de ter uma capacidade adsortiva, é um resíduo de baixo ou nenhum valor, facilitando assim o uso em escalas maiores.

Ficou evidenciado por meio da curva cinética de adsorção, que, algas coletadas em praias diferentes não apresentaram diferenças significantes quanto a capacidade de adsorção de gasolina.

O sistema de adsorção em coluna de leito fixo apresentou bom desempenho, visto que, para concentrações, entre 10 e 20 %, para uma vazão de 0,2 mL/s, e tempos de contato que chegaram até 15 minutos, o leito ainda não havia saturado. Para as concentrações de 10% e 15% e vazão de entrada igual a 0,5 mL/s também não ocorreu a saturação do leito nos tempos estudados, os quais foram acima de 13 minutos. Para a concentração de 20% e vazão de entrada igual a 0,5 mL/s, a saturação ocorreu para o tempo de contato próximo a 6 minutos. Porém como a concentração era alta, era de se esperar que ocorresse a saturação do leito em um tempo menor que nos experimentos com menores concentrações. Tudo isso nos leva a crer que esse tipo de sistema pode ser utilizado com eficiência no caso de efluentes reais e em escalas maiores.

REFERÊNCIAS

- APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility.** *Geoderma*. Vol. 113, p. 77-93, Abr. 2003.
- BONI, H. T., OLIVEIRA, D., SOUZA, A. A. U., et al., “**Bioadsorption by sugarcane bagasse for the reduction in oil and grease content in aqueous effluents**”. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, pp.1169-1176, 2016.
- Braga, B.; Hespanhol, I.; Conejo, J. G. L.; Barros, M. T. L.; Spencer, M.; Porto, M.; Nucci, N.; Juliano, N.; Eiger, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2ª ed., Ed. Prentice Hall: São Paulo, 2005.
- BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Brasil.
- CALADO, S.C.S. SILVA, V. L. DA. PASSAVANTE, J. Z. DE O. ABREU, C. A.M DE. LIMA FILHO, E.S DUARTE, M.M.M.B DINIZ, E V.G.S. **Cinética e Equilíbrio de Biossorção de Chumbo por Macroalgas**. *Tropical Oceanography*, Recife: v.31, n. 1, p. 27-36, 2003.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Limpeza de ambientes costeiros**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/gerenciamento-deriscos/Vazamento%20de%20Oleo/228-Limpeza%20de%20Ambientes%20Costeiros>. Acesso em: 17 de maio de 2019
- CONAMA - **Conselho Nacional Do Meio Ambiente (Brasil)**. Resoluções do Conama: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. / Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, 2012. 1126 p. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=366> Acesso em: 02 de maio de 2019
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- CURBELO, F.D.S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Natal, 2002. 102p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.
- Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; **Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso**. *Química Nova*, 2005, Vol. 28, No. 3, 433.
- DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite**. Chemical Engineering Journal. Vol. 124, p. 89-101, Nov. 2006.
- FARIA, R. A. D.; SOARES, R. B.; RODRIGUES, C. G. Avaliação do emprego de casca de eucalipto na bissorção de hidrocarbonetos leves de petróleo contaminante em corpos hídricos simulados. **Revista Matéria**, v. 23, n. 4, 2018.
- FOGAÇA, Jennifer R. Vargas. **Danos causados por vazamentos de petróleo nos oceanos**. Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/danos-causados-por-vazamentospetroleo-nos-oceanos.htm>>. Acesso em: 17 de maio de 2019
- FRAGMAQ. 2013. **Vazamento de óleo e outros acidentes ambientais**. Disponível em: <<https://www.fragmaq.com.br/blog/vazamento-oleo-acidentes-ambientais/>>. Acesso em: 04 maio 2019.
- GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- G1.GLOBO.COM. 2013. **Vazamento de óleo atinge praias turísticas no leste da Tailândia**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/mundo/noticia/2013/07/vazamento-de-petroleo-atinge-litoral-leste-da-tailandia.html>>. Acesso em: 29 abr. 2019.
- GOMES, M. P. S.; ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JR., H.; MACIEL, M. A. M. **Obtenção de isoterma de adsorção de óleo de Croton cajucara encapsulado em um sistema microemulsionado contendo OCS como tensoativo**. 2007. XLVII Congresso Brasileiro de Química. Realizado dias 17 a 21 de Setembro, em Natal.
- GOMIDE, R., Operações Unitárias - Volume 3 : Separações Mecânicas, São Paulo, 1980
- HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second-order model for sorption process**. Process Biochemistry, v.34, n.5, p.451-465, 1999.
- Jimenez, R. S.; Dal Bosco, S. M.; Carvalho, W. A. **Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos pela Zeólita Natural Escolécita - Influência da Temperatura e do pH na Adsorção em Sistemas Monoelementares**. Química Nova, 2004, Vol. 27, 734.
- LIMA, A. S. B. *et al.* 2015. **A biorremediação como técnica de tratamento de efluentes contaminados por petróleo**. Disponível em: <<http://www.lamam.ufscar.br/wp-content/uploads/2018/06/biorremedia%C3%A7%C3%A3o.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2019.
- LINS, V. **Algas - Metais Pesados**. Ciência Hoje, v. 28, n. 163, p.56-57, 2000.

