



Universidade Federal
de Campina Grande

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE EM
MEIO AQUOSO USANDO ALGAS ARRIBADAS DO LITORAL DA
PARAÍBA

WALTER SANTA CRUZ

Campina Grande – PB

Novembro 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE EM
MEIO AQUOSO USANDO ALGAS ARRIBADAS DO LITORAL DA
PARAÍBA**

WALTER SANTA CRUZ

Curso: Engenharia de Processos

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

**Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos como um dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Engenharia de Processos.**

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina

Prof^a. Dr^a. Josilene de Assis Cavalcante

Campina Grande-PB

Novembro 2010

C957e

Cruz, Walter Santa.

Estudo da adsorção de óleo mineral isolante em meio aquoso usando algas arribadas do litoral da Paraíba / Walter Santa Cruz. – Campina Grande, 2023.

119 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2010.

"Orientação: Profa. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Profa. Dra. Josilene de Assis Cavalcante".

Referências.

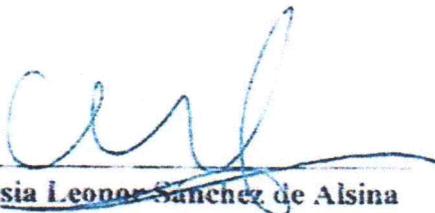
1. Desenvolvimento de Processos. 2. Adsorção. 3. Leito Fixo.
I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. II. Cavalcante, Josilene de Assis.
III. Título.

CDU 62-043(043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15225

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
WALTER SANTA CRUZ APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E
TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

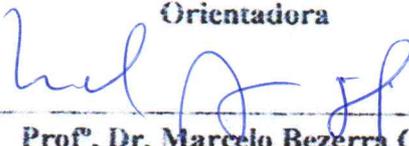
Tese de Doutorado aprovada em 18 de novembro de 2010.



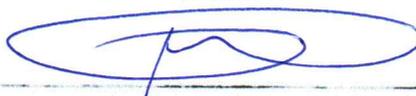
Prof. Dr. Odeisia Leonor Sanchez de Alsina
Orientadora



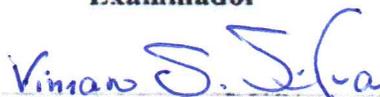
Prof. Dr. Josilene de Assis Cavalcante
Orientadora



Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo
Examinador



Prof. Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima
Examinador



Prof. Dr. Vimário Simões Silva
Examinador



Prof. Dr. Vera Lúcia Meira de Moraes
Examinadora

Campina Grande – PB
Novembro 2010

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia de Processos, defendida por Walter Santa Cruz e aprovada pela banca examinadora em 18 de novembro de 2010.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'asl', is positioned above a horizontal line.

Prof.^a. Dr.^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (Orientadora)
UFCG/CCT/UAEQ

AGRADECIMENTOS

À Deus, inteligência suprema do universo, causa primária de todas as coisas, pela oportunidade de, com este trabalho, estar completando mais uma etapa de minha vida.

Ao Professor Sebastião Guimarães Vieira, pela amizade e apoio durante o início de minha vida acadêmica.

Às minhas orientadoras Professoras Dr^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e Dr^a. Josilene de Assis Cavalcante pela prestimosa ajuda durante toda a fase de elaboração desta Tese.

Aos Professores Dr. Marcelo Bezerra Grilo, Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima, Dr. Vimário Simões Silva e à Prof^a. Dr^a. Vera Lúcia Meira de Moraes por suas aceitações em participarem como membros da banca de examinadores desse trabalho.

A todos os Professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, dos quais obtive os ensinamentos necessários à realização deste trabalho.

À Secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Maria de Fátima David Sousa, pelas valiosas informações prestadas.

À Professora Dr^a. Moema Soares de Castro Barbosa pelo incentivo e apoio na coleta de dados.

Ao Professor Dr. Edson Guedes, chefe do Laboratório de Alta Tensão da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande, pelo fornecimento do óleo mineral isolante, matéria prima usada nesta Tese.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Juvenal Santa Cruz (*in memoriam*) e Danúzia Noblat Santa Cruz, responsáveis maiores por meu desenvolvimento moral.

A todos os meus irmãos, pelas permutas de experiências que, certamente, enriqueceram minha existência.

A todas as minhas filhas, como demonstração de que desanimar diante dos infortúnios não nos torna melhores nem mais felizes.

A todos os meus netos e netas, que começam a ensaiar os primeiros passos para a construção de suas vidas.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.1 Introdução..... | 1 |
| 1.2 Apresentação do problema..... | 2 |
| 1.3 Justificativa do estudo..... | 4 |
| 1.4 Objetivos..... | 5 |
| 1.4.1 Objetivo geral..... | 5 |
| 1.4.2 Objetivos específicos..... | 6 |
| 1.5 Organização do trabalho..... | 6 |
| | |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 7 |
| 2.1 Introdução..... | 7 |
| 2.2 O ciclo de adsorção – características e funcionamento..... | 7 |
| 2.2.1 Isotermas de equilíbrio..... | 9 |
| 2.2.1.1 Lei de Henry..... | 10 |
| 2.2.1.2 Isoterma de Freundlich..... | 11 |
| 2.2.1.3 Isoterma de Langmuir..... | 11 |
| 2.2.1.4 Isoterma de Langmuir – Freundlich..... | 13 |
| 2.2.2 Cinética de adsorção..... | 13 |
| 2.2.3 Adsorção em leito fixo..... | 16 |
| 2.2.3.1 Sistema com um único componente..... | 17 |
| 2.2.3.2 Sistemas com dois ou mais componentes..... | 18 |
| 2.2.4 Modelos matemáticos para leito fixo..... | 20 |
| 2.2.5 Classificação dos sistemas de transição..... | 21 |
| 2.2.5.1 Sistemas de transição simples..... | 21 |
| 2.2.5.1.1 Modelos para sistemas de transição simples..... | 23 |
| 2.2.5.2 Sistemas de transição múltipla..... | 25 |
| 2.3 Material isolante..... | 26 |
| 2.3.1 Isolantes líquidos..... | 27 |
| 2.4 Adsorção de óleos por biomassa..... | 29 |
| 2.5 Algas como adsorventes..... | 32 |

| | |
|---|--------|
| CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS..... | 39 |
| 3.1 Introdução..... | 39 |
| 3.2 Materiais e equipamentos utilizados..... | 40 |
| 3.2.1 Materiais utilizados..... | 40 |
| 3.2.2 Equipamentos e vidrarias utilizados..... | 40 |
| 3.3 Coleta e preparação da biomassa..... | 40 |
| 3.4 Caracterização da biomassa..... | 41 |
| 3.4.1 Distribuição granulométrica da biomassa..... | 41 |
| 3.4.2 Análise textural da biomassa..... | 42 |
| 3.4.3 Obtenção do teor de cinza da biomassa..... | 43 |
| 3.5 Metodologia para a determinação da capacidade de adsorção..... | 44 |
| 3.6 Matrizes de planejamento para os experimentos realizados em reator agitado..... | 46 |
| 3.6.1 Adsorção de água pela biomassa..... | 46 |
| 3.6.2 Adsorção de óleo pela biomassa..... | 48 |
| 3.6.3 Perda de água e óleo nas vidrarias..... | 49 |
| 3.7 Cinética de adsorção..... | 51 |
| 3.8 Dinâmica de adsorção..... | 54 |
| 3.8.1 Escolha da granulometria do leito..... | 54 |
| 3.8.2 Metodologia empregada para os experimentos em coluna de leito fixo..... | 56 |
| 3.8.3 Matriz de planejamento para os experimentos realizados em coluna de leito fixo..... | 58 |
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 60 |
| 4.1 Introdução..... | 60 |
| 4.2 Resultados obtidos na caracterização da biomassa..... | 60 |
| 4.2.1 Distribuição granulométrica da biomassa..... | 60 |
| 4.2.2 Análise textural da biomassa..... | 61 |
| 4.2.3 Umidades em base seca e úmida, densidades aparente e real, porosidade do leito e teor de cinzas..... | 62 |
| 4.3 Resultados obtidos de experimentos realizados em reator agitado..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.1 Adsorção de água pela biomassa..... | 63 |
| 4.3.2 Perda de óleo nas vidrarias..... | 66 |
| 4.3.3 Adsorção de óleo pela biomassa..... | 68 |
| 4.4 Estudos de cinética de adsorção..... | 74 |
| 4.4.1 Resultados dos estudos cinéticos..... | 75 |
| 4.5 Resultados dos experimentos realizados em coluna de leito fixo..... | 85 |
| 4.5.1 Análise dos resultados da coluna de leito fixo..... | 90 |
| 4.5.2 Análise da concentração à entrada da coluna e da altura do leito, em relação ao tempo de ruptura..... | 92 |
| | |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS..... | 93 |
| 5.1 Conclusões..... | 93 |
| 5.2 Sugestões para pesquisas futuras..... | 96 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 97 |
| APÊNDICE A – ADSORÇÃO DE ÓLEO PELA BIOMASSA..... | 101 |
| APÊNDICE B – PERDA DE ÓLEO NAS VIDRARIAS..... | 103 |
| APÊNDICE C – CINÉTICA DE ADSORÇÃO..... | 104 |
| APÊNDICE D – EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO – DADOS DE RUPTURA..... | 110 |

RESUMO

Este trabalho de pesquisa objetivou estudar o mecanismo de adsorção de óleo mineral isolante, disperso em meio aquoso, por biomassa constituída por algas arribadas encontradas no litoral paraibano. Inicialmente, foi feita a caracterização da biomassa através da análise de sua distribuição granulométrica, de sua textura, usando o método B.E.T. e de seu teor de cinzas. Em seguida, foi estudada a capacidade de adsorção, a cinética de adsorção e a dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo. Para o estudo da capacidade de adsorção foi utilizado um planejamento experimental do tipo 2^3 , com três experimentos no ponto central e três variáveis de entrada que, nesse caso, foram a concentração da dispersão óleo/água, a rotação do agitador e a quantidade de biomassa. Os valores mínimo e máximo, em gramas de óleo adsorvido por grama de biomassa, para a capacidade de adsorção foram, respectivamente, 1,16 e 2,75. A capacidade de adsorção média foi de 1,76 gramas de óleo por grama de biomassa. Para as curvas cinéticas, os experimentos foram realizados com uma razão entre as massas de óleo e a de biomassa igual a 10, exceto um em que essa razão foi igual a 20, e as concentrações iniciais, em gramas de óleo por litro de água, foram de 100, 150 e 200, sendo a agitação do *shaker* constante e igual a 300 rpm. Os tempos, em minutos, usados nos estudos de cinética de adsorção foram de 2, 6, 10, 20, 30 e 40. As curvas cinéticas mostraram uma cinética rápida, e, em algumas curvas, trechos sugerindo a ocorrência de um processo de dessorção, possivelmente devido à co-adsorção de água. Para os experimentos em leito fixo, foi utilizado um planejamento experimental do tipo 2^2 , com três experimentos no ponto central, sendo variáveis de entrada a concentração inicial na fase fluida e a altura do leito. Para esses experimentos a vazão utilizada foi de 82 mL/s, mantida constante. As curvas de ruptura foram obtidas para concentrações iniciais da fase fluida à entrada da coluna, em porcentagem, de 10,3, 14,7 e 18,7, alturas do leito fixo, em centímetros, de 25, 30 e 35, com as coletas de amostras realizadas a cada 20 s, a partir do instante em que a dispersão óleo/água chegava ao topo da coluna. As curvas foram resultantes de modelagem empírica através de funções sigmoidais de Boltzman. Para todos os experimentos, essas curvas apresentaram valores de R^2 maiores que 0,95, para um nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos nessa pesquisa sugerem que a biomassa utilizada pode ser considerada como material adsorvente de óleo mineral isolante disperso em meio aquoso.

Palavras Chaves: Adsorção, Algas, Leito Fixo

ABSTRACT

The objective of this research was to study the adsorption mechanism of insulated mineral oil dispersed in water by algae biomass expelled by the sea, present in the beaches of the state of Paraíba. At first, the biomass was characterized through the analysis of its granular size, its texture, obtained by the B.E.T method, and its ash content. Following this, the adsorption capacity, the kinetic of adsorption and the dynamic of adsorption in packed bed were studied. For the study of the adsorption capacity an experimental planning of type 2^3 was used, with three experiments at the central point and the entry variables being the oil/water dispersion concentration, the agitator rotation and the quantity of biomass. For the adsorption capacity, the minimum and maximum values in grams of adsorbed oil per gram of biomass were 1.16 and 2.75, respectively, and its average was 1.76 grams of oil per gram of biomass. For the kinetic curves, the experiments were performed by keeping the ratio of 10 between the grams of oil and the grams of biomass, except one for which the ratio was 20. The initial concentrations, in grams of oil per liter of water, were 100, 150 and 200, with a *shaker* agitation of 300 rpm. The timing used in the study of kinetic of adsorption was 2, 6, 10, 20, 30 and 40 minutes. The kinetic curves have shown a rapid kinetic and in some curves the line suggests the occurrence of a desorption process, possibly due to water co-adsorption. For the experiments in packed bed, it was used an experimental planning of type 2^2 , with three experiments at the central point with the initial concentration in the fluid phase and the height of the bed as entry variables. For these experiments the discharge was constant and its value was 82 L/s. The rupture curves were obtained for initial concentrations in the fluid phase at the column entry, in percent, of 10.3, 14.7 and 18.7, height of the packed bed, in centimeters, of 25, 30 and 35, being the sample collection made in a period of 20 s from the moment in which the oil/water dispersion reached the top of the column. These curves were a result of an empirical modeling using the Boltzmann's sigmoidal functions. For all experiments, the R^2 values were greater than 0.95 for a confidence level of 95%. The results obtained in this research suggest that the biomass can be considered an adsorbent material for insulated mineral oil dispersed in an aqueous media.

Key words: Adsorption, Algae, Packed Bed

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|---|----|
| Figura 2.1 | Gráfico dos tipos de isotermas..... | 10 |
| Figura 2.2 | Diagrama esquemático de pellet adsorvente (representação ideal, cristalitos esféricos uniformes), mostrando os três tipos principais de resistência à transferência de massa..... | 14 |
| Figura 2.3 | Dinâmica de adsorção em leito fixo..... | 18 |
| Figura 2.4 | Curva de “breakthrough” para um sistema multicomponente..... | 19 |
| Figura 2.5 | Elemento de leito fixo..... | 20 |
| Figura 2.6 | Diagrama de equilíbrio mostrando as diferenças entre sistemas (favorável, não favorável e linear)..... | 22 |
| Figura 2.7 | Fotos de algas verdes (17.000 espécies)..... | 37 |
| Figura 2.8 | Fotos de algas vermelhas (4.000 – 6.000 espécies)..... | 38 |
| Figura 2.9 | Fotos de algas pardas (1.500 espécies)..... | 38 |
| Figura 3.1 | Agitador de peneiras..... | 42 |
| Figura 3.2 | Esquema do sistema experimental para os estudos de adsorção em leito fixo..... | 55 |
| Figura 3.3 | Esquema do sistema-coluna de leito fixo..... | 58 |
| Figura 4.1 | Resultado da cinética 1 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 4 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo..... | 76 |
| Figura 4.2 | Resultado da cinética 1 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 4 g de biomassa – concentração x tempo..... | 77 |
| Figura 4.3 | Resultado da cinética 2 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 2 g de biomassa - quantidade adsorvida x tempo..... | 78 |
| Figura 4.4 | Resultado da cinética 2 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 2 g de biomassa - concentração x tempo..... | 79 |
| Figura 4.5 | Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 150 g/L, 30 g de óleo e 3 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo.. | 80 |
| Figura 4.6 | Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 150 g/L, 30 g de óleo e 3 g de biomassa – concentração x tempo..... | 81 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 4.7 | Resultado da cinética 4 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 4 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo.... | 82 |
| Figura 4.8 | Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 4 g de biomassa – concentração x tempo..... | 83 |
| Figura 4.9 | Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo.... | 84 |
| Figura 4.10 | Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa – concentração x tempo..... | 85 |
| Figura 4.11 | Curva de ruptura para o experimento 1 (Concentração no reservatório= 10.3%; Concentração à entrada da coluna = 9.9%; Z = 25 cm)..... | 87 |
| Figura 4.12 | Curva de ruptura para o experimento 2 (Concentração no reservatório = 18.7%; Concentração à entrada da coluna = 18.1%; Z = 25 cm)..... | 87 |
| Figura 4.13 | Curva de ruptura para o experimento 3 (Concentração no reservatório = 10.3%; Concentração à entrada da coluna = 9.5%; Z = 35 cm)..... | 88 |
| Figura 4.14 | Curva de ruptura para o experimento 4 (Concentração no reservatório = 18.7%; Concentração à entrada da coluna = 31.4%; Z = 35 cm)..... | 88 |
| Figura 4.15 | Curva de ruptura para o experimento 5 (Concentração no reservatório = 14.7%; Concentração à entrada da coluna = 14.7%; Z = 30 cm)..... | 89 |
| Figura 4.16 | Curva de ruptura para o experimento 6 (Concentração no reservatório = 14.7%; Concentração à entrada da coluna = 13.3%; Z = 30 cm)..... | 89 |
| Figura 4.17 | Curva de ruptura para o experimento 7 (Concentração no reservatório = 14.7%; Concentração à entrada da coluna = 27.2%; Z = 30 cm)..... | 90 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 2.1 | Solução analítica geral para sistemas de transição simples com uma relação de equilíbrio não linear..... | 24 |
| Tabela 2.2 | Temperaturas correspondente a subprodutos do petróleo..... | 27 |
| Tabela 2.3 | Características de algumas espécies de plantas aquáticas..... | 31 |
| Tabela 2.4 | Classificação das algas quanto à sua coloração, ao conteúdo de sua parede celular, à pertinência de sua classe principal e ao tipo de pigmento..... | 33 |
| Tabela 3.1 | Níveis das variáveis de entrada para a obtenção da quantidade de água adsorvida pela biomassa..... | 47 |
| Tabela 3.2 | Matriz de planejamento para a obtenção da quantidade de água adsorvida pela biomassa tendo como variáveis de entrada a velocidade do agitador e a quantidade de biomassa..... | 47 |
| Tabela 3.3 | Níveis das variáveis de entrada para os experimentos referentes à obtenção da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa..... | 48 |
| Tabela 3.4 | Matriz de planejamento para a obtenção da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, a rotação do agitador e a quantidade de biomassa..... | 49 |
| Tabela 3.5 | Variáveis de entrada e seus níveis para os experimentos referentes à obtenção da perda de água e óleo nas vidrarias..... | 50 |
| Tabela 3.6 | Matriz de planejamento para a determinação da perda de água e óleo nas vidrarias tendo como variáveis de entrada a concentração inicial e a rotação do agitador..... | 51 |
| Tabela 3.7 | Níveis codificados e reais das variáveis de entrada para os experimentos de cinética de adsorção..... | 53 |
| Tabela 3,8 | Matriz de planejamento para a cinética de adsorção tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, a quantidade de óleo e a quantidade de biomassa..... | 53 |
| Tabela 3.9 | Experimentos selecionados para a cinética de adsorção e a sequência em que foram realizados, tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, a quantidade de óleo e a quantidade de biomassa.. | 54 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 3.10 | Níveis codificados e reais das variáveis de entrada para os experimentos em coluna de leito fixo..... | 59 |
| Tabela 3.11 | Matriz de planejamento para os experimentos em coluna de leito fixo... | 59 |
| Tabela 4.1 | Distribuição granulométrica da biomassa..... | 61 |
| Tabela 4.2 | Resultados obtidos da análise textural da biomassa..... | 62 |
| Tabela 4.3 | Valores da umidade, densidade, porosidade do leito e teor de cinzas da biomassa..... | 62 |
| Tabela 4.4 | Matriz de planejamento com a variável de saída..... | 64 |
| Tabela 4.5 | Resultados obtidos com o programa Statistica 6 – quantidade de água adsorvida pela biomassa..... | 65 |
| Tabela 4.6 | Matriz de planejamento e resultado da perda de óleo..... | 66 |
| Tabela 4.7 | Resultados obtidos do programa Statistica 6 – perda de óleo nas vidrarias e peneiras..... | 67 |
| Tabela 4.8 | Resultados obtidos do programa Statistica 6, sem o efeito da variável X2..... | 68 |
| Tabela 4.9 | Matriz de planejamento e variável de saída..... | 69 |
| Tabela 4.10 | Resultados obtidos do programa Statistica 6 para 95% de nível de confiança..... | 69 |
| Tabela 4.11 | Resultado do programa Statistica 6 para 90% de nível de confiança..... | 70 |
| Tabela 4.12 | Resultado do programa Statistica 6 para 95% de nível de confiança..... | 71 |
| Tabela 4.13 | Resultado obtidos do programa Statistica 6 para 95% de nível de confiança – coeficientes estatisticamente significantes..... | 72 |
| Tabela 4.14 | Análise de variância – ANOVA..... | 72 |
| Tabela 4.15 | Resultado da cinética 1 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 4 g de biomassa..... | 75 |
| Tabela 4.16 | Resultado da cinética 2 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 2 g de biomassa..... | 78 |
| Tabela 4.17 | Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 150 g/L, 30 g de óleo e 3 g de biomassa..... | 80 |
| Tabela 4.18 | Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 4 g de biomassa..... | 82 |
| Tabela 4.19 | Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa..... | 84 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 4.20 | Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa..... | 86 |
|-------------|--|----|

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A preocupação do homem com o meio ambiente vem aumentando a cada dia, principalmente, devido à obtenção de conhecimentos mais abrangentes acerca do ambiente em que ele vive, levando-o à mudança em sua forma de pensar, de ver o mundo e de se posicionar diante desse mundo. No entanto, para se tornar real, essa mudança deve ocorrer no interior do homem e ser suficientemente forte para se alastrar entre seus pares e atizar a curiosidade de pesquisadores, de modo a que estes passem a se interessar em estudar o tema homem – meio ambiente.

Dentro desse contexto, vários pesquisadores passaram a desenvolver trabalhos objetivando estudar as biomassas. Esses estudos, em geral, vêm sendo realizados sob uma das seguintes óticas: a da geração de energia ou a da ecologia.

Do ponto de vista da geração de energia, os estudos sobre biomassas abrangem o entendimento da utilização de derivados de organismos vivos como combustíveis ou a compreensão de todo o processo de produção desses combustíveis.

Sob a ótica da ecologia, os estudos referentes às biomassas, geralmente, se referem ao uso de matéria viva, ou inerte, existente num ecossistema ou numa população animal ou vegetal, visando ao seu aproveitamento como uma espécie de filtro capaz de contribuir

para a diminuição da quantidade de impurezas existentes no meio ambiente, especialmente, às relativas às dispersões em meio aquoso de conteúdos de metais pesados ou de outras substâncias, tais como óleos, quando em concentrações, comprovadamente, prejudiciais à saúde.

Neste trabalho, a abordagem refere-se às biomassas, sob a ótica da ecologia, e este capítulo consistirá da apresentação do problema, da justificativa do estudo e de seus objetivos, geral e específicos.

1.2 Apresentação do problema

Não obstante o avanço tecnológico por que passa o mundo moderno, ainda há uma grande lacuna no entendimento das relações existentes no binômio homem – meio ambiente. Essa lacuna é, principalmente, devida às desconsiderações, por parte do homem, daqueles fatos que atuam como causadores de desequilíbrios da natureza, os quais podem afetar, sobremaneira, de forma prejudicial, a vida, no presente ou em momentos do futuro, num processo muito claro de relação de causa – efeito.

Se, por um lado, o homem se descuida quanto ao tratar adequadamente o meio ambiente no qual está inserido, este, por sua vez, se ressentido desse descaso se degradando, como consequência direta ou indireta das atividades humanas, trazendo implicações variadas tanto para o homem quanto para o seu habitat.

A água, um dos recursos naturais mais importantes, é usada, não apenas para o suprimento das necessidades humanas, mas, também, por exemplo, para o abastecimento industrial, para a irrigação, para a geração de energia, para a diluição de despejos residenciais e industriais e para a exploração e a produção de petróleo (BRAGA *et al.*, 2002). Por sua importância, ela deve estar presente no meio ambiente em quantidade e qualidade adequadas, ao fim a que se destina. Deve ser, pois, uma preocupação constante da sociedade assegurar que a água ofertada a qualquer ser vivo esteja dentro de padrões que favoreçam a saúde desse consumidor, ou que aquela descartada no meio ambiente não contribua para a degradação ambiental.

O impacto do setor industrial na deterioração ambiental é significativo, visto que os problemas advindos da disposição inadequada de resíduos podem levar à contaminação do solo e da água, afetando diretamente a saúde humana e o equilíbrio ambiental.

Em se tratando de contaminação do solo ou de efluentes aquosos, por óleo, os danos são significativos, muitas vezes irreversíveis, ao ecossistema. Por essa razão, problemas dessa ordem merecem atenção especial, passando a exigir a formulação de mecanismos que possam impedir ou, pelo menos, minimizar os seus efeitos negativos na qualidade de vida.

Em termos econômicos, os derramamentos de óleo, acidentais ou intencionais, afetam o homem de diversas maneiras, tais como, pelos custos relativos à limpeza dos locais atingidos ou pelos efeitos da poluição que se manifestam em curto, médio e longo prazos (ALEIXO, 2002). Além desses, há que se considerar os acréscimos de gastos com a saúde do indivíduo, em casos de intoxicação.

Inicia-se então o processo de estabelecimento de leis e normas dentro de uma política de proteção e preservação do meio ambiente, oferecendo instrumentos para a regulamentação de projetos econômicos e sociais, garantindo assim a manutenção dos recursos naturais e das áreas ameaçadas pelo crescimento econômico acelerado (HAYASHI, 2001).

Pouco a pouco, começa a surgir uma maior conscientização acerca da necessidade de se buscar um entendimento mais aprofundado das relações entre o homem e o meio ambiente. Braga *et al.* (2002) mencionam que o nível da qualidade de vida no planeta dependerá do equilíbrio entre três elementos: população, recursos naturais e poluição.

Assim, uma pergunta pertinente é: pode o homem fazer uso de algum recurso natural disponível, contribuindo, assim, para a eliminação ou, pelo menos, para a diminuição da intensidade dos efeitos danosos, provenientes do seu próprio descuido, em prol de uma melhor qualidade de vida?

Como não existe resposta simples para a pergunta anteriormente formulada, pesquisadores de várias áreas do conhecimento passaram a ter um interesse crescente em estudar um recurso natural renovável chamado biomassa visando à redução da poluição ambiental, na esperança de virem a contribuir para a melhoria do bem-estar do homem.

1.3 Justificativa do Estudo

Em se tratando de biomassa, o interesse na obtenção de alguma resposta à pergunta formulada no penúltimo parágrafo do item 1.2 produz, naturalmente, estímulo à busca de uma maior capacidade em observar as ocorrências no dia a dia e em obter informações relacionadas às observações feitas.

Observa-se, por exemplo, que, em certas épocas do ano e/ou em períodos do dia, o mar joga em direção à praia matéria orgânica vegetal, geralmente, constituída por vários tipos de algas. Essas algas são chamadas algas arribadas e consideradas lixo orgânico, nas praias. Esse fato estimulou um processo de busca por literatura científica sobre a utilização de algas na minimização de algum tipo de poluente ambiental e se constatou a existência de grande quantidade de referências ao uso de algas como adsorventes de metais pesados, tais como, o Chumbo (Pb), o Níquel (Ni) e o Cádmiio (Cd) (DINIZ, 2001; DUTA, 2001; KLEN, 2006; SILVA, 2006), para citar alguns.

Dentro do campo das ocorrências diárias, o Laboratório de Alta Tensão da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica - UAEE, da UFCG, em Campina Grande - PB, tem, como uma de suas funções, a análise das condições operacionais de transformadores elétricos, especialmente, no que diz respeito às propriedades de seu isolante líquido. O isolante líquido mais comumente usado em transformadores elétricos é o óleo mineral, isto é, aquele composto de hidrocarbonetos derivados de petróleo, que contribui na refrigeração do equipamento, dissipando parte do calor gerado internamente e no isolamento de componentes elétricos, a fim de evitar curtos-circuitos. Assim, a manipulação de recipientes contendo óleo leva, naturalmente, a se pensar na possibilidade de este óleo ser, voluntária ou involuntariamente, derramado no esgoto, podendo produzir um efluente aquoso com uma concentração óleo/água maior que 20 mg/L, que é a especificada como a

máxima permitida pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), no Art. 34 da Resolução N° 357/2005, para óleos minerais em efluentes aquosos.

Pelo exposto, procurou-se uma metodologia já estabelecida que orientasse a realização de estudos para analisar a viabilidade técnica do uso de algas na retenção de óleo, em efluentes aquosos.

Observada a inexistência de uma metodologia já consolidada para o estudo de algas na retenção de óleo, foram realizados alguns experimentos preliminares tendo esses experimentos apresentados resultados estimuladores ao aprofundamento dessa pesquisa no que concerne à busca de um maior entendimento das algas como material adsorvente de óleo.

Assim, se outras pesquisas continuarem a indicar essa biomassa como uma adsorvente de óleo, em futuros trabalhos poderão ser estudadas as possibilidades de desenvolvimento de elementos adsortivos, formados com essa biomassa, para serem utilizados em locais de descarte de óleo, a exemplo de laboratórios, ambientes de lavagem de veículo, restaurantes, oficinas mecânicas, ou mesmo em locais de acidentes com vazamento de óleo de embarcações, em hidrovias.

Portanto, é justificável a realização de um trabalho de pesquisa experimental exploratória que vise a estudar o comportamento de biomassa constituída por algas arribadas, quanto à sua capacidade de adsorver óleo. Nesse caso, esse lixo orgânico das praias passaria a ter um fim útil.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

Esse trabalho de pesquisa objetiva estudar a adsorção de óleo mineral isolante em meio aquoso, por biomassa constituída por algas arribadas provenientes do litoral paraibano.

1.4.2 Objetivos específicos

Com a finalidade de atingir o objetivo geral desse trabalho de pesquisa, a biomassa usada será estudada quanto:

- À sua capacidade de adsorver óleo mineral isolante, disperso em meio aquoso;
- À sua cinética de adsorção para o adsorbato utilizado neste trabalho;
- À sua utilização em coluna de leito fixo, visando ao estudo de sua dinâmica de adsorção.

1.5 Organização do trabalho

Este trabalho está organizado em capítulos numerados de 1 a 5, especificados como apresentados a seguir.

O Capítulo 1, introdutório, consta da apresentação do problema, da justificativa do estudo e da formulação dos objetivos geral e específicos.

O Capítulo 2 apresenta os conceitos relevantes para esse trabalho e uma revisão bibliográfica de artigos científicos relacionados ao tema dessa pesquisa.

O Capítulo 3 trata dos materiais e equipamentos usados no desenvolvimento desse trabalho e da metodologia empregada nos experimentos realizados para essa pesquisa.

O Capítulo 4 apresenta e discute os resultados obtidos, incluindo um estudo estatístico desses resultados.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugere temas para pesquisas futuras.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Esse capítulo apresenta conceitos, características e funcionamento de um ciclo de adsorção, relevantes para a elaboração desse trabalho de pesquisa. Além disso, em virtude da inexistência de material bibliográfico sobre processos adsorptivos envolvendo a biomassa constituída por algas arribadas como material adsorvente de óleo mineral isolante, são apresentados os resumos de trabalhos que utilizam biomassas como o mesocarpo do côco e o bagaço da cana-de-açúcar como adsorventes de óleos, graxas e gasolina; algumas plantas aquáticas como adsorventes de metais pesados, óleos e outros componentes orgânicos; e sabugo de milho e serragem de madeira como adsorventes de gasolina. Faz-se, finalmente, uma revisão bibliográfica de artigos científicos relacionados com a utilização de algas como adsorventes de metais pesados.

2.2 O ciclo de adsorção – características e funcionamento

No campo da sorção distinguem-se a **absorção** e a **adsorção**, segundo a natureza das forças de ligação entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido. No caso da absorção, essas forças são geradas por forças de ligações covalentes, decorrentes de uma reação química entre o sólido e o fluido, resultando em um novo composto, podendo haver troca de

elétrons entre as fases. Este processo é também denominado adsorção química ou quimissorção.

Segundo Anyanwu (2003), o processo de adsorção denominado adsorção física ou fisissorção é caracterizado quando as forças de ligação entre as moléculas do fluido e o meio sólido são de origem eletrostática ou forças de dispersão-repulsão. Essas forças são chamadas forças de Van der Waals e apresentam calores de adsorção relativamente fracos, da ordem de $40.000 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nesse trabalho será considerada apenas a adsorção física, para a qual se adotará simplesmente o termo **adsorção**.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo fluido-sólido na qual se explora a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1983). Genericamente, pode-se definir adsorção como a capacidade de certos corpos fixarem seletivamente as moléculas de um fluido. A adsorção de um gás em um adsorvente sólido é um processo exotérmico, devido à mudança de fase gás-líquido. A quantidade de energia liberada no processo é denominada calor isotérmico e depende da natureza do par adsorbato-adsorvente, chamado par adsortivo. O adsorbato é o líquido/gás e o adsorvente é o sólido poroso responsável por adsorver o líquido/gás.

Cavalcante Jr. (2006) apresenta três denominações para os componentes de um processo adsortivo. Ele chama de adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno adsortivo; adsortivo, o líquido/gás em contato com o adsorvente e adsorbato o líquido/gás retido pelo adsorvente.

Neste trabalho, serão usados os termos adsorvente (sólido) e adsorbato (líquido), respectivamente, para a biomassa e para o óleo mineral isolante.

Pereira (1998) cita várias aplicações de processos adsortivos. Dentre elas estão o tratamento das fases líquidas como o descoramento, a secagem e o desengraxamento de frações de petróleo; a remoção de odor, de gosto e de cor no fornecimento de água potável; o branqueamento das soluções de açúcar dos óleos vegetais e minerais e na purificação de

efluentes de processos para controlar a poluição da água. Para as fases gasosas, a desidratação de gases, a remoção de impurezas do ar no fracionamento à baixa temperatura e a separação, em fase líquida, entre hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos com a mesma faixa de ebulição, como uma alternativa à destilação extrativa.

Ruthven (1988) menciona que o surgimento e comercialização de materiais adsorventes como as zeólitas sintéticas levaram ao desenvolvimento da adsorção como um processo de separação.

Scheer *et al.* (2002) consideram a adsorção como um processo de purificação quando usado na remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos e como um processo de separação quando utilizado na recuperação de componentes de alto valor agregado, diluídos em efluentes industriais.

Moreira *et al.* (2000) consideram o processo de adsorção como uma forma eficaz e econômica no tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos.

2.2.1 Isotermas de equilíbrio

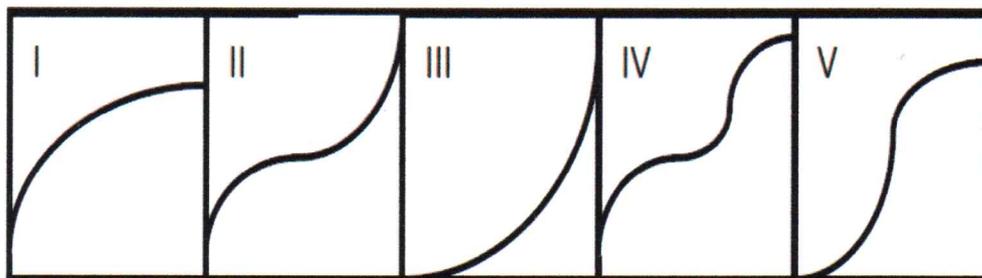
A relação entre a quantidade de adsorbato, adsorvido por unidade de massa de adsorvente, e a sua concentração na fase fluida em equilíbrio, à temperatura constante, pode ser representada por um gráfico chamado isoterma de adsorção. Dentre as informações relevantes que esse gráfico pode fornecer está a estimativa da quantidade de adsorvente a ser usada para um determinado processo adsorativo.

Brunauer *et al.* (1940) dividiram as isotermas para adsorção física em cinco classes ou tipos, conforme mostrado na Figura 2.1.

Os cinco tipos de isotermas de equilíbrio mostrados na Figura 2.1 caracterizam:

- Tipo I – sólidos microporosos em que o tamanho do poro não é muito maior do que o tamanho da molécula adsorvida;

Figura 2.1 – Gráfico dos tipos de isotermas



Fonte: Ruthven (1984)

- Tipos II e III – sólidos não porosos ou macroporosos, onde a adsorção se dá em múltiplas camadas sobrepostas e a quantidade adsorvida tende a um valor infinito. Geralmente ocorrem em adsorventes com uma grande variação de tamanho de poros;
- Tipos IV – quando a formação de duas camadas superficiais se dá em uma superfície plana ou na parede de um poro cujo diâmetro seja muito maior que o diâmetro da molécula do adsorbato;
- Tipo V – ocorre quando os efeitos das atrações entre moléculas adsorvidas são significativos.

Há diversos modelos através dos quais as isotermas de adsorção podem ser geradas. Dentre eles tem-se o modelo de Henry, a isoterma de Freundlich, a isoterma de Langmuir e a isoterma de Langmuir-Freundlich.

2.2.1.1 Lei de Henry

A lei de Henry, mostrada na Equação (2.1), considera ser linear a relação de equilíbrio entre a quantidade de adsorbato na fase adsorvida e a quantidade de adsorbato na fase líquida. Ela é válida para concentrações suficientemente baixas.

$$q = K.C \quad (2.1)$$

onde:

q = concentração do adsorbato na fase adsorvida (por exemplo, g de adsorbato/g de adsorvente)

K = constante de Henry

C = concentração do adsorbato na fase fluida

Fisicamente, K representa uma situação onde não há competição na superfície dos sítios devido à diluição da fase adsorvida.

2.2.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, representada pela Equação (2.2), é uma equação empírica (NG et al., 2002, apud Morais, 2005) e, portanto, carece de embasamento teórico. Sua utilização se limita 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.

$$q = A.C^{\frac{1}{n}} \quad (2.2)$$

onde:

q = concentração do adsorbato na fase adsorvida

A = constante empírica

C = concentração do adsorbato na fase fluida

n = constante empírica

As constantes A e n são características da equação de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (NG et al., 2002).