MAGNO, Lídia. 2018. **Maré de sargaço invade praias de Caraíbas**. Disponível em: <<https://www.tempo.pt/noticias/actualidade/mare-de-sargaco-invade-praias-das-caraibas.html>>. Acesso em: 18 maio 2019.

MEDEIROS, K. M. S., **Estudo da Capacidade Adsorptiva de Algas “Arribadas” Utilizando um Sistema de Adsorção em Leito Diferencial para Purificação de Corpos Aquáticos**, Trabalho de Conclusão de Curso, Química Industrial, UEPB, Campina Grande, PB, maio 2017.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, CE: Imprensa Universitária, 2014.

PALADINO, E. E. **Modelagem matemática e simulação numérica de trajetórias de derrames de petróleo no mar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFSC, Florianópolis, 2000.

QUEIROZ, Mozart Schmitt de. **A Indústria do Petróleo e o Meio Ambiente**. 2001. Disponível em: < <http://www.sindipetro.org.br/saude/petroleomeioambiente.htm>>. Acesso em 14 de abril de 2019

RIBEIRO, T. M. H. **“Sorção de Petróleo na Biomassa Seca do Macrófito Aquático *Salvinia herzogii* dela sota”**. 2003. Disponível em: <http://www.lapes.ufrgs.br/teses>. Acesso em 22 de maio de 2019

ROMERO, Fernanda. **História do Petróleo**. Tn Petróleo, Rio de Janeiro, n. 61, p. 20-28, set. 2008. Suplemento Guia do Estudante.

RUTHVEN, D.M. **Adsorption - Theory & Practise**. Fortaleza, 1996.

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.

SANTOS, Patrícia Vieira dos. Impactos ambientais causados pela perfuração de petróleo. **Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnologia**, Sergipe, v. 1, n. 15, out. 2012.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. **Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell**. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004.

SILVA, G.G., NAVAL, L. P, BERNARDO, L., DANTAS, A. B. **Tratamento de água de reservatórios por dupla filtração, oxidação e adsorção em carvão ativado granular**. Eng. Sanitária Ambiental. | v.17 n.1 jan/mar 2012 | 71-80.

SOUSA, Rafaela. **Água**. *Brasil Escola*. Disponível em: < <https://brasilecola.uol.com.br/geografia/agua.htm>>. Acesso em 06 de junho de 2019.

SOUZA, E. **Introdução à Cinética Química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

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, n. 2, pp.123-126, 2011.

SZÉCHY, M. T. M. D. E.; PAULA, É. J. D. E. **Padrões estruturais quantitativos de bancos de Sargassum (Phaeophyta, Fucales) do litoral dos estados do Rio de Janeiro e São Paulo, Brasil**. Revista Brasileira de Botânica, v. 3, n. 2, p. 121-132, 2000.