2.2.1.3 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir pode ser considerado como o mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o adsorbato,

formado por um único componente (NG et al., 2002, apud Santos, 2005). Ele se baseia nas seguintes hipóteses:

- a) As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios no sólido;
- b) Cada sítio adsorve apenas uma molécula de adsorbato;
- c) Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- d) Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios adjacentes.

Matematicamente, o modelo de Langmuir é expresso pela Equação (2.3) e, no equilíbrio, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção. Esse modelo é geralmente adequado para adsorção em sólidos microporosos.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (2.3)$$

onde:

$\frac{q}{q_s}$ = taxa de adsorção

q = capacidade de adsorção

q_s = máxima capacidade de adsorção

b = parâmetro da equação de Langmuir

C = concentração do adsorbato na fase líquida

Para sistemas binários ou de multicomponentes, utiliza-se a Equação (2.4) para representar o modelo de Langmuir.

$$\frac{q_j}{q_{sj}} = \frac{b_j \cdot C_j}{1 + \sum_1^n b_j \cdot C_j} \quad (2.4)$$

onde:

j = j-ésimo componente, $j = 1, 2, \dots, n$

n = número de componentes

2.2.1.4 Isoterma de Langmuir – Freundlich

A limitação do modelo de Langmuir em prever o equilíbrio de misturas levou à modificação desse modelo para uma forma semelhante à de Freundlich, conforme mostrado nas Equações (2.5) e (2.6).

Para componentes puros, pode-se escrever:

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 p_1^{n1}}{1 + p_1^{n1}} \quad (2.5)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 p_2^{n2}}{1 + p_2^{n2}} \quad (2.6)$$

Para mistura binária utilizam-se as Equações (2.7) e (2.8):

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 p_1^{n1}}{1 + b_1 p_1^{n1} + b_2 p_2^{n2}} \quad (2.7)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 p_2^{n2}}{1 + b_1 p_1^{n1} + b_2 p_2^{n2}} \quad (2.8)$$

Embora não sejam termodinamicamente consistentes, as expressões (2.7) e (2.8) podem ser vistas como empiricamente válidas para dados de equilíbrio binário e amplamente utilizadas em projetos com peneiras moleculares. Contudo, em vista de falta de fundamentação teórica elas devem ser usadas com cautela.

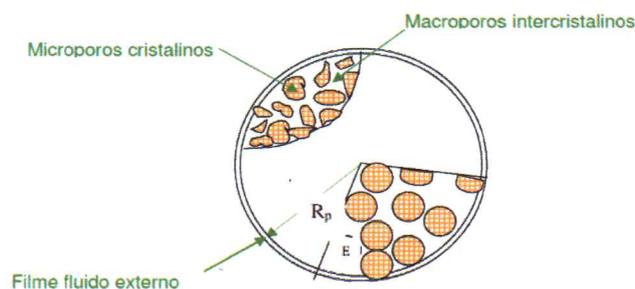
2.2.2 Cinética de adsorção

Para uma dada amostra de adsorvente, medidas diretas da quantidade de adsorbato adsorvido em dado instante fornecem, a princípio, um método simples para se estudar a cinética de adsorção, porém a interpretação dos dados apresenta mais dificuldade do que seria de se esperar, visto haver vários tipos de resistências à transferência de massa, tais como, 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, que podem limitar o fenômeno de adsorção do adsorbato pelo adsorvente.

A resistência do filme líquido externo pode ser eliminada submetendo-se o sistema em estudo a uma agitação e a variação nos tamanhos das macro e micropartículas constituem-se em um teste experimental direto para distinguir as resistências controladoras (RUTHVEN, 1984).

Dentre as técnicas experimentais para o estudo da difusão em adsorventes microporosos situam-se: a cromatografia, medidas de taxa de “uptake” e métodos de Ressonância Magnética Nuclear - RMN. Se a difusão intracristalina controlar a velocidade de sorção, um método simples e eficaz para sua comprovação é a realização de experimentos com variações no tamanho do cristal adsorvente. A Figura 2.2 mostra as localizações onde essas resistências acontecem.

Figura 2.2 – Diagrama esquemático de pellet adsorvente (representação ideal, cristalitos esféricos uniformes), mostrando os três tipos principais de resistência à transferência de massa



Fonte: Ruthven (1984)

O coeficiente de transferência de massa no filme externo pode ser expresso pelo número adimensional de Sherwood, que pode ser calculado através da Equação (2.9). Ele é análogo ao número de Nusselt para a transferência de calor (RUTHVEN, 1984).

$$Sh = \frac{2R_p K_f}{D_{ab}} \quad (2.9)$$

onde:

Sh = número de Sherwood;

R_p = raio da partícula;

K_f = coeficiente efetivo de transferência de massa;

D_{ab} = coeficiente de difusão molecular no filme líquido.

O número de Sherwood pode também ser calculado em função de números adimensionais como o de Reynolds e o de Schmidt, como mostrado pela Equação (2.10).

$$Sh = A Re^b . Sc^{1/3} \quad (2.10)$$

onde:

Sh = número de Sherwood;

Re = número de Reynolds;

Sc = número de Schimidt;

A e b = parâmetros.

As constantes experimentais A e b geralmente variam em função da faixa do número de Reynolds empregada (COMITI *et al.*, 2000).

Em escoamento em torno de esferas, em leito fixo de partículas, as Equações (2.11), (2.12) e (2.13) mostram como o número de Sherwood pode ser calculado em função do número de Schmidt, para determinadas faixas do número de Reynolds (RUTHVEN, 1984).

Correlação de Petrovic e Thodos, para gases:

Para $3 < Re < 2000$

$$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon} Re^{0,64} Sc^{0,33} \quad (2.11)$$

Correlação de Wilson e Geankopolis, para líquidos:

Para $0,0015 < Re < 55$

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad (2.12)$$

Para $55 < Re < 1050$

$$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} Re^{0,69} Sc^{0,33} \quad (2.13)$$

2.2.3 Adsorção em leito fixo

A Figura 2.3 mostra um esquema de funcionamento de um leito adsorvente fixo, inicialmente isento de adsorbato, em que uma concentração líquida conhecida ($c=c_0$) entra nele por sua parte superior, atravessando-o continuamente.

No tempo $\theta = 0$, início do processo, o soluto é introduzido no leito e uma pequena zona de adsorção começa a se formar. Nesse instante, ainda há adsorvente isento de adsorbato e, conseqüentemente, a concentração de soluto na saída do leito é zero ($c_0 = 0$).

À medida que a solução vai atravessando o leito, uma zona de adsorção vai se formando e propagando, porém, com velocidade inferior à velocidade superficial da solução que atravessa o leito. A partir de um tempo θ_1 , a parte superior do leito fica saturada, não há

mais adsorvente puro no leito, a concentração do soluto na saída é diferente de zero ($c_1 \neq 0$), apesar de ainda ser muito menor do que a concentração de entrada c_0 .

Em um dado instante θ_2 , mais da metade do leito já está saturado, mas a concentração (c_2) do soluto na saída ainda é muito pequena, em relação à concentração de entrada (c_0).

Durante o processo adsorptivo, a zona de adsorção continua a se propagar até atingir o fundo do leito. O tempo em que essa situação ocorre é chamado tempo de quebra, θ_Q , e a concentração de saída ($c_3 = c_4$) apresenta um aumento rápido em relação à concentração c_2 , medida no tempo θ_2 .

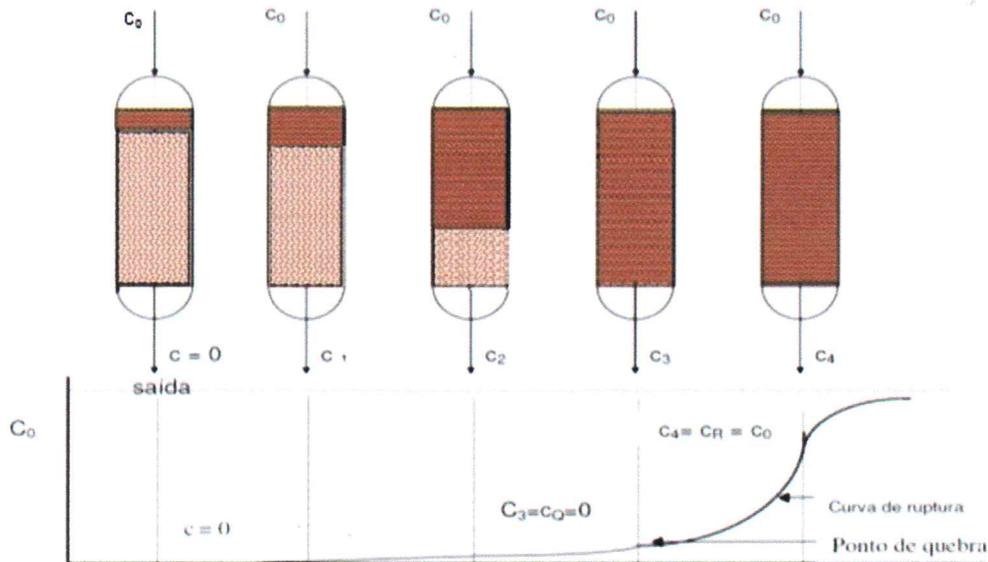
A partir do tempo θ_Q , a concentração de soluto na saída continua a aumentar rapidamente até atingir um instante, chamado tempo de ruptura θ_R , em que essa concentração de saída se torna aproximadamente igual à concentração de entrada do soluto no leito. Após o tempo de ruptura θ_R haverá muito pouca adsorção adicional e pode-se dizer que o leito, praticamente, atingiu o equilíbrio com a solução alimentadora. A parte da curva de adsorção compreendida entre o tempo de quebra θ_Q e o tempo de ruptura θ_R é a curva de ruptura.

A utilização de um leito fixo possui vantagens e desvantagens. Como vantagens, pode-se citar a sua seletividade de operação, seus baixos custos e uma abrasão mínima no adsorvente. Em termos de desvantagens, uma é o fato de ele ser descontínuo e outra a de utilizar mais adsorvente do que o necessário, visto que os leitos fixos devem ser suficientemente longos, não apenas para garantir a zona de adsorção como também para permitir um bom tempo de permanência do adsorbato no leito (COULSON; RICHARDSON, 1985).

2.2.3.1 Sistema com um único componente

Para sistemas com um único componente, a análise de curvas de ruptura, ou curvas “breakthrough”, pode ser feita através de um balanço material global com o objetivo de determinar a capacidade de adsorção e a seletividade do leito adsorvente.

Figura 2.3 – Dinâmica de adsorção em leito fixo



Fonte: Adaptado de Gomide (1983)

A Equação (2.14) mostra o balanço material global (Entrada – Saída = Acúmulo).

$$\int_0^t [v \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c_0 - v \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c] dt = L \cdot A (1 - \varepsilon) q_0 + L \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c_0 \quad (2.14)$$

A solução da Equação (2.14) conduz à Equação (2.15).

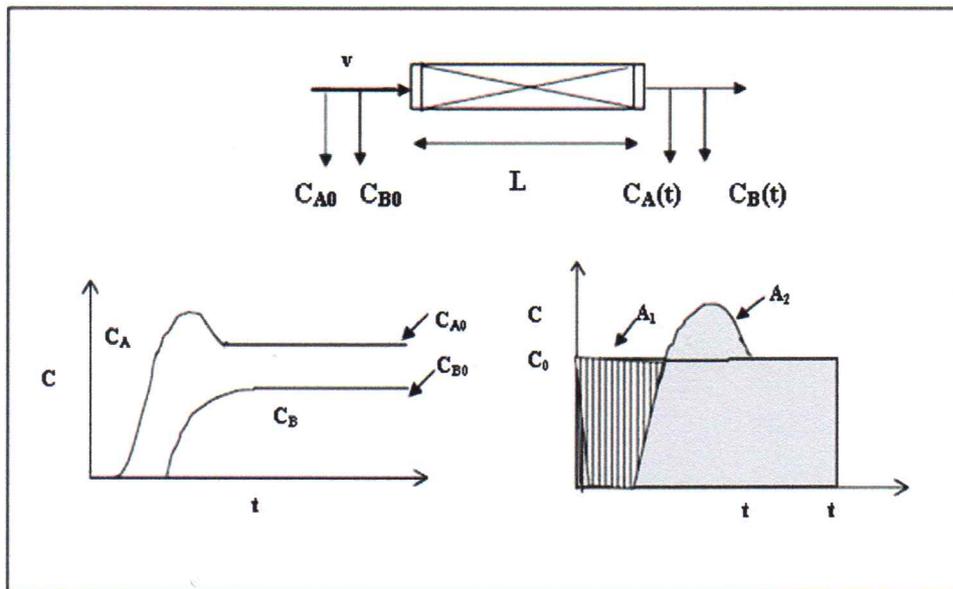
$$\frac{v}{L} \int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt = 1 + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{q_0}{c_0} \quad (2.15)$$

A integral do primeiro termo da Equação (2.14) representa a área sob a curva de ruptura da Figura 2.3, e o termo v/L é o inverso do tempo de residência. O segundo termo representa o tempo estequiométrico ou tempo de retenção (RUTHVEN, 1996).

2.2.3.2 Sistemas com dois ou mais componentes

A Figura 2.4 mostra um leito fixo de porosidade ϵ e de comprimento L , em que dois componentes A e B entram com concentrações iniciais, C_{A0} e C_{B0} , e com uma velocidade intersticial, v .

Figura 2.4 – Curva de “breakthrough” para um sistema multicomponente



Fonte: Ruthven (1996)

Para o componente A, presente em um sistema multicomponente, a equação do balanço material (Entrada – Saída = Acúmulo) é dada pela Equação (2.16).

$$v \cdot A \cdot \epsilon \cdot (t \cdot c_{0A}) - v \cdot \epsilon \cdot A \int_0^t c \cdot dt = (1 - \epsilon) L \cdot A \cdot q_A + L \cdot A \cdot \epsilon \cdot c_{0A} \quad (2.16)$$

O primeiro e o segundo termos do primeiro membro da Equação (2.16) representam as áreas A_1 e A_2 indicadas na Figura 2.4.

Assim, a capacidade de adsorção para o componente A pode ser dada pela Equação (2.17).

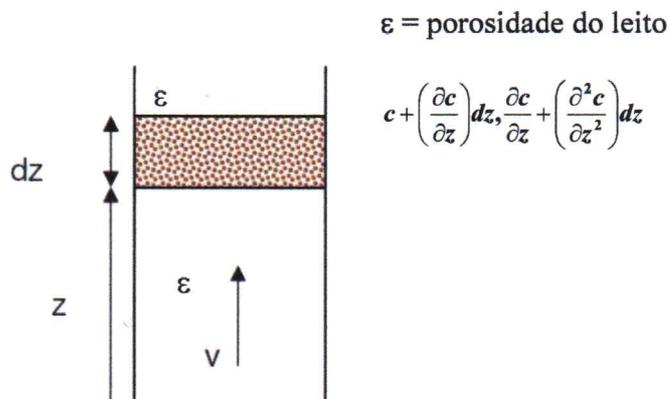
$$\left(A_1 - A_2 \frac{\epsilon V}{(1 - \epsilon)L} \right) = q_A + \frac{\epsilon}{(1 - \epsilon)} c_{0A} \quad (2.17)$$

De forma análoga, pode-se calcular a capacidade de adsorção para os outros componentes da mistura.

2.2.4 Modelos matemáticos para leito fixo

A Figura 2.5 mostra um elemento de leito adsorvente de porosidade ϵ em que um fluido de concentração $c(z,t)$ percorre o leito com uma velocidade v . Um modelo matemático para representar o comportamento dinâmico do sistema é dado pela Equação (2.18).

Figura 2.5 – Elemento de leito fixo



Fonte: Ruthven (1984)

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2.18)$$

O balanço de massa para uma partícula adsorvente fornece a taxa de adsorção na partícula, que é dada pela Equação (2.19).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, c) \quad (2.19)$$

Embora a Equação (2.19) apresente uma forma simples para a taxa de adsorção, a taxa de transferência de massa é, geralmente, expressa por uma ou mais equações, com condições de contorno específicas para incorporarem hipóteses simplificadoras (RUTHVEN, 1984).

Nesse modelo mais simples, os efeitos de todos os mecanismos que contribuem para a dispersão axial são agrupados em um coeficiente de dispersão axial efetivo, D_L , que se encontra presente em um grande número de processos adsorptivos, em fase líquida.

Modelos matemáticos mais detalhados incluem a dispersão axial e a dispersão radial. Esta, geralmente não é necessária e, em muitos casos, a dispersão axial pode ser desprezível, quando se considera, por exemplo, um fluxo pistonado ideal (RUTHVEN, 1984).

2.2.5 Classificação dos sistemas de transição

2.2.5.1 Sistemas de transição simples

A dinâmica dos sistemas de adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza da transferência de massa, determinada pelas formas das relações de equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente e pelo modelo matemático que descreve o sistema.

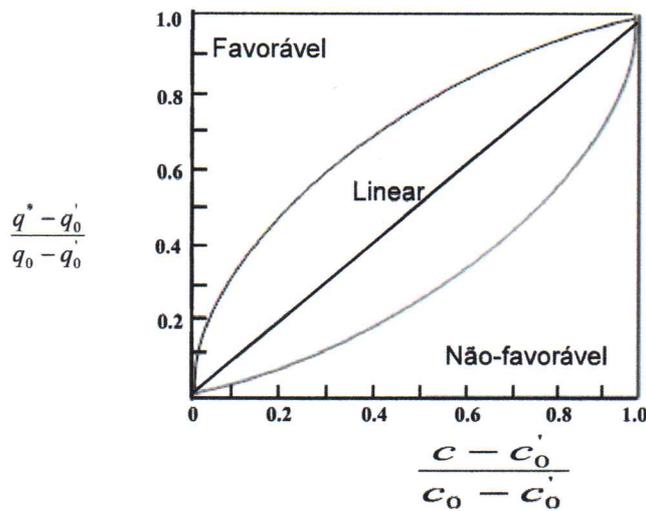
Quanto às isotermas de equilíbrio, elas podem representar um equilíbrio favorável, um equilíbrio linear ou um equilíbrio desfavorável, dependendo da faixa de concentração à transição desejada.

O efeito da forma da isoterma de equilíbrio para uma coluna de leito fixo pode ser expresso em termos das variáveis $(q^* - q_0)/(q_0 - q_0')$ e $(c - c_0)/(c_0 - c_0')$, como mostrado na Figura 2.6.

Os três casos gerais ilustrados na Figura 2.6 correspondem a:

- Favorável $\frac{q^* - q_0}{q_0 - q_0'} > \frac{c - c_0}{c_0 - c_0'}$
- Linear $\frac{q^* - q_0}{q_0 - q_0'} = \frac{c - c_0}{c_0 - c_0'}$
- Desfavorável $\frac{q^* - q_0}{q_0 - q_0'} < \frac{c - c_0}{c_0 - c_0'}$

Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio mostrando as diferenças entre sistemas (favorável, não favorável e linear)



Fonte: Ruthven (1984)

$(q_0 - q_0')$ e $(c - c_0')$ representam, respectivamente, as mudanças na fase adsorvida e na fase fluida sobre a zona de transferência de massa para o componente considerado.

RUTHVEN (1984) apresenta a seguinte classificação para um sistema de transição simples:

- Pela natureza das relações de equilíbrio

Pela natureza das relações de equilíbrio um sistema de transição simples pode ser de isoterma linear, isoterma favorável e isoterma desfavorável.

- Quanto ao sistema ser isotérmico ou aproximadamente isotérmico

Um sistema é isotérmico quando a resistência à transferência de calor pode ser desprezível, enquanto que um sistema aproximadamente isotérmico é aquele semelhante ao que ocorre em sistemas cromatográficos quando as espécies adsorvidas possuem um alto calor de adsorção ou estão presentes em altas concentrações.

- Quanto à concentração dos componentes a serem adsorvidos

Pode-se ter, nesse caso, um sistema diluído em que o adsorbato está presente em baixas concentrações, na presença de um inerte, e um sistema concentrado quando o adsorbato está presente em altas concentrações.

- Quanto ao modelo de fluxo

Tem-se o sistema de fluxo pistonado, que apresenta uma dispersão axial desprezível, e o sem fluxo pistonado, onde a dispersão axial é significativa.

- Quanto à complexidade cinética

Quanto à complexidade cinética, o sistema pode oferecer resistência à transferência de massa: desprezível, apenas uma resistência à transferência de massa, duas resistências à transferência de massa ou, então, três resistências à transferência de massa. No caso de duas resistências à transferência de massa, tem-se a resistência no filme externo e a resistência ou no macroporo ou no microporo. Para três resistências, tem-se a resistência no filme externo, no macroporo e no microporo.

2.2.5.1.1 Modelos para sistemas de transição simples

Uma solução analítica geral para os sistemas de transição simples, com uma relação de equilíbrio não linear (isoterma de Langmuir), é mostrada na Tabela 2.1 (RUTHVEN, 1984).

O fator β , descrito por Ruthven (1984) para sistemas que apresentam isotermas de Langmuir, é dado pela seguinte relação:

$$\beta = 1 - \frac{q_0}{q_s} \quad (2.28)$$

Para o cálculo dos parâmetros τ e ξ utilizados no modelo de Thomas, apresentado na Tabela 2.1, o valor do parâmetro k , coeficiente efetivo de transferência de massa, pode ser

obtido por uma extensão da aproximação de Glueckauf através da Equação (2.29), bastante utilizada para sistemas de adsorção em colunas (MOON *et al.*, 1984):

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^3}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (2.29)$$

Tabela 2.1 – Solução analítica geral para sistemas de transição simples com uma relação de equilíbrio não linear

| Equações Dimensionais | | Equações Adimensionais | |
|--|--------|--|--------|
| $v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0$ | (2.20) | $\frac{\partial(c/c_0)}{\partial \xi} + \frac{\partial(\bar{q}/q_0)}{\partial T} = 0$ | (2.21) |
| $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k[c(q_s - q) - \beta q(c_0 - c)]$ | (2.22) | $\frac{\partial(\bar{q}/q_0)}{\partial T} = \left(\frac{c}{c_0} \right) \left(1 - \frac{\bar{q}}{q_s} \right) - \beta \left(\frac{\bar{q}}{q_0} \right) \left(1 - \frac{c}{c_0} \right)$ | (2.23) |
| $\tau = (kc_0)(t - z/v)$ | (2.24) | $\xi = \frac{kq_0 z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$ | (2.25) |

Solução

$$\frac{c}{c_0} = \frac{J(\beta\xi, \tau)}{J(\beta\xi, \tau) + [1 - J(\beta\xi, \tau)] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \quad (2.26)$$

$$J(\alpha, \beta) = 1 - \int_0^\alpha \exp(-\beta - \alpha) I_0(2\sqrt{\beta\xi}) d\xi \quad (2.27)$$

Fonte: Ruthven (1984)

Na Equação (2.29), a primeira parcela do segundo membro refere-se à resistência no filme externo, a segunda à difusão no macroporo e a terceira à difusão no microporo.

Como a forma da isoterma de Langmuir é linear para baixas concentrações, o valor de k pode ser obtido pela Equação (2.30).

$$dq^* / dc = k \quad (2.30)$$

Entretanto, a isoterma de Langmuir é dada pela Equação (2.31):

$$\frac{dq^*}{dc} = \frac{bq_s}{(1 + bc)^2} \quad (2.31)$$

2.2.5.2 Sistemas de transição múltipla

Considerando i espécies a serem adsorvidas passando pelo elemento de leito adsorvente mostrado na Figura 2.5 e sendo a concentração da fase fluida dada como $c_i(z,t)$, a equação do balanço de massa para cada componente é dada pela Equação (2.32):

$$-D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc_i) + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (2.32)$$

O balanço de massa na partícula adsorvente produz a taxa de adsorção para cada componente, que pode ser escrita na forma geral expressa pela Equação (2.33).

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = f(q_i, q_j, \dots, c_i, c_j) \quad (2.33)$$

Para sistemas onde mais de um componente é adsorvido, o fator de separação β pode ser representado pela Equação (2.34):

$$\beta_{ij} = \frac{\phi_i \phi_j^*}{\phi_i^* \phi_j} \quad (2.34)$$

$$\phi_i = \frac{c_i}{c_0}, c_0 = c_i + c_j \quad (2.35)$$

$$\phi_i^* = \frac{q_i^*}{q_0}, q_0 = q_i + q_j \quad (2.36)$$

Segundo RUTHVEN (1984), a complexidade do comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção está diretamente relacionada com o número de componentes presentes no sistema e da natureza de operação (isotérmica ou adiabática), pois estes fatores determinam o número de transição ou zonas de transferência de massa dos sistemas de adsorção, de forma que se pode ter a seguinte classificação:

- Sistema de Transição Simples

Sistema de um adsorbato com um inerte, isotérmico ou quase isotérmico e sistema de dois adsorbatos sem inerte, isotérmico ou quase isotérmico.

- Sistema de Dupla Transição

Sistema com dois adsorbatos com inerte, isotérmico; sistema com três adsorbatos sem inerte, isotérmico e sistema com dois adsorbatos sem inerte, adiabático.

- Sistema de Múltipla Transição

Sistema com quatro ou mais componentes, isotérmico; sistema com três ou mais componentes, adiabático; sistema com três componentes isotérmicos, com seletividade reversível e sistema com dois componentes adiabáticos, com seletividade reversível.

O comportamento da adsorção em leito fixo para sistemas multicomponentes é, geralmente, similar ao comportamento da adsorção em leito fixo para sistemas com um único componente, especialmente se for isotérmico na presença de um inerte e com as espécies adsorvidas presentes em baixas concentrações.

Para a maioria dos sistemas práticos de adsorção a situação é mais complexa, visto que o comportamento de uma coluna de leito fixo é mais adiabático que isotérmico e estão presentes mais de uma espécie a serem adsorvidas.

Para altas concentrações e sistemas não isotérmicos, as considerações feitas para sistemas com um único componente não podem ser aplicadas, em virtude de o comportamento do equilíbrio da adsorção ser afetado tanto pelos demais componentes presentes, quanto pela temperatura (RUTHVEN 1984).

2.3 Materiais isolantes

Materiais isolantes ou dielétricos são aqueles que apresentam propriedades físicas capazes de oferecerem grande resistência à passagem de uma corrente elétrica. Essas propriedades mudam com as variações de temperatura, de umidade, de tensão elétrica aplicada, isto é, de acordo com as condições de utilização do material. No desenvolvimento deste estudo, será utilizado um material isolante líquido, mais especificamente o óleo mineral isolante usado em transformadores elétricos.

2.3.1 Isolantes líquidos

Os transformadores elétricos são equipamentos fundamentais em qualquer sistema de conversão de tensão ou de utilização de alta tensão para a transmissão de energia elétrica em longas distâncias. São constituídos, em geral, por um núcleo de ferro, composto de bobinas de cobre envoltas em papel isolante do tipo “kraft”, assentado em base de madeira fixada à carcaça externa do transformador e isolado dela através de sua imersão em óleo mineral isolante (LUZ JÚNIOR *et al.*, 2005).

Os isolantes líquidos podem ser constituídos de moléculas polares e não-polares. Eles atuam, geralmente, na refrigeração, retirando parte do calor gerado internamente ao elemento condutor e transferindo-o para os radiadores de calor, mantendo o aquecimento do equipamento dentro de níveis admissíveis, e isolando, da parte exterior do equipamento, o elemento condutor.

2.3.2 O óleo mineral isolante

O petróleo, decomposto por destilação, fornece subprodutos, de acordo com o seu grau de aquecimento. A Tabela 2.2 mostra o intervalo de temperaturas e os correspondentes subprodutos do petróleo (SCHMIDT,1979).

Tabela 2.2 – Temperaturas correspondente a subprodutos do petróleo

| Temperatura (°C) | Subproduto |
|------------------|--|
| 40 – 150 | Benzina |
| 150 – 300 | Óleos leves e combustíveis |
| 300 – 350 | Óleo diesel |
| >350 | Óleos para aquecimento e óleos isolantes |

Fonte: SCHMIDT(1979)

O óleo mineral, um dos subprodutos do petróleo, se constitui, basicamente, de misturas de hidrocarbonetos, gorduras e outras deposições. Seu cheiro é desagradável, de coloração preto-azulada ou marrom, com uma composição que depende do local em que é encontrado (SCHMIDT,1979).

Fundamentalmente, são compostos de:

- Metano, ou óleos parafinados do qual se extrai 3 a 8% de parafina sólida;
- Nafta;
- Mistura dos dois anteriores.

Em especial, para os óleos minerais isolantes é feita uma refinação ou purificação para que sejam eliminados hidrocarbonetos não-saturados – focos de formação de subprodutos contaminadores –, além de ácidos e impurezas contendo enxofre e outros. No processo de purificação atenta-se, sobretudo, para a eliminação dos resíduos e para as ligações de enxofre, pois esse ataca metais e materiais isolantes. Óleos isolantes parafínicos são purificados para eliminar a parafina, visto esta se tornar cristalina à baixas temperaturas. Através da diluição desse óleo em solvente apropriado (benzol, toluol e SO₂ líquido, dentre outros) a parafina é eliminada por esfriamento, enquanto o óleo permanece líquido, seguindo-se uma centrifugação e filtragem. O produto resultante é classificado, por exemplo, segundo seu ponto de chama e a sua viscosidade, dando origem a óleos leves e pesados para máquinas, óleos lubrificantes e óleos isolantes (SCHMIDT,1979).

Por ponto de chama se entende a temperatura para a qual os vapores formam um chama, quando deles se aproxima uma chama de ignição. A chama formada cessa ao se retirar a chama de ignição.

De um modo geral, o óleo mineral isolante tem seu uso concentrado em transformadores, cabos, capacitores e chaves de óleo, sendo em muitas aplicações gradativamente substituídos, em virtude da descoberta de novos produtos com melhores características. Este tipo de óleo deve ser altamente estável, ter baixa viscosidade, pois, além de sua função isolante deve também transmitir o calor gerado nos enrolamentos do transformador para as paredes do tanque. Ele tem uma massa específica de 0,8 a 0,9 g/cm³ (SCHMIDT,1979).

Oliveira (1995) menciona que a presença de óleo em efluente aquoso pode se dar sob as formas livre, disperso, emulsificado e solubilizado. No óleo livre as dispersões são grosseiras e o diâmetro das gotas é superior a 50 µm. Nesse tipo de dispersão, o óleo pode

ser facilmente removido através de processos convencionais de separação gravitacional. No caso de dispersão com diâmetros das gotas de óleo entre 50 μm e 150 μm , o óleo, também, em geral, pode ser removido por processos gravitacionais, embora a eficiência da separação dependa principalmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença de agentes não estabilizantes. Para o caso de óleo emulsificado, o diâmetro das gotas é menor que 50 μm , dificultando a sua separação por processos gravitacionais e requerendo a utilização de processos como a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Se o óleo está solubilizado na água, a sua remoção é extremamente difícil. O uso de processos químicos como a extração com solventes e/ou o tratamento biológico são aconselháveis nesse caso.

Capps *et al.* (1993) afirmam que no tratamento de águas oleosas provenientes de indústrias e refinarias, é possível obter concentrações menores que 20 mg/L com o emprego de métodos físicos (separação por gravidade, flotação, adsorção, combustão), de métodos químicos (neutralização, precipitação-coagulação, oxidação, combustão) e de processos de oxidação biológica.

2.4 Adsorção de óleos por biomassas

As biomassas tem sido objeto dos mais variados estudos. Busca-se um maior entendimento desses materiais quanto às suas capacidades de adsorção de diversos materiais fluidicos, a fim de serem utilizados como removedores de substâncias danosas ao meio ambiente, contribuindo, assim, para a melhoria da qualidade de vida.

Santos *et al.* (2005) estudaram as biomassas mesocarpo do côco e bagaço de cana objetivando analisar suas capacidades de adsorção de óleos e graxas. Os testes foram feitos em um leito fixo com 2,94 cm de diâmetro, uma altura do leito de 23,4 cm e com uma vazão de 7,0 mL/s. Foram consideradas duas amostras de efluentes obtidas da Estação de Tratamento de Efluentes do Pólo Industrial de Guamaré, no Rio Grande do Norte, com, respectivamente, 100 ppm e 50 ppm de óleos e graxas. Os resultados obtidos na saída superior do leito foram analisados em um espectrofotômetro, modelo Hach 2000 e foi observado que, para uma concentração de óleos e graxas de 100 ppm, no intervalo 0-240 s de operação do leito, a concentração média de óleos e graxas no efluente final foi inferior a

5,0% do valor inicial, tanto para o mesocarpo de côco quanto para o bagaço de cana. Após esse tempo e até o tempo de saturação do leito em, aproximadamente, 400 s, as concentrações médias do efluente final aumentaram rapidamente. Para uma concentração de óleos e graxas de 50 ppm, a concentração média do efluente final para a biomassa mesocarpo de coco atingiu valores pouco superiores a 20% do valor da concentração de entrada de óleos e graxas, ao final de todo o tempo de operação da coluna de leito fixo. Para o bagaço de cana, a concentração média de óleos e graxas na saída do leito fixo foi inferior a 50% do valor da concentração inicial de 50 ppm de óleos e graxas, embora tenha havido a saturação do leito nos instantes finais de funcionamento da coluna. Esses resultados levaram à conclusão de que essas biomassas são viáveis para o tratamento de efluentes contaminados com poluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção do petróleo.

Silva *et al.* (2007) estudaram o bagaço de cana-de-açúcar “in natura”, adquirido junto à Destilaria GIASA no município de Pedras de Fogo – PB, como biomassa adsorvente, em uma coluna de leito fixo. Os contaminantes considerados foram o hexano, o heptano e o iso-octano, os quais são contaminantes presentes em diversos tipos de efluentes. Foi considerada uma altura de leito de 23,6 cm, um diâmetro interno da coluna de 2,94 cm e uma vazão de operação de 2,9 mL/s. Foram consideradas concentrações de entrada desses contaminantes de 15%, com uma relação 5:5:5 entre os contaminantes, isto é, 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano, e de 12%, com relações entre os contaminantes de, respectivamente, 8:2:2, 2:8:2 e 2:2:8. Obtidos os resultados dos tempos de ruptura e de saturação através dos experimentos na coluna de leito fixo, foi possível calcular a quantidade de cada contaminante, adsorvida pelo bagaço de cana durante o tempo de funcionamento do leito. Os autores concluíram que a biomassa bagaço de cana conseguiu extrair pelo menos 30% dos hidrocarbonetos para o sistema estudado, para concentrações altas.

Schneider e Rubio (2003) estudaram o aproveitamento de biomassa seca de plantas aquáticas como adsorventes naturais para o controle da poluição da água. Foram estudadas as espécies *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms (aguapé, lírio d'água, jacinto d'água, boaroneza, rainha dos lagos), a *Pistia stratiotes* (alface d'água), a *Salvinia sp.* (samambaia da água, marrequinha, erva-de-sapo, murerê) e o *Potamogeton sp.* (potamogeton). Quando o meio aquático em que essas plantas vivem recebem nutrientes (nitrogênio e fósforo) através de processos naturais, de atividades agropecuárias ou de esgoto doméstico, essas

espécies apresentam grande capacidade de reprodução, se tornando infestantes e nocivas, pois obstruem rios, lagos e represas, impedindo a navegação e alterando o ecossistema aquático. Contudo, após a coleta e secagem essas biomassas adsorvem metais pesados, óleos e outros compostos orgânicos a baixo custo e com eficiência maior que muitos materiais importados empregados comercialmente. Todos esses biossorbentes possuem uma grande área superficial.

A Tabela 2.3 mostra as áreas superficiais, as massas específicas aparente e real e os teores de cinza das plantas aquáticas *Potamogeton lucens*, a *Salvinia sp.* e a *Eichhornia crassipes*.

Tabela 2.3 – Características de algumas espécies de plantas aquáticas

| Característica | Espécies | | |
|--|---------------------------|---------------------|-----------------------------|
| | <i>Potamogeton lucens</i> | <i>Salvinia sp.</i> | <i>Eichhornia crassipes</i> |
| Área superficial (m ² /g) | 415 | 270 | 250 |
| Massa específica aparente (g/cm ³) | 0,15 | 0,13 | 0,13 |
| Massa específica real (g/cm ³) | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| Teor de cinza (%) | 11,4 | 10,2 | 20,3 |

Fonte: Costa *et al.* (2001)

Os estudos mostraram que a remoção de metais pesados e corantes se dá por adsorção, enquanto que a remoção de óleos se dá através da absorção (interpenetração na fase sólida).

Costa *et al.* (2001) mostram que, das plantas aquáticas *Potamogeton lucens*, *Salvinia sp.* e *Eichhornia crassipes*, apenas a *Salvinia sp.* é capaz de remover óleo e que a capacidade de sorção (mg/g) dessa biomassa, em derramamentos terrestres ou com ausência de água, para os poluentes petróleo de Marlin, vaselina líquida e óleo alifático Nujol é, respectivamente, de 8,300, 5,600 e 10,800 mg/g. No caso de derrame de petróleo sobre a água, a *Salvinia sp.* apresenta uma capacidade de sorção de 14,500 mg/g. Em pequenos derramamentos terrestres de óleo, a biomassa é simplesmente jogada sobre a mancha de óleo e, após a sorção, a biomassa com óleo é recolhida por varrição. Em derramamentos maiores, a contenção do óleo é feita através de almofadas, facilitando o manuseio do material. No

caso de derramamentos de óleo em água o uso de barreiras tubulares tem se mostrado muito eficiente.

Santos (2003) estudou as biomassas sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do côco e bagaço de cana objetivando, numa primeira etapa, analisar e selecionar a que apresentasse a maior capacidade de adsorção de gasolina, para ser, em seguida, utilizada em uma coluna de leito fixo. Dentre essas biomassas as que apresentaram maiores capacidades de adsorção de gasolina foram o bagaço de cana e o mesocarpo de côco com, respectivamente, 7,5 e 13,0 mL/g, isto é, mililitros de gasolina por grama de biomassa. Embora nos experimentos na coluna de leito fixo o mesocarpo de côco tenha apresentado maior zona de adsorção que o bagaço de cana, ambos se mostraram apropriados para serem utilizados como adsorventes, não apenas por suas capacidades de adsorção de poluentes orgânicos derivados do petróleo como também por apresentarem custos econômicos relativamente pequenos.

2.5 Algas como adsorventes

Algas são organismos de morfologia e fisiologia extremamente variadas, geralmente fotossintetizantes, mas distintas das plantas por sua forma complexa de reprodução sexuada.

Quanto ao ambiente aquático, elas podem ser de água doce ou de salgada. Essas últimas são as chamadas algas marinhas e se compõem, basicamente, de clorofila e pigmentos acessórios, capazes de sintetizar as substâncias orgânicas, necessárias ao seu metabolismo normal.

Ao longo de uma zona costeira rochosa podem ser encontradas as macroalgas, de maior porte e complexidade (RAVEN *et al.* 2007).

Até onde essa pesquisa bibliográfica pôde abranger, há inexistência de material bibliográfico sobre a utilização de algas como biomassas adsorventes, no tratamento de efluentes aquosos contaminados com óleo. Há, no entanto, literatura sobre o uso de biomassa constituída por algas marinhas pardas, especialmente, as do tipo *Sargassum* como material adsorvente de metais pesados.

A Tabela 2.4 apresenta uma classificação das algas quanto à sua coloração, à composição de sua parede celular, à sua classe principal e ao tipo de pigmento.

Tabela 2.4 – Classificação das algas quanto à sua coloração, ao conteúdo de sua parede celular, à pertinência de sua classe principal e ao tipo de pigmento

| Coloração | Parede Celular | Classe Principal | Pigmentos |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------|---|
| Verde | Celulose | Clorofíceas | Menos de 50% de Clorofila b. Ausência de: Fucoxantina r-fucoeritrina r-ficocianina |
| | | Clorofila a | |
| | | β -caroteno | |
| | | Luteína | |
| Parda (marrom escuro a verde oliva) | Alginas | Feofíceas | Pequena quantidade de Luteína |
| | Fucoidinas | Clorofila a | |
| | | β -caroteno Fucoxantina | |
| | Celulose | | |
| Vermelha | Ésteres poligactoses | Rodofíceas | Pequena quantidade de r-ficocianina. Ausência de: Clorofila b Fucoxantina |
| | Celulose | Clorofila a | |
| | Carbonato de Cálcio | β -caroteno r-fucoeritrina | |

Fonte: Raven *et al.* (2007)

Diniz *et al.* (2008) estudaram a bioadsorção de lantânio e európio em uma coluna formada por *Sargassum polycystum*. Essa biomassa, coletada nas Filipinas, foi lavada em água corrente e, em seguida, com água destilada para remover areia e excessos de íons de sódio e potássio. Depois de colocada para secar durante a noite a uma temperatura de 55°C, para evitar a degradação da ligação entre seus sítios, a biomassa foi triturada e as partículas maiores do que 0,5 mm foram selecionadas por peneiramento. A biomassa foi protonada com 0,1N HCl, usando uma concentração de biomassa de 10 g/L, por 4 horas, sob leve agitação. Após isso, a biomassa foi novamente lavada com água destilada deionizada para remover excessos de íons H, até atingir um pH igual a 5, e colocada para secar durante a noite a uma temperatura variando de 50-55°C. Para os experimentos de bioadsorção,

utilizaram uma coluna com diâmetro interno de 2,5 cm e uma altura de 25 cm, e uma solução alimentadora contendo uma concentração total de metal de 3 meq/L, que foi bombeada a uma taxa de fluxo volumétrico de 15 mL/min, correspondendo a uma velocidade superficial de 3 cm/min e a uma intersticial de 5,2 cm/min. Os autores concluíram que a biomassa utilizada poderia ser empregada em, pelo menos, três consecutivos ciclos de adsorção/dessorção, sem perda da capacidade de adsorção do metal. O metal foi recuperado na forma concentrada e a biomassa pôde ser regenerada usando uma solução 0,1N HCl.

Diniz *et al.* (2005) estudaram a alga parda *Sargassum polycystum* quanto à sua capacidade de bioadsorção dos elementos raros lantânio (La), európio (Eu) e itérbio (Yb). Essa biomassa usada foi coletada nas Filipinas, deixada a secar ao sol e lavada com água corrente e com água destilada a fim de remover areia e excesso de íons de sódio e potássio. Para evitar a degradação das ligações entre os sítios, a biomassa foi secada a uma temperatura de 55°C e triturada. Somente partículas maiores que 0,5 mm foram consideradas. A biomassa foi colocada em uma solução de CaNO_3 a uma concentração de 50 mmol/L, equivalendo a uma concentração de 10 g/L, durante 24 h, sob agitação leve, para, em seguida, ser novamente lavada em água destilada deionizada para remover o excesso de íons Ca, até que a mistura atingisse um pH de aproximadamente 5. Em suas conclusões, os autores afirmam que os metais Eu, La e Yb apresentam, nessa ordem, os seus graus de afinidade com a biomassa.

Diniz *et al.* (2004) utilizaram a biomassa *Sargassum polycystum* coletada nas Filipinas como bioadsorvente de Lanthanum (La^{3+}), Europium (Eu^{3+}) e Ytterbium (Yb^{3+}). A preparação da biomassa constou de secagem ao sol e lavagem com água comum e destilada para remover areia e excessos de íons de Sódio e Potássio. As soluções utilizadas contendo esses metais foram $\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{EuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{YbNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, as quais foram preparadas usando água destilada deionizada e sais nitratos. O resultado desse trabalho mostrou que a biomassa removeu íons de La da solução considerada, com valores variando de 0,8 a 1 mmol de metal por grama de biomassa seca.

Davis *et al.* (2003) mencionam que vários tipos de bioadsorventes, tais como, fungo, bactéria e fermento, tem sido recentemente investigados como adsorventes de metais pesados. Contudo, nesse trabalho eles objetivam estudar as algas pardas quanto às suas

capacidades de reterem metais pesados. Os autores concluem que essas algas se mostram altamente eficientes na remoção dos metais pesados tóxicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , principalmente, em razão de sua constituição bioquímica ou, mais especificamente, devido às propriedades dos constituintes da parede celular, o alginato e o fucoidan, principais responsáveis pela remoção desses metais.

Volesky *et al.* (2003) estudaram o comportamento da alga marinha parda *Sargassum filipendula* em 10 ciclos consecutivos de adsorção – dessorção, em uma coluna de leito fixo, para a remoção de cobre em solução aquosa de pH 5 e uma concentração de 35 mgL^{-1} . Esse estudo mostrou que a capacidade de adsorção de cobre pela biomassa permaneceu relativamente constante em aproximadamente 38 mg Cu/g .

Lima *et al.* (2003) realizaram estudos para avaliar os efeitos de parâmetros como o pH, tempo de contato e concentração de biomassa na captação de mercúrio por *Sargassum sp.* e para obter as constantes e as isotermas dos modelos de Langmuir e Freundlich. Os autores mencionam que as condições experimentais foram as mesmas utilizadas por Kaçar *et al.* (2002). Foi usado o módulo *Non-linear estimation* do software Statistica 6.0 na obtenção dos parâmetros de cada modelo. O fenômeno biossorbitivo foi caracterizado através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electronic Microscopy*) e Espectrometria por Dispersão de Energia (*Energy Dispersion Spectrometry*). Os valores das constantes K da isoterma de Freundlich, obtidos no estudo de Kaçar *et al.* (2002), para os biossorventes alginato de cálcio, *Phanerochaete chrysosporium* vivo e imobilizado, *Phanerochaete chrysosporium* inativado foram, respectivamente, 4,12, 5,25 e 2,14. Para a *Sargassum sp.* inativa e inatura, do presente estudo, o valor obtido para a constante K de Freundlich foi 22,85, mostrando ser a capacidade de adsorção de mercúrio por essa macroalga muito maior do que a capacidade de adsorção de mercúrio pelos outros biossorventes.

Silva *et al.* (2002) estudaram a biossorção do Cu(II) pela alga marinha *Sargassum sp.* em coluna de leito fixo. A biomassa, secada a 105°C durante 24 h, foi cortada e peneirada para diferentes tamanhos, sendo consideradas para os experimentos as partículas secas de diâmetro médio de 0,625 mm. Soluções de Cu(II) em água destilada foram preparadas usando sal de sulfato de cobre ($\text{Cu(SO}_4\text{)} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Merck). Para os experimentos em batelada,

foram utilizados erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL de solução do metal e 0,15 g de partículas secas de biomassa. Essa suspensão, com pH 3,5, foi agitada a 160 rpm e mantida a uma temperatura de 30°C. Após 48 h o equilíbrio de adsorção foi alcançado. A solução foi separada por filtração a vácuo e analisada por espectroscopia de absorção atômica. Para os experimentos na coluna de leito fixo, foi usada uma coluna de aço de 50 cm de altura e 2,8 cm de diâmetro. O comprimento do leito foi de 30,6 cm e através dele uma bomba peristáltica fazia passar a solução de Cu(II), com várias concentrações, e com uma taxa de fluxo de 6 mL/min. A concentração total de Cu(II) nas amostras líquidas foi determinada pela espectroscopia de absorção atômica (Varian SpectrAA-10 plus). Em suas conclusões, os autores afirmam que a máxima adsorção de Cu(II) calculados pela isoterma de Langmuir, para os estudos na coluna e os em batelada, apresentaram parâmetros respectivamente iguais a 3,57 meq/g e 2,17 meq/g.

Diniz (2001) em sua dissertação de mestrado estudou o emprego de algas arribadas e do tipo *Sargassum sp.*, no tratamento de efluentes líquidos com teores de chumbo. As algas arribadas e a *Sargassum sp.* foram coletadas na praia de Jaguaribe, município de Itamaracá, no litoral Norte de Pernambuco. As algas arribadas foram compostas de uma mistura de algas marrons, verdes e vermelhas, arrastadas do seu ambiente natural devido à ação dos ventos e das marés, portanto já sem vida e que chegam à praia juntas. As retenções de chumbo foram de 95,2 e 138,9 mg/g de alga arribada para valores de pH iguais a 3 e 4, respectivamente, e de 294,1 mg/g de *Sargassum sp.* para valor de pH igual a 4. Em suas conclusões a autora afirma que as algas arribadas demonstraram ser capazes de reter chumbo com capacidade razoável e, em virtude da disponibilidade dessas algas, elas poderão ser aplicadas no tratamento de efluentes industriais com teores de chumbo.

Davis *et al.* (2000) consideraram dois grupos de espécies de *Sargassum*. O Grupo 1 formado por *Sargassum vulgare*, *Sargassum filipendula* I, coletados na cidade de Natal, Brasil e *Sargassum fluitans*, coletado no Golfo do México e o Grupo 2 composto por *Sargassum sp.* 1, das Filipinas, e *Sargassum sp.* 2, coletado na costa noroeste da Austrália. As biomassas do Grupo 1 foram estudadas quanto às suas capacidades de adsorção de Cádmio (Cd) e Cobre (Cu) e os resultados mostraram que a *Sargassum vulgare* foi a que apresentou as máximas quantidades adsorvidas de Cd e Cu, respectivamente, iguais a 0,79 mmol/g e 0,93 mmol/g. As biomassas do Grupo 2 foram estudadas quanto às suas

capacidades de adsorção do Cádmio. Os resultados mostraram que a biomassa *Sargassum* sp. 1 apresentou uma máxima quantidade adsorvida de Cd de 0,90 mmol/g.

Yang *et al.* (1999) demonstraram que a alga parda *Sargassum fluitans* foi capaz de retirar íons de urânio de uma solução aquosa, com uma capacidade máxima de adsorção de urânio de 560 mg, 330 mg e 150 mg, por grama de solução, para valores de pH de 4,0, 3,0 e 2,6, respectivamente.

Kratochvil *et al.* (1998) investigando a interferência do metal ferro na adsorção de cobre pela biomassa *Sargassum*, levando em consideração a existência de ferro na água, concluíram que essa biomassa funciona como bioissorvente para a remoção/recuperação de cobre em águas ferruginosas.

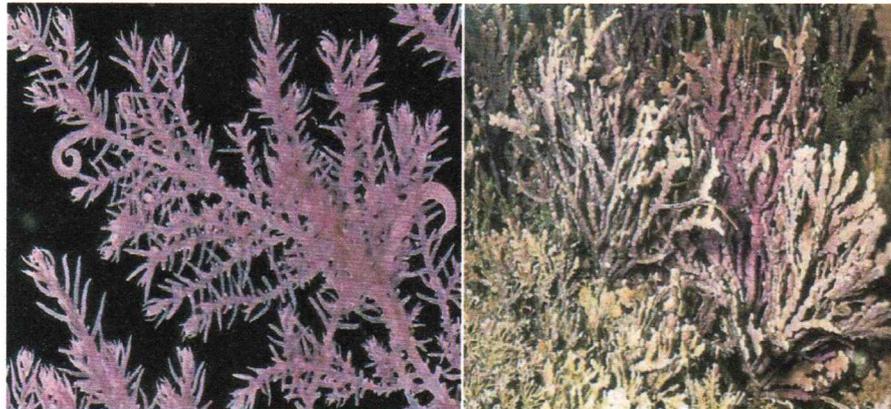
As Figuras 2.7, 2.8 e 2.9 mostram algumas fotos de algas dos tipos verde, vermelha e parda, bem como as quantidades aproximadas de espécies de cada tipo.

Figura 2.7 - Fotos de algas verdes (17.000 espécies)



Fonte: RAVEN *et al.* (2007)

Figura 2.8 – Fotos de algas vermelhas (4.000 – 6.000 espécies)



Fonte: RAVEN *et al.* (2007).

Figura 2.9 – Fotos de algas pardas (1.500 espécies)



Fonte: RAVEN *et al.* (2007)

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Um trabalho de pesquisa experimental, seja em campo ou em laboratório, requer o manuseio de materiais e de equipamentos, obedecendo a um determinado procedimento metodológico, a fim de que os objetivos da pesquisa sejam atingidos.

Casos há, contudo, em que a inexistência ou a indisponibilidade de uma metodologia específica, para a realização de determinada pesquisa, passa a exigir do pesquisador, como parte de seu trabalho, o desenvolvimento de uma metodologia adequada ao fim a que sua pesquisa se propõe. Nesse contexto se situa, também, esse trabalho.

Conforme já mencionado, esse trabalho de pesquisa busca estudar a adsorção de óleo mineral isolante, disperso em meio aquoso, por biomassa constituída por algas arribadas encontradas no litoral paraibano. Devido a isso, este capítulo englobará estudos sobre a coleta, preparação e caracterização dessa biomassa, assim como a realização de estudos referentes à sua capacidade, à sua cinética e à sua dinâmica de adsorção. Os estudos de capacidade e de cinética de adsorção foram realizados em reator agitado e os de dinâmica de adsorção, em coluna de leito fixo.

3.2 Materiais e equipamentos utilizados

3.2.1 Materiais utilizados

Os materiais usados para os experimentos referentes ao desenvolvimento dessa pesquisa foram:

- a) Algas arribadas obtidas no litoral da cidade de João Pessoa - PB, especificamente nas praias de Cabedelo, Poço, Bessa e Carapibús;
- b) Óleo mineral isolante usado, do tipo naftênico, obtido no Laboratório de Alta Tensão da Unidade Acadêmica de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Campina Grande-PB;

3.2.2 Equipamentos e vidrarias utilizados

Para a realização dos experimentos relativos ao desenvolvimento dessa pesquisa foram usados os seguintes equipamentos e vidrarias:

- a) Agitador mecânico;
- b) Balança eletrônica;
- c) Beckers;
- d) Dessecador;
- e) Erlenmeyers;
- f) Funis de decantação;
- g) Mufla;
- h) Peneiras;
- i) Pipetas;
- j) Provetas;
- k) Shaker;
- l) Sistema de coluna de adsorção;
- m) Triturador.

3.3 Coleta e preparação da biomassa

A biomassa utilizada neste trabalho se constituiu de algas arribadas – algas expelidas pelo mar – coletadas no período compreendido entre os meses de abril e novembro de 2009. A metodologia empregada para a preparação dessa biomassa está apresentada nos itens a seguir:

- a) Coleta de algas arribadas nas praias de Cabedelo, Poço, Bessa e Carapibús;
- b) Acondicionamento das algas arribadas em sacos plásticos, formando lotes de, aproximadamente, mesma quantidade, para cada local de coleta;
- c) Lavagem de cada lote de algas com água potável, para a retirada de detritos sólidos e/ou de restos de animais;
- d) Secagem de cada lote de algas ao sol, a uma temperatura variando de 28°C a 30°C, por 180 minutos;
- e) Trituração de cada lote de algas;
- f) Mistura e homogeneização dos lotes de algas, para obter a biomassa a ser usada nessa pesquisa.

3.4 Caracterização da biomassa

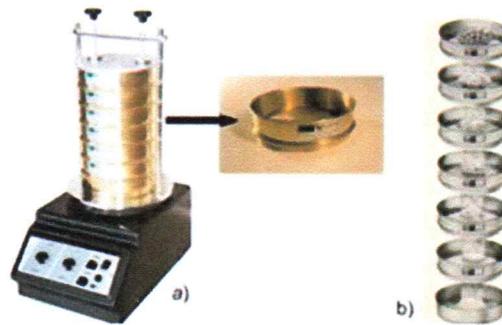
Para uma melhor compreensão das características da biomassa desse trabalho, foram realizados estudos para analisar a sua distribuição granulométrica, a sua textura por meio do método de BET e o seu teor de cinzas. Ainda foram calculadas a sua umidade em base seca e em base úmida, a sua densidade aparente, a sua densidade real e a sua porosidade.

3.4.1 Distribuição granulométrica da biomassa

Para o estudo da distribuição granulométrica da biomassa, foi utilizado o peneiramento por agitação mecânica que consiste em se fazer passar uma quantidade de material através de uma série de peneiras, pesando-se o material retido em cada peneira.

A Figura 3.1(a) mostra um agitador de peneiras e a Figura 3.1(b) mostra a disposição das peneiras, segundo a ordem decrescente de abertura de suas malhas, no sentido de cima para baixo.

Figura 3.1 – Agitador de peneiras



Fonte: www.fluidização.com.br acessado em 20/09/2010

Para este trabalho, foram consideradas as peneiras de números 8, 10, 14, 20, 35 e 48 da série Tyler cujas malhas possuem aberturas de, respectivamente, 2,360 mm, 1,700 mm, 1,180 mm, 0,850 mm, 0,425 mm e 0,300 mm.

Esse estudo de análise granulométrica foi realizado no Laboratório de Meios Porosos e Sistemas Particulados da Unidade Acadêmica de Engenharia Química – UAEG, UFCG, Campina Grande/PB.

Para o cálculo do diâmetro médio das partículas da biomassa utilizou-se a equação (3.1)

$$d_p = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} \quad (3.1)$$

onde:

d_p = diâmetro médio das partículas da biomassa;

x_i = fração mássica;

D_i = diâmetro médio de duas peneiras subsequentes;

3.4.2 Análise textural da biomassa

A análise textural das amostras de biomassa foi realizada em analisador de área superficial e tamanho de poro da Quantachrome modelo Nova 3200e. Previamente a esta

análise, as amostras foram tratadas termicamente com o objetivo de se eliminar umidade e gases adsorvidos. O tratamento consistiu em submeter as amostras a uma temperatura de 65°C em estufa por 12 horas e a 65°C sob vácuo de 740 mmHg, por 8 horas.

A área superficial foi determinada pelo método de BET, o qual se baseia nos dados de adsorção na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,05 a 0,30 (Brunauer et al., 1938). O diâmetro de poro foi determinado usando o método de BJH (Barrett et al., 1953) e o volume poroso pela quantidade de nitrogênio adsorvido a P/P_0 igual a 0,95.

3.4.3 Obtenção do teor de cinza da biomassa

O teor de cinza contido na biomassa utilizada nesse trabalho foi obtido seguindo metodologia estabelecida para esse fim, qual seja a de determinar as massas de, pelo menos, três amostras da biomassa a ser analisada e colocá-las em recipientes adequados, de massas conhecidas, incinerar a biomassa contida nos recipientes até a sua completa carbonização para, em seguida, deixar os recipientes com a biomassa carbonizada, durante 24 horas, em uma mufla pré-aquecida a uma temperatura de 600°C.

A carbonização da biomassa, praticamente, anula a probabilidade de ocorrência de explosões dentro da mufla devido à liberação de material inflamável proveniente da biomassa.

Após esse tempo, resta em cada um dos recipientes retirados da mufla, apenas, matéria inorgânica, que representa a cinza da biomassa. A multiplicação, por 100, da massa de cinza dividida pela massa de matéria orgânica incinerada fornece o teor de cinza, em porcentagem, contido em cada amostra da biomassa estudada.

O teor de cinza a ser considerado será a média aritmética dos teores de cinza das amostras e os itens abaixo mostram as etapas para a obtenção do teor de cinzas da biomassa desse trabalho.

- a) Separar três recipientes capazes de suportarem temperaturas de 600°C;
- b) Obter as massas de cada recipiente, m_{r_i} , $i = 1, 2, 3$;

- c) Colocar amostras de biomassa, em cada recipiente, e obter suas massas m_i , $i = 1, 2, 3$;
- d) Carbonizar a biomassa contida em cada recipiente;
- e) Deixar cada recipiente com a biomassa carbonizada em uma mufla pré-aquecida a 600°C , por 24 horas;
- f) Retirar cada recipiente com seu resíduo (cinza) da mufla e colocá-los em um dessecador até atingir a temperatura ambiente;
- g) Obter as massas mrc_i , $i = 1, 2, 3$, de cada conjunto recipiente/resíduo(cinza);
- h) Calcular o teor de cinza, em porcentagem, de cada amostra através da expressão:

$$TC_i = \frac{(mrc_i - mr_i)}{m_i - (mrc_i - mr_i)} \quad (3.2)$$

$$i = 1, 2, 3$$

- i) Determinar o teor de cinzas da biomassa por:

$$TC = \frac{\sum TC_i}{3} \quad (3.3)$$

$$i = 1, 2, 3$$

3.5 Metodologia para a determinação da capacidade de adsorção

Para se encontrar uma metodologia para determinar a capacidade de adsorção de óleo pela biomassa, por medição direta de massa e volume, foram realizados vários experimentos testes. O procedimento metodológico utilizado para esses experimentos foi generalizado, se transformando no apresentado nos itens abaixo, e passou a ser usado para a obtenção da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa usada nesse trabalho.

- a) Colocar em um Becker 1 uma dada quantidade de biomassa e uma dispersão óleo/água com uma concentração conhecida;
- b) Agitar o conteúdo do Becker 1, por 60 minutos;

- c) Após a agitação, colocar uma tela na abertura do Becker 1, para reter a biomassa nesse Becker e despejar o seu conteúdo em um funil, sobreposto a um funil de decantação, para promover a separação óleo/água. Por ser mais densa que o óleo, a água fica na parte inferior do funil de decantação e o óleo em sua parte superior;
- d) Após um tempo de 60 minutos, recolher a água em uma proveta e medir o seu volume;
- e) Colocar um Becker 2 na balança eletrônica e zerar o visor, mantendo a balança ligada. Retirar o Becker 2 da balança, recolher o óleo nesse Becker, levá-lo de volta à mesma balança e medir a massa do óleo;
- f) O quociente entre a massa de óleo e o volume de água fornece a concentração final;
- g) A diferença entre as quantidades inicial de óleo e a medida no funil de decantação é igual à quantidade de óleo adsorvido pela biomassa;
- h) A capacidade de adsorção é obtida dividindo-se a quantidade de óleo adsorvido pela biomassa pela quantidade de biomassa.

Como é racional supor que a biomassa possa reter óleo e água houve a necessidade de se investigar esse fato e foram realizados experimentos objetivando determinar as quantidades de água e de óleo retidas pela biomassa, assim como possíveis perdas de água e de óleo nas vidrarias e peneiras.

Foi elaborado, então, um planejamento experimental com o objetivo de se analisar a influência de fatores experimentais nos resultados. Esses fatores experimentais são também chamados variáveis de entrada e os resultados, variáveis de saída ou respostas.

É oportuno citar que as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram definidas localmente, isto é, para cada grupo de experimentos.

Dentre os métodos de planejamento experimental, situa-se o chamado Planejamento Fatorial que é indicado quando se deseja estudar a influência de duas ou mais variáveis sobre um sistema experimental. O Planejamento Fatorial mais comum é o do tipo 2^k , onde k é o número de variáveis de entrada e o 2 representa a quantidade de níveis para cada variável de

entrada. O valor 2^k indica o número mínimo de experimentos a realizar, de forma a se obter o máximo de informações. Entretanto, para minimizar distorções na execução dos experimentos, que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos, os experimentos e suas eventuais repetições devem ser realizados de forma aleatória.

No Planejamento Fatorial 2^k , tem-se os níveis codificados -1 e +1, fixados para as variáveis de entrada. O zero, ponto equidistante desses dois níveis, se torna o ponto central. É comum se fazer um Planejamento Fatorial 2^k com três experimentos repetidos para o ponto central, a fim de se poder estimar o erro amostral. A matriz formada pela combinação de todos os experimentos mais as repetições no ponto central é chamada matriz de planejamento. Foi usado o programa Statistica versão 6, para automatizar os cálculos. Esse programa fornece, dentre outros, modelos lineares, modelos de primeira ordem e modelos quadráticos, em que a variável dependente ou variável resposta é escrita como função de combinações lineares das variáveis de entrada. Para esse trabalho de pesquisa, foram considerados, apenas, modelos lineares e de primeira ordem.

3.6 Matrizes de planejamento para os experimentos realizados em reator agitado

3.6.1 Adsorção de água pela biomassa

As algas apresentam tanto sítios organofílicos ou hidrofóbicos como também sítios com afinidade pela água. Nesse sentido, espera-se que no processo de purificação do efluente seja observada a co-adsorção de água juntamente com o óleo.

Inicialmente, foram realizados experimentos para determinar a capacidade de adsorção e/ou retenção de água, a partir de água pura, pelas algas, de modo a poder melhor interpretar os resultados da co-adsorção. Para esses experimentos, a metodologia seguida é apresentada abaixo:

- a) Colocar em um Becker uma dada quantidade de biomassa e 200 mL de água;
- b) Agitar o conteúdo do Becker, por 30 minutos;
- c) Após a agitação, colocar uma tela na abertura do Becker, para reter a biomassa nesse Becker, e recolher a água em uma proveta;
- d) Após um tempo de 30 minutos, medir o volume de água;

- e) A diferença entre as quantidades inicial de água e a medida na proveta é igual à quantidade de água adsorvida pela biomassa;
- f) A capacidade de adsorção de água pela biomassa é obtida dividindo-se a quantidade de água adsorvida pela biomassa pela quantidade de biomassa.

Nesta série de experimentos foram utilizadas as seguintes variáveis de entrada:

X1 = rotação do agitador (rpm);

X2 = quantidade de biomassa (g).

A variável de saída considerada foi:

X3 = quantidade de água adsorvida pela biomassa, em gramas de água por grama de biomassa.

Na Tabela 3.1 são apresentados os níveis codificados (-1, 0, 1) e os valores reais (300, 400, 500) das variáveis de entrada, X1 e X2.

Tabela 3.1 - Níveis das variáveis de entrada para a obtenção da quantidade de água adsorvida pela biomassa

| Variáveis | Níveis | | |
|-----------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| X1 (rpm) | 300 | 400 | 500 |
| X2 (g) | 2 | 3 | 4 |

Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 3.2 mostra a matriz de planejamento.

Tabela 3.2 - Matriz de planejamento para a obtenção da quantidade de água adsorvida pela biomassa tendo como variáveis de entrada a velocidade do agitador e a quantidade de biomassa

(continua)

| Experimento | X1 (rpm) | X2 (g) |
|-------------|----------|--------|
| E1 | -1(300) | -1(2) |
| E2 | 1(500) | -1(2) |
| E3 | -1(300) | 1(4) |

Tabela 3.2 - Matriz de planejamento para a obtenção da quantidade de água adsorvida pela biomassa tendo como variáveis de entrada a velocidade do agitador e a quantidade de biomassa

(conclusão)

| Experimento | X1 (rpm) | X2 (g) |
|-------------|----------|--------|
| E4 | 1(500) | 1(4) |
| E5 | 0(400) | 0(3) |
| E6 | 0(400) | 0(3) |
| E7 | 0(400) | 0(3) |

Fonte: Elaborada pelo autor

3.6.2 Adsorção de óleo pela biomassa

Para essa série de experimentos a metodologia utilizada foi a apresentada no item 3.5, utilizando-se 200 mL de água para a dispersão. As variáveis de entrada foram:

X1 = concentração inicial (g/L);

X2 = rotação do agitador (rpm);

X3 = quantidade de biomassa (g).

A variável de saída considerada foi:

X4 = quantidade de óleo adsorvida(g) por grama de biomassa.

Na Tabela 3.3 são apresentados os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada, X1 e X2 e X3.

A Tabela 3.4 mostra a matriz de planejamento para a obtenção da adsorção de óleo pela biomassa.

Tabela 3.3 - Níveis das variáveis de entrada para os experimentos referentes à obtenção da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa

(continua)

| Variáveis | Níveis | | |
|-----------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| X1 (g/L) | 100 | 150 | 200 |

Tabela 3.3 - Níveis das variáveis de entrada para os experimentos referentes à obtenção da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa

(conclusão)

| Variáveis | Níveis | | |
|-----------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| X2 (rpm) | 300 | 400 | 500 |
| X3 (g) | 2 | 3 | 4 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 3.4 - Matriz de planejamento para a obtenção da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, a rotação do agitador e a quantidade de biomassa

| Experimento | X1 (g/L) | X2 (rpm) | X3 (g) |
|-------------|----------|----------|--------|
| E1 | -1(100) | -1(300) | -1(2) |
| E2 | 1(200) | -1(300) | -1(2) |
| E3 | -1(100) | 1(500) | -1(2) |
| E4 | 1(200) | 1(500) | -1(2) |
| E5 | -1(100) | -1(300) | 1(4) |
| E6 | 1(200) | -1(300) | 1(4) |
| E7 | -1(100) | 1(500) | 1(4) |
| E8 | 1(200) | 1(500) | 1(4) |
| E9 | 0(150) | 0(400) | 0(3) |
| E10 | 0(150) | 0(400) | 0(3) |
| E11 | 0(150) | 0(400) | 0(3) |

Fonte: Elaborada pelo autor

3.6.3 Perda de água e óleo nas vidrarias

Nesta série de experimentos utilizou-se 200 mL de água para a dispersão, obedecendo-se à metodologia a seguir:

- Colocar em um Becker 1 uma dispersão óleo/água com uma concentração conhecida;
- Agitar o conteúdo do Becker 1, por 30 minutos;
- Após a agitação, despejar o conteúdo do Becker 1 em um funil, sobreposto a um funil de decantação, para promover a separação óleo/água. Por ser mais densa que o óleo, a água fica na parte inferior do funil de decantação e o óleo em sua parte superior;

- d) Após um tempo de 30 minutos, recolher a água em uma proveta e medir o seu volume;
- e) Colocar um Becker 2 na balança eletrônica e zerar o visor, mantendo a balança ligada. Retirar o Becker 2 da balança, recolher o óleo nesse Becker, levá-lo de volta à mesma balança e medir a massa do óleo;
- f) O quociente entre a massa de óleo e o volume de água fornece a concentração final;
- g) A diferença entre as quantidades inicial de óleo e a medida no funil de decantação é igual à quantidade de óleo que aderiu às vidrarias;
- h) A diferença entre as quantidades inicial de água e a medida na proveta é igual à quantidade de água perdida no experimento.

As variáveis de entrada consideradas foram:

X1 = concentração inicial (g/L);

X2 = rotação do agitador (rpm).

A variável de saída considerada foi:

X3 = perda de óleo nas vidrarias(g)

Na Tabela 3.5 são apresentados os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada.

Tabela 3.5 - Variáveis de entrada e seus níveis para os experimentos referentes à obtenção da perda de água e óleo nas vidrarias

| Variáveis | Níveis | | |
|-----------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| X1 (g/L) | 100 | 150 | 200 |
| X2 (rpm) | 300 | 400 | 500 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Tabela 3.6 tem-se a matriz de planejamento correspondente.

Tabela 3.6 - Matriz de planejamento para a determinação da perda de água e óleo nas vidrarias tendo como variáveis de entrada a concentração inicial e a rotação do agitador

| Experimento | X1 (g/L) | X2 (rpm) |
|-------------|----------|----------|
| E1 | -1(100) | -1(300) |
| E2 | 1(200) | -1(300) |
| E3 | -1(100) | 1(500) |
| E4 | 1(200) | 1(500) |
| E5 | 0(150) | 0(400) |
| E6 | 0(150) | 0(400) |
| E7 | 0(150) | 0(400) |

Fonte: Elaborada pelo autor

3.7 Cinética de adsorção

A fim de aprofundar o conhecimento acerca da adsorção de óleo por essa biomassa, foi realizado o estudo da variação da quantidade de óleo adsorvida em função dos tempos de contato entre o adsorbato e o adsorvente, considerados, nesse trabalho, como sendo de 2, 6, 10, 20, 30 e 40 minutos, após o início do experimento. O par adsorbato – adsorvente foi colocado em um recipiente e esse último em um agitador (shaker), com velocidade de agitação constante.

Para esse estudo, chamado cinética de adsorção, a metodologia utilizada é mencionada nos itens a seguir:

- a) Separar erlenmeyers de 250 mL e medir as suas massas;
- b) Numerar cada erlenmeyer de forma que sua numeração corresponda ao seu tempo de retirada do shaker. Por exemplo, o erlenmeyer “i” deverá ser retirado do shaker após haver passado “i” unidades de tempo de agitação;
- c) Colocar a mesma quantidade de biomassa seca em cada erlenmeyer e medir a massa erlenmeyer + biomassa seca;
- d) Em cada erlenmeyer colocar uma dispersão óleo/água de mesma concentração;
- e) Colocar todos os erlenmeyers no shaker e agitá-los a uma velocidade de 300 rpm, durante o tempo do experimento;

- f) A cada tempo previamente especificado, retirar do shaker o erlenmeyer correspondente a esse tempo;
- g) Em cada erlenmeyer, colocar uma tela em sua abertura, para reter a biomassa nele, e despejar o conteúdo líquido em um funil sobreposto a um funil de decantação;
- h) Após um tempo de 60 min, recolher a água em uma proveta e medir o seu volume;
- i) Colocar um Becker na balança eletrônica e zerar o visor, mantendo a balança ligada. Retirar o Becker da balança, recolher o óleo nesse Becker, levá-lo de volta à mesma balança e medir a massa do óleo;
- j) O quociente entre a massa de óleo e o volume de água fornece a concentração, para cada tempo;
- k) A diferença entre as quantidades de óleo inicialmente colocada na solução e a medida no funil de decantação é igual à quantidade de óleo adsorvido pela biomassa;
- l) A capacidade de adsorção de óleo pela biomassa é obtida dividindo-se a quantidade de óleo adsorvido pela biomassa, pela quantidade de biomassa.

A Tabela 3.7 mostra os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada e a Tabela 3.8 mostra a matriz de planejamento para os experimentos.

As variáveis de entrada consideradas foram:

X1 = concentração inicial da dispersão óleo/água (g/L);

X2 = quantidade de óleo (g);

X3 = quantidade de biomassa (g).

A variável de saída considerada foi:

X4 = quantidade de óleo adsorvida pela biomassa, nos tempos de 2, 6, 10, 20, 30 e 40 minutos após o início da realização do experimento (g óleo ads / g bio).

Tabela 3.7 – Níveis codificados e reais das variáveis de entrada para os experimentos de cinética de adsorção

| Variáveis | Níveis | | |
|-----------|--------|-----|-----|
| | -1 | 0 | 1 |
| X1 (g/L) | 100 | 150 | 200 |
| X2 (g) | 20 | 30 | 40 |
| X3 (g) | 2 | 3 | 4 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 3.8 - Matriz de planejamento para a cinética de adsorção tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, a quantidade de óleo e a quantidade de biomassa

| Experimento | X1 (g/L) | X2 (g) | X3 (g) |
|-------------|----------|--------|--------|
| E1 | -1(100) | -1(20) | -1(2) |
| E2 | 1(200) | -1(20) | -1(2) |
| E3 | -1(100) | 1(40) | -1(2) |
| E4 | 1(200) | 1(40) | -1(2) |
| E5 | -1(100) | -1(20) | 1(4) |
| E6 | 1(200) | -1(20) | 1(4) |
| E7 | -1(100) | 1(40) | 1(4) |
| E8 | 1(200) | 1(40) | 1(4) |
| E9 | 0(150) | 0(30) | 0(3) |
| E10 | 0(150) | 0(30) | 0(3) |
| E11 | 0(150) | 0(30) | 0(3) |

Fonte: Elaborada pelo autor

Dos onze experimentos constantes da matriz de planejamento, para a cinética de adsorção, foram executados, apenas, cinco desses experimentos, de forma duplicada. Tanto os experimentos selecionados quanto a sequência de realização dos experimentos foram escolhidos aleatoriamente.

A Tabela 3.9 apresenta os experimentos selecionados e a sequência em que foram realizados.

Tabela 3.9 - Experimentos selecionados para a cinética de adsorção e a sequência em que foram realizados, tendo como variáveis de entrada a concentração inicial, a quantidade de óleo e a quantidade de biomassa

| Experimento | X1 (g/L) | X2 (g) | X3 (g) | Sequência |
|-------------|----------|--------|--------|-----------|
| E8 | 1(200) | 1(40) | 1(4) | 1 e 6 |
| E4 | 1(200) | 1(40) | -1(2) | 2 e 7 |
| E9 | 0(150) | 0(30) | 0(3) | 3 e 8 |
| E5 | -1(100) | -1(20) | 1(4) | 4 e 9 |
| E1 | -1(100) | -1(20) | -1(2) | 5 e 10 |

Fonte: Elaborada pelo autor

A cinética de adsorção pode ser visualizada graficamente por meio de um sistema de eixos ortogonais em que no eixo horizontal tem-se o tempo de agitação do shaker e no vertical a quantidade de óleo adsorvida durante esse tempo de agitação.

3.8 Dinâmica de adsorção – adsorção em leito fixo

3.8.1 Escolha da granulometria do leito

Para os experimentos referentes à dinâmica de adsorção do óleo pela biomassa, foi utilizado um sistema experimental constituído por um reservatório, uma bomba centrífuga e uma coluna de vidro, colocada em posição vertical, de 5 cm de diâmetro interno e 40 cm de altura. As ligações reservatório – bomba e bomba – coluna eram feitas por tubulações de plástico tipo PVC.

O reservatório era um recipiente de plástico de, aproximadamente, 12 L de volume, situado em nível um pouco acima do nível da bomba, o que possibilitava a saída do fluido à bomba, por gravidade. No reservatório era preparada a dispersão óleo/água, com concentração conhecida.

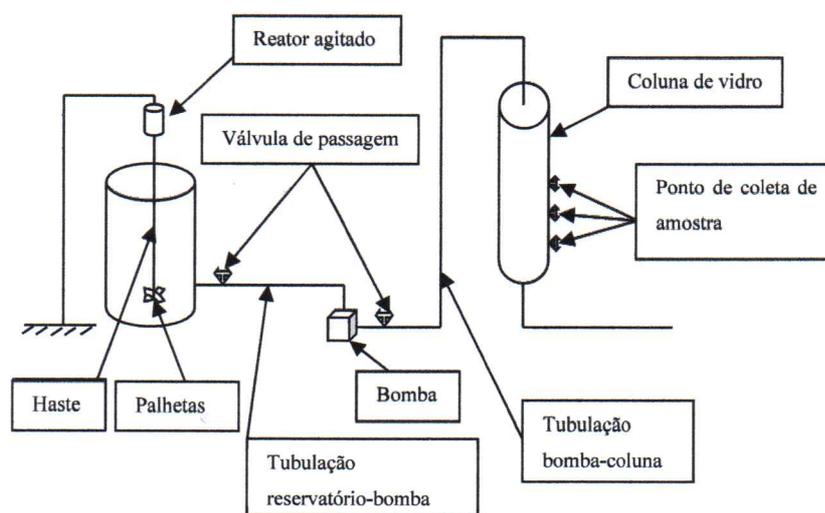
A Figura 3.2 mostra esquematicamente o sistema experimental para os estudos de adsorção em leito fixo.

Acima do reservatório era colocado um reator agitado com sua haste, com as palhetas de agitação colocadas dentro da dispersão, numa posição distante cerca de 10 cm do fundo do reservatório. Essa haste girava a uma velocidade de 1200 rpm, por 30 min, tempo

demonstrado ser suficiente para se obter uma dispersão óleo/água, aproximadamente, uniforme, no reservatório.

Após a obtenção da dispersão óleo/água, era aberta a válvula de passagem, situada na tubulação unindo o reservatório à bomba centrífuga, a fim de preencher essa tubulação com a dispersão e, assim, poupar a bomba.

Figura 3.2 - Esquema do sistema experimental para os estudos de adsorção em leito fixo



Fonte: Elaborada pelo autor

Em seguida, a bomba era acionada e a dispersão óleo/água era impulsionada em direção à coluna de vidro.

Esses experimentos foram realizados à vazão constante de 82 mL/s, com a válvula de passagem existente na tubulação, entre a bomba e a coluna, regulada para fornecer essa vazão.

Quanto à coluna de vidro, a cada início de experimento ela era preenchida com biomassa, até uma altura pré-estabelecida, formando-se um leito de biomassa por onde se fazia passar água em quantidade suficiente apenas para umedecê-lo.

Inicialmente, a granulometria da biomassa utilizada na coluna de vidro foi a mesma granulometria utilizada nos experimentos de capacidade e de cinética de adsorção. Contudo,

verificou-se que havia um acúmulo da dispersão óleo/água entre o topo do leito e a extremidade superior da coluna. Devido a não solubilidade do óleo na água, esse acúmulo, se demorado, favorecia a separação dessas substâncias, inutilizando o experimento.

Decidiu-se, então, testar um leito formado com, apenas, a parte da biomassa que passava na peneira 20 e ficava retida na peneira 35, da série Tyler, correspondendo a um diâmetro médio de 0,638 mm.

Nesse caso, o problema de acúmulo de dispersão óleo/água na parte superior do leito se agravou, provocando vazamentos pelos anéis de vedação, da parte superior da coluna, devido à pressão interna na coluna. Esses vazamentos funcionaram como uma válvula de alívio de pressão, pois, caso não tivesse havido vazamento, poderia haver o rompimento da coluna de vidro, da tubulação e/ou da bomba centrífuga, se esta permanecesse funcionando por um longo tempo. Essa explicação fica fortalecida, visto que ao se efetuar a desmontagem da coluna e retirar a parte de biomassa contida em sua extremidade inferior, percebeu-se que a biomassa restante parecia ter-se tornado um material impermeável. Possivelmente, as partículas de biomassa começaram a se expandir desde o momento inicial de todo esse processo, quando foi feito o umedecimento do leito. Além disso, durante o experimento, a dispersão óleo/água chegando à entrada da coluna e se acumulando, por certo tempo, no topo do leito, provocando a separação das substâncias óleo e água, contribuiu para que a água acumulada no topo do leito penetrasse nele, ajudando na expansão e no adensamento da biomassa, eliminando, quase totalmente, os vazios entre as suas partículas.

Em face do exposto, testou-se como biomassa constituinte do leito aquela cuja granulometria passava pela peneira 8 e ficava retida na peneira 10, da série Tyler, correspondendo a um diâmetro médio de 2,030 mm.

Como os experimentos testes com a biomassa com essa granulometria não apresentaram problemas operacionais que sugerissem a obtenção de resultados falsos, decidiu-se por essa granulometria como a da biomassa do leito.

3.8.2 Metodologia empregada para os experimentos em coluna de leito fixo

A metodologia empregada nos experimentos em coluna de leito fixo está apresentada nos itens abaixo:

- a) Separar a biomassa com a granulometria desejada;
- b) Encher a coluna com a biomassa até uma altura definida previamente;
- c) Conectar a coluna à tubulação;
- d) Encher o reservatório com água, abrir a válvula de passagem da tubulação reservatório – bomba e ligar a bomba;
- e) Fazer passar água pelo leito até o seu completo umedecimento;
- f) Desligar a bomba e retirar, à medida do possível, a água das tubulações;
- g) Esvaziar o reservatório, fechar a válvula de passagem da tubulação reservatório – bomba e colocar água e óleo para formar a dispersão óleo/água de concentração desejada C_0 ;
- h) Agitar a solução a 1200 rpm, por 30 min;
- i) Abrir a válvula para o preenchimento da tubulação reservatório – bomba e ligar a bomba;
- j) Manter o agitador ligado a 1200 rpm, durante todo o tempo do experimento;
- k) Ao contato da dispersão óleo/água com o topo do leito, marcar o início do tempo do experimento;
- l) A cada tempo especificado, recolher amostras da dispersão, no ponto de tomada de amostras;
- m) Despejar cada amostra em uma proveta, esperar a separação óleo/água, medir o volume total da amostra V_{total} e o volume de óleo $V_{óleo}$;
- n) Calcular a concentração da amostra, em porcentagem, através da expressão

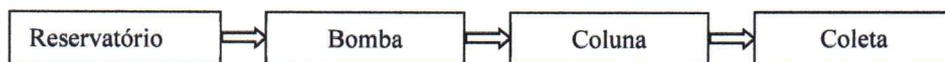
$$C = \left(\frac{V_{óleo}}{V_{total}} \right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

- o) Calcular C/C_0 e esboçar o gráfico $C/C_0 = f(t)$

A Figura 3.3 mostra um esquema do sistema-coluna de leito fixo. A dispersão óleo/água com uma dada concentração inicial C_0 é armazenada no reservatório de onde segue para a bomba, por gravidade. Essa dispersão é, então, bombeada para o topo da coluna e

percorre todo o leito constituído pela biomassa, sendo coletada na parte inferior da coluna, no ponto de coleta, em períodos de tempo convenientes a fim de se construir a curva $C/C_0 = f(t)$.

Figura 3.3 - Esquema do sistema-coluna de leito fixo



Fonte: Elaborada pelo autor

3.8.3 Matriz de planejamento para os experimentos realizados em coluna de leito fixo

Os experimentos realizados em coluna de leito fixo, cujo leito, de várias alturas, era constituído pela biomassa desse estudo, obedeceram a uma matriz de planejamento fatorial completo do tipo 2^k . Através desse leito se fazia passar um efluente aquoso, de vazão constante, contaminado com óleo mineral isolante, com várias concentrações óleo/água.

Foram consideradas a concentração da dispersão óleo/água na entrada da coluna e a altura do leito como variáveis de entrada e a razão entre as concentrações, respectivamente, na saída e na entrada da coluna, como variável de saída. Foi fixada uma vazão de operação de 82 mL/s, para todos os experimentos, por questões operacionais com a coluna de que se dispunha para esses experimentos.

Assim:

C_0 = concentração da dispersão óleo/água na entrada da coluna (%);

Z = altura do leito (cm).

A variável de saída considerada foi:

$C(t)/C_0$ = razão entre a concentração da dispersão óleo/água na saída da coluna, após t segundos do início do experimento, e a concentração na entrada da coluna.

Os níveis codificados e os valores reais das variáveis de entrada, C_0 e Z são mostrados na Tabela 3.10 e a Tabela 3.11 mostra a matriz de planejamento para os experimentos.

Tabela 3.10 – Níveis codificados e reais das variáveis de entrada para os experimentos em coluna de leito fixo

| Variáveis | Níveis | | |
|-----------|--------|------|------|
| | -1 | 0 | 1 |
| C_0 (%) | 10,3 | 14,7 | 18,7 |
| Z (cm) | 25 | 30 | 35 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 3.11 - Matriz de planejamento para os experimentos em coluna de leito fixo

| Experimento | C_0 (%) | Z (cm) |
|-------------|-----------|----------|
| 1 | -1(10,3) | -1(25) |
| 2 | 1(18,7) | -1(25) |
| 3 | -1(10,3) | 1(35) |
| 4 | 1(18,7) | 1(35) |
| 5 | 0(14,7) | 0(30) |
| 6 | 0(14,7) | 0(30) |
| 7 | 0(14,7) | 0(30) |

Fonte: Elaborada pelo autor

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Introdução

Os resultados de estudos referentes a um processo adsorptivo fornecem um meio adequado para se compreender, dentro de condições pré-estabelecidas, o comportamento de seu componente principal, o par adsorptivo, que é formado pelo adsorbato e pelo adsorvente.

Nesse capítulo, são apresentados os resultados de experimentos a fim de possibilitar a caracterização da biomassa, utilizada nesse trabalho, em termos de sua distribuição granulométrica, de seu teor de umidade e de cinzas, de suas densidades aparente e real e de sua porosidade. Ainda referente a essa biomassa, são também mostrados os resultados obtidos nos experimentos de capacidade, cinética e dinâmica de adsorção.

Conforme mencionado na introdução do capítulo 3, os experimentos sobre capacidade de adsorção e cinética de adsorção foram realizados com o uso de reator agitado e o experimento referente à dinâmica de adsorção foi realizado utilizando-se uma coluna de leito fixo.

4.2 Resultados obtidos na caracterização da biomassa

4.2.1 Distribuição granulométrica da biomassa

A Tabela 4.1 mostra as informações necessárias ao cálculo do diâmetro médio das partículas constituintes da biomassa utilizada nesse trabalho. Em sua terceira coluna, tem-se o diâmetro médio de duas peneiras subsequentes; na quarta coluna tem-se o valor da massa retida em cada peneira e, na quinta, a fração da massa total, retida em cada peneira. O inverso do somatório dos valores apresentados em sua última coluna fornece o diâmetro médio das partículas da biomassa.

Tabela 4.1 – Distribuição granulométrica da biomassa

| Peneira | Abertura (mm) | D _i (mm) | Massa retida (g) | Fração mássica x _i | x _i /D _i |
|---------|------------------|------------------------|---------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 8 | 2,360 | - | 0,00 | 0,00 | - |
| 10 | 1,700 | 2,030 | 0,40 | 0,0082 | 0,8040 |
| 14 | 1,180 | 1,440 | 13,53 | 0,2786 | 0,1935 |
| 20 | 0,850 | 1,015 | 21,00 | 0,4325 | 0,4261 |
| 35 | 0,425 | 0,638 | 8,58 | 0,1767 | 0,2770 |
| 48 | 0,300 | 0,363 | 5,05 | 0,1040 | 0,2865 |
| Σ | - | - | 48,56 | 1,0000 | 1,1871 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Portanto, o diâmetro médio das partículas da biomassa é dado pela equação (4.1)

$$d_p = \frac{1}{\sum \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} = \frac{1}{1,1871} = 0,8424mm \quad (4.1)$$

4.2.2 Análise textural da biomassa

A Tabela 4.2 mostra os resultados da análise textural, realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UAEMA da UFCG, Campina Grande/PB.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos da análise textural da biomassa

| Item | Unidade | Valor |
|------------------|----------------------|--------|
| Área superficial | (m ² /g) | 2,306 |
| Volume do poro | (cm ³ /g) | 0,004 |
| Raio do poro | (Å) | 15,633 |

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.3 Umidades em base seca e úmida, densidades aparente e real, porosidade do leito e teor de cinzas

A Tabela 4.3 apresenta outras informações relevantes acerca da biomassa, tais como, os valores da umidade em base seca (X_{bs}), umidade em base úmida (X_{bu}), das densidades aparente (d) e real (D), da porosidade do leito (ϵ) e do teor de cinzas da biomassa (TC).

Tabela 4.3- Valores da umidade, densidade, porosidade do leito e teor de cinzas da biomassa

| Item | Unidade | Valor |
|------------|-------------------------------------|--------|
| X_{bs} | g H ₂ O/g biomassa seca | 0,1534 |
| X_{bu} | g H ₂ O/g biomassa úmida | 0,1330 |
| d | g/cm ³ | 0,11 |
| D | g/cm ³ | 1,01 |
| ϵ | - | 0,88 |
| TC | % | 12,50 |

Fonte: Elaborada pelo autor

O conhecimento do teor de cinzas contido na biomassa pode ajudar na interpretação de sua capacidade de adsorção, visto que se as substâncias químicas que compõem as cinzas não se constituem em material adsorvente para a solução óleo/água, a capacidade de adsorção pode ser corrigida em virtude de, em realidade, haver menos matéria adsorvente, na biomassa considerada, do que, inicialmente, se supunha. Dessa forma, diminuindo-se a quantidade de matéria adsorvente na biomassa e sendo a capacidade de adsorção o quociente entre a quantidade de óleo adsorvido (adsorbato) e a quantidade de biomassa (adsorvente), essa capacidade aumenta quando se desconta da biomassa original a massa de material inorgânico correspondente ao seu teor de cinzas.

O desenvolvimento desse trabalho de Tese não contemplou o estudo da análise química do resíduo inorgânico (cinzas) para se avaliar se essa matéria inorgânica contribuiu ou não como matéria adsorvente, nesse processo adsorutivo, e, assim, a massa de adsorvente considerada foi a correspondente à soma das massas das matérias orgânica e inorgânica contidas na biomassa.

4.3 Resultados obtidos de experimentos realizados em reator agitado

4.3.1 Adsorção de água pela biomassa

As algas apresentam tanto sítios organofílicos ou hidrofóbicos como também sítios com afinidade pela água. Nesse sentido, no processo de purificação do efluente é de se esperar que se observe a co-adsorção de água juntamente com o óleo.

A variável de saída considerada foi:

X_3 = quantidade de água adsorvida pela biomassa, em gramas de água por grama de biomassa.

Na Tabela 4.4 apresenta-se a matriz de planejamento para os experimentos que objetivaram a determinação da capacidade de adsorção de água pela biomassa, acrescida da coluna que fornece os valores, referentes a cada experimento, da quantidade de água adsorvida pela biomassa por unidade de biomassa. O valor médio para a variável X_3 , quantidade de água adsorvida pela biomassa, é de 7,2 g de água/g de biomassa, com desvio padrão de 0,7 g de água/g de biomassa.

No Apêndice A, as Tabelas A.1 a A.3 apresentam os valores utilizados no cálculo da variável de saída X_3 , quantidade de água adsorvida pela biomassa.

Analisando-se a Tabela 4.4, vê-se que, para ambos os experimentos E1 e E3, a velocidade de rotação do agitador foi de 300 rpm e a quantidade de água adsorvida pela biomassa foi de 7,5 gramas de água por grama de biomassa. Não foi evidenciada, assim, qualquer influência das diferentes quantidades de biomassa desses experimentos.

Considerando-se os experimentos E2 e E4, nota-se um comportamento diferente desses dois experimentos, quando comparados com o dos experimentos E1 e E3. Os experimentos E2 e E4 foram realizados com uma velocidade de rotação do agitador de 500 rpm, 66,7% maior que a velocidade de rotação do agitador para os experimentos E1 e E3. De E2 para E4, a quantidade de água adsorvida pela biomassa diminuiu cerca de 20,7%, passando de 8,7 para 6,9 gramas de água por grama de biomassa. Essa diminuição pode ter sido provocada pelo fato de a biomassa para o experimento E4 já estar com algum teor de água em seus sítios, dificultando o processo de adsorção, ou então apresentar maior quantidade de sítios hidrofóbicos. A ocorrência de qualquer dessas duas suposições resulta numa quantidade menor de água adsorvida.

Tabela 4.4- Matriz de planejamento com a variável de saída

| Experimento | X1 (rpm) | X2 (g) | X3 (g de água / g de biomassa) |
|-------------|-------------|-----------|--------------------------------------|
| E1 | -1(300) | -1(2) | 7,5 |
| E2 | 1(500) | -1(2) | 8,7 |
| E3 | -1(300) | 1(4) | 7,5 |
| E4 | 1(500) | 1(4) | 6,9 |
| E5 | 0(400) | 0(3) | 6,7 |
| E6 | 0(400) | 0(3) | 6,7 |
| E7 | 0(400) | 0(3) | 6,7 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Conforme mostrado na Tabela 4.4, os experimentos E1 e E2 foram realizados para uma mesma quantidade de biomassa, 2 g, e uma variação na velocidade de rotação do agitador de 300 rpm para 500 rpm. Nesse caso, a capacidade de adsorção aumentou de 7,5 gramas de água por grama de biomassa para 8,7 gramas de água por grama de biomassa, ou seja, um aumento de 16%. Contudo, para os experimentos E3 e E4, realizados com 4 g de biomassa, a capacidade de adsorção variou de 7,5 gramas de água para 6,9 gramas de água, por grama de biomassa, apresentando uma diminuição de 8%, apesar de a velocidade de rotação dos experimentos ter variado de 300 rpm para 500 rpm, como ocorreu para os experimentos E1 e E2. De E1 para E2 parece que o aumento de velocidade da rotação do agitador favoreceu a adsorção de água pela biomassa. De E3 para E4, essa diminuição pode ter sido provocada ou pelo fato de haver algum teor de

água em alguns sítios da biomassa do experimento E4 ou por essa biomassa apresentar maior quantidade de sítios hidrofóbicos, dificultando, assim, o processo de adsorção.

Os experimentos E5, E6 e E7 foram realizados com os valores médios das variáveis X1 e X2, ou seja, para uma velocidade de rotação do agitador de 400 rpm e uma quantidade de biomassa de 3 gramas. Esses experimentos forneceram o mesmo resultado para a quantidade de água adsorvida pela biomassa, 6,7 g de água adsorvida por grama de biomassa, indicando uma boa reprodutibilidade.

Como auxílio adicional à análise dos resultados apresentados na Tabela 4.4, foi realizada uma análise estatística com o uso do programa Statistica, versão 6. A Tabela 4.5 mostra um extrato dos resultados do programa Statistica 6, onde as variáveis de entrada X1 e X2 são, respectivamente, a rotação do agitador (rpm) e a quantidade de biomassa (g), sendo a quantidade de água adsorvida pela biomassa a variável resposta ou de saída. A variável composta X1 . X2 representa os efeitos de 2ª ordem entre as variáveis X1 e X2.

Tabela 4.5- Resultados obtidos com o programa Statistica 6 – quantidade de água adsorvida pela biomassa

| Fator | p - valor | -95% | +95% | Coefficiente | Desvio Padrão | -95% | +95% |
|---------|-----------|----------|----------|--------------|---------------|----------|----------|
| Média | 0,000115 | 6,37905 | 8,106664 | 7,242857 | 0,271429 | 6,37905 | 8,106664 |
| X1 | 0,704228 | -1,98542 | 2,58418 | 0,150000 | 0,359066 | -0,99271 | 1,292709 |
| X2 | 0,298898 | -3,18542 | 1,385418 | -0,450000 | 0,359066 | -1,59271 | 0,692709 |
| X1 . X2 | 0,298898 | -3,18542 | 1,385418 | -0,450000 | 0,359066 | -1,59271 | 0,692709 |

Fonte: Adaptada pelo autor

Conforme mostrado na Tabela 4.5 e considerando os efeitos de 1ª e 2ª ordens, o modelo de primeira ordem representando a quantidade de água adsorvida pela biomassa em função das variáveis velocidade de rotação do agitador e quantidade de biomassa é dado pela equação (4.2).

$$X3 = 7,24 + 0,15X1 - 0,45X2 - 0,45X1.X2 \quad (4.2)$$

Esse modelo possui um coeficiente de determinação $R^2 = 52,5\%$, isto é, 52,5% da variância da variável dependente X3 é explicada pelas variáveis independentes X1, X2 e X1.X2, portanto, muito baixo. Assim, o modelo representado pela equação (4.2) não tem valor estatístico, do ponto de vista inferencial.

Vê-se na Tabela 4.5 que apenas a média apresenta um valor de $p \leq 0,05$ e, assim, somente ela é estatisticamente significativa a 95% de nível de confiança.

4.3.2 Perda de óleo nas vidrarias

Para esta série de experimentos, a variável de saída considerada foi:

X3 = perda de óleo nas vidrarias (g)

Na Tabela 4.6 apresenta-se a matriz de planejamento para os experimentos que objetivaram obter a quantidade de óleo perdida nas vidrarias, acrescida da coluna que fornece os valores, para cada experimento, dessa quantidade perdida, representada pela variável X3. O valor médio para a variável X3 foi de 1,7 g de óleo, com desvio padrão de 0,2 g de óleo.

Tabela 4.6 - Matriz de planejamento e resultado da perda de óleo

| Experimento | X1 (g óleo /L água) | X2 (rpm) | X3 (g) |
|-------------|------------------------|-------------|-----------|
| E1 | -1(100) | -1(300) | 1,58 |
| E2 | 1(200) | -1(300) | 1,99 |
| E3 | -1(100) | 1(500) | 1,60 |
| E4 | 1(200) | 1(500) | 2,01 |
| E5 | 0(150) | 0(400) | 1,57 |
| E6 | 0(150) | 0(400) | 1,85 |
| E7 | 0(150) | 0(400) | 1,57 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Com referência à Tabela 4.6, a variável de saída X3 representa a perda de óleo, em gramas, nas vidrarias. Conforme pode ser visto no Apêndice B, Tabela B.2, a perda

de água em todos os experimentos foi de 1% do valor do volume de água contido na concentração inicial.

A Tabela 4.7 mostra um extrato dos resultados obtidos do programa Statistica 6, onde as variáveis de entrada X1 e X2 são, respectivamente, a concentração inicial da dispersão óleo/água, em g/L e a rotação do agitador (rpm), sendo a perda de óleo nas vidrarias a variável resposta ou de saída X3, expressa pela equação (4.3).

Tabela 4.7 – Resultados obtidos do programa Statistica 6 – perda de óleo nas vidrarias e peneiras

| Fator | p - valor | -95(%) | +95(%) | Coefficiente | Desvio Padrão | -95(%) | +95(%) |
|---------|-----------|-----------|----------|--------------|---------------|-----------|----------|
| Média | 0,000102 | 1,539724 | 1,937419 | 1,738571 | 0,062483 | 1,539724 | 1,937419 |
| X1 | 0,089259 | -0,116102 | 0,936102 | 0,205000 | 0,082657 | -0,058051 | 0,468051 |
| X2 | 0,911353 | -0,506102 | 0,546102 | 0,010000 | 0,082657 | -0,253051 | 0,273051 |
| X1 . X2 | 1,000000 | -0,526102 | 0,526102 | 0,000000 | 0,082657 | -0,263051 | 0,263051 |

Fonte: Adaptada pelo autor

Conforme mostrado na Tabela 4.7 e considerando os efeitos de 1ª e 2ª ordens, o modelo linear da perda de óleo nas vidrarias em função das variáveis concentração inicial óleo/água e velocidade de rotação do agitador é dado por:

$$X3 = 1,74 + 0,21X1 + 0,01X2 \quad (4.3)$$

Esse modelo possui um valor $R^2 = 67,3\%$, portanto, baixo.

Vê-se na Tabela 4.7 que:

- Apenas a média apresenta um valor de $p \leq 0,05$ e, assim, somente ela é estatisticamente significativa a 95% de nível de confiança;
- O valor de p para o coeficiente da variável X1 está próximo de 0,05;
- O coeficiente da variável X2 é, praticamente, zero;

- O coeficiente de $X1.X2$, interação de segunda ordem, é nulo.

Dessa forma, usando o programa Statistica 6 e eliminando a contribuição da variável $X2$ obtém-se o resultado mostrado na Tabela 4.8 em que a média e o coeficiente da variável $X1$ se apresentam estatisticamente significantes ao nível de confiança de 95%, visto ser, para ambos os casos, $p \leq 0,05$.

Tabela 4.8- Resultados obtidos do programa Statistica 6, sem o efeito da variável $X2$

| Fator | p - valor | -95(%) | +95(%) | Coefficiente | Desvio Padrão | -95(%) | +95(%) |
|-------|-----------|----------|----------|--------------|---------------|----------|----------|
| Média | 0,000000 | 1,613855 | 1,863288 | 1,738571 | 0,048517 | 1,613855 | 1,863288 |
| $X1$ | 0,024155 | 0,080032 | 0,739968 | 0,205000 | 0,064182 | 0,040016 | 0,369984 |

Fonte: Adaptada pelo autor

Nesse caso, o modelo linear da perda de óleo nas vidrarias em função da concentração inicial óleo/água é dado por:

$$X3 = 1,74 + 0,21X1 \quad (4.4)$$

O valor do coeficiente de determinação é $R^2 = 67,1\%$, ainda baixo e, portanto, esse modelo não deveria ser usado. Ele serve meramente como uma expressão descritiva de um fenômeno específico e como estimativa das perdas de óleo.

4.3.3 Adsorção de óleo pela biomassa

Para essa série de experimentos a variável de saída considerada foi:

$X4$ = quantidade de óleo adsorvida(g) por grama de biomassa.

Na Tabela 4.9 apresenta-se a matriz de planejamento para os experimentos que objetivaram obter a quantidade de óleo adsorvida pela biomassa, acrescida da coluna que fornece os valores, para cada experimento, dessa quantidade de óleo, representada pela variável $X4$. O valor médio para a variável $X4$ é de 1,7 g de óleo/g de biomassa, com desvio padrão de 0,5 g de óleo/g de biomassa.

A Tabela 4.10 mostra um extrato dos resultados obtidos do programa Statistica 6, onde as variáveis de entrada X1, X2 e X3 são, respectivamente, a concentração inicial da dispersão óleo/água (g/L), a rotação do agitador (rpm) e a quantidade de biomassa (g), sendo a quantidade de óleo adsorvido, em gramas, por grama de biomassa a variável resposta ou de saída, representada pela variável X4. Vê-se que apenas a média se apresenta como estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, pois p-valor $\leq 0,05$.

Tabela 4.9 - Matriz de planejamento e variável de saída

| Experimento | X1 (g óleo / L de água) | X2 (rpm) | X3 (g) | X4 (g óleo ads/g biomassa) |
|-------------|----------------------------|----------|--------|----------------------------------|
| E1 | -1(100) | -1(300) | -1(2) | 1,23 |
| E2 | 1(200) | -1(300) | -1(2) | 1,84 |
| E3 | -1(100) | 1(500) | -1(2) | 2,17 |
| E4 | 1(200) | 1(500) | -1(2) | 1,90 |
| E5 | -1(100) | -1(300) | 1(4) | 1,51 |
| E6 | 1(200) | -1(300) | 1(4) | 1,24 |
| E7 | -1(100) | 1(500) | 1(4) | 1,16 |
| E8 | 1(200) | 1(500) | 1(4) | 2,75 |
| E9 | 0(150) | 0(400) | 0(3) | 1,89 |
| E10 | 0(150) | 0(400) | 0(3) | 1,89 |
| E11 | 0(150) | 0(400) | 0(3) | 1,75 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 4.10 – Resultados obtidos do programa Statistica 6 para 95% de nível de confiança

| Fator | p – valor | -95(%) | +95(%) | Coefficiente | Desvio Padrão | -95(%) | +95(%) |
|---------|-----------|----------|----------|--------------|------------------|-----------|----------|
| Média | 0,000299 | 1,34248 | 2,172068 | 1,757273 | 0,149398 | 1,342478 | 2,172068 |
| X1 | 0,301799 | -0,55778 | 1,387781 | 0,207500 | 0,175185 | -0,278890 | 0,693890 |
| X2 | 0,198114 | -0,43278 | 1,512781 | 0,270000 | 0,175185 | -0,216390 | 0,756390 |
| X3 | 0,749218 | -1,09278 | 0,852781 | -0,060000 | 0,175185 | -0,546390 | 0,426390 |
| X1 . X2 | 0,522915 | -0,72778 | 1,217781 | 0,122500 | 0,175185 | -0,363890 | 0,608890 |
| X1 . X3 | 0,522915 | -0,72778 | 1,217781 | 0,122500 | 0,175185 | -0,363890 | 0,608890 |
| X2 . X3 | 0,914608 | -0,93278 | 1,012781 | 0,020000 | 0,175185 | -0,466390 | 0,506390 |

Fonte: Adaptada pelo autor

Nesse caso, o modelo de primeira ordem da quantidade de óleo adsorvida pela biomassa (g) por grama de biomassa em função das variáveis X1, X2 e X3 é dado por:

$$X4 = 1,76 + 0,21X1 + 0,27X2 - 0,06X3 + 0,12X1.X2 + 0,12X1.X3 + 0,02X2.X3 \quad (4.5)$$

O valor do coeficiente de determinação é $R^2 = 55\%$, portanto, muito baixo.

Com o objetivo de se obter maiores informações para uma melhor fundamentação na análise dessa série de experimentos, o programa Statistica 6 foi executado, considerando um nível de confiança de 90%. A Tabela 4.11 mostra um extrato dos resultados fornecidos pelo Statistica 6.

Tabela 4.11 - Resultado do programa Statistica 6 para 90% de nível de confiança

| Fator | p - valor | -90(%) | +90(%) | Coefficiente | Desvio Padrão | -90(%) | +90(%) |
|---------|-----------|-----------|----------|--------------|---------------|-----------|----------|
| Média | 0,000299 | 1,438779 | 2,075766 | 1,757273 | 0,149398 | 1,438779 | 2,075766 |
| X1 | 0,301799 | -0,331933 | 1,161933 | 0,207500 | 0,175185 | -0,165967 | 0,580967 |
| X2 | 0,198114 | -0,206933 | 1,286933 | 0,270000 | 0,175185 | -0,103467 | 0,643467 |
| X3 | 0,749218 | -0,866933 | 0,626933 | -0,060000 | 0,175185 | -0,433467 | 0,313467 |
| X1 . X2 | 0,522915 | -0,501933 | 0,991933 | 0,122500 | 0,175185 | -0,250967 | 0,495967 |
| X1 . X3 | 0,522915 | -0,501933 | 0,991933 | 0,122500 | 0,175185 | -0,250967 | 0,495967 |
| X2 . X3 | 0,914608 | -0,706933 | 0,786933 | 0,020000 | 0,175185 | -0,353467 | 0,393467 |

Fonte: Adaptada pelo autor

Comparando-se as Tabelas 4.10 e 4.11, nota-se, praticamente, nenhuma diferença entre elas, do ponto de vista de análise estatística. Essas Tabelas mostram que só foram consideradas as interações de segunda ordem.

Na tentativa de se verificar a existência de qualquer interferência nos resultados em vista de interações de terceira ordem entre as variáveis de entrada, o programa Statistica 6 foi executado, de forma a permitir esse tipo de análise. Um extrato dos resultados obtidos é mostrado na Tabela 4.12. Para esse resultado, o nível de confiança adotado foi de 95%.

Com base no resultado apresentado na Tabela 4.12, o modelo de primeira ordem, relacionando às variáveis de entrada X1, X2 e X3 e a variável de saída X4, quantidade de óleo adsorvido por grama de biomassa, é dado por:

$$X4 = 1,76 + 0,21X1 + 0,27X2 - 0,06X3 + 0,12X1.X2 + 0,12X1.X3 + 0,02X2.X3 + 0,34X1.X2.X3 \quad (4.6)$$

Tabela 4.12 - Resultado do programa Statistica 6 para 95% de nível de confiança

| Fator | p - valor | -95(%) | +95(%) | Coefficiente | Desvio Padrão | -95(%) | +95(%) |
|----------|-----------|-----------|----------|--------------|---------------|-----------|----------|
| Média | 0,000019 | 1,641572 | 1,872974 | 1,757273 | 0,036356 | 1,641572 | 1,872974 |
| X1 | 0,016567 | 0,143657 | 0,686343 | 0,207500 | 0,042631 | 0,071828 | 0,343172 |
| X2 | 0,007960 | 0,268657 | 0,811343 | 0,270000 | 0,042631 | 0,134328 | 0,405672 |
| X3 | 0,254021 | -0,391343 | 0,151343 | -0,060000 | 0,042631 | -0,195672 | 0,075672 |
| X1 . X2 | 0,063868 | -0,026343 | 0,516343 | 0,122500 | 0,042631 | -0,013172 | 0,258172 |
| X1 . X3 | 0,063868 | -0,026343 | 0,516343 | 0,122500 | 0,042631 | -0,013172 | 0,258172 |
| X2 . X3 | 0,670959 | -0,231343 | 0,311343 | 0,020000 | 0,042631 | -0,115672 | 0,155672 |
| X1.X2.X3 | 0,004027 | 0,413657 | 0,956343 | 0,342500 | 0,042631 | 0,206828 | 0,478172 |

Fonte: Adaptada pelo autor

Nesse caso, a média, os coeficientes das variáveis X1 e X2 e o coeficiente da interação de terceira ordem X1.X2.X3 são estatisticamente significante a 95% de nível de confiança, pois $p \leq 0,05$.

O valor do coeficiente de determinação é $R^2 = 0,98$, portanto, 98% da variância de X4 é explicada pela equação de regressão obtida.

Usando o recurso do programa Statistica 6 para eliminar as variáveis cujos coeficientes não se mostraram estatisticamente significantes ao nível de confiança de 95%, obtém-se o resultado apresentado na Tabela 4.13.

Baseado na Tabela 4.13, pode-se escrever o modelo de primeira ordem como sendo:

$$X4 = 1,76 + 0,21X1 + 0,27X2 + 0,34X1X2.X3 \quad (4.7)$$

Esse modelo possui um $R^2 = 0,85$. Inobstante esse valor de R^2 ser inferior ao obtido para o modelo com referência à Tabela 4.12, ele representa um valor mais refinado para o coeficiente de determinação, visto ter sido obtido das inter-relações entre variáveis que possuem seus coeficientes estatisticamente significantes a um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.13 - Resultado obtidos do programa Statistica 6 para 95% de nível de confiança – coeficientes estatisticamente significantes

| Fator | p - valor | -95(%) | +95(%) | Coefficiente | Desvio Padrão | -95(%) | +95(%) |
|----------|-----------|----------|----------|--------------|---------------|----------|----------|
| Média | 0,000000 | 1,605859 | 1,908687 | 1,757273 | 0,064033 | 1,605859 | 1,908687 |
| X1 | 0,027954 | 0,059902 | 0,770098 | 0,207500 | 0,075085 | 0,029951 | 0,385049 |
| X2 | 0,008788 | 0,184902 | 0,895098 | 0,270000 | 0,075085 | 0,092451 | 0,447549 |
| X1.X2.X3 | 0,002600 | 0,329902 | 1,040098 | 0,342500 | 0,075085 | 0,164951 | 0,520049 |

Fonte: Adaptada pelo autor

A Tabela 4.14 mostra o resultado da análise de variância, para esse último caso.

Tabela 4.14 - Análise de variância – ANOVA

| Fator | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrados Médios | F | p - valor |
|---------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------|-----------|
| Média | 0,344450 | 1 | 0,344450 | 52,7219 | 0,018444 |
| X1 | 0,583200 | 1 | 0,583200 | 89,2653 | 0,011018 |
| X2 | 0,938450 | 1 | 0,938450 | 143,6403 | 0,006890 |
| Erro de Ajustamento | 0,302652 | 5 | 0,060530 | 9,2648 | 0,100278 |
| Erro Puro | 0,013067 | 2 | 0,006533 | - | - |
| Total | 2,181818 | 10 | - | - | - |

Fonte: Adaptada pelo autor

Seja:

p = número de coeficientes do modelo;

n = número de experimentos;

m = número de experimentos distintos.

Então:

$$p = 4 ; n = 11; m = 9$$

$$GL_{reg} = p - 1 = 3; GL_{res} = n - p = 7; GL_{total} = n - 1 = 10$$

onde:

GL_{reg} – graus de liberdade da regressão;

GL_{res} – graus de liberdade dos resíduos;

GL_{total} – graus de liberdade total.

Por outro lado,

$$SS_{total} = SS_{reg} + SS_{res}$$

onde:

SS_{total} = soma dos quadrados totais

SS_{reg} = soma dos quadrados da regressão

SS_{res} = soma dos quadrados dos resíduos

Da Tabela 4.14,

$$SS_{total} = 2,181818$$

$$SS_{res} = SS_{falta\ de\ ajuste} + SS_{erro\ puro} = 0,302652 + 0,013067 = 0,315719$$

Assim:

$$SS_{reg} = 2,181818 - 0,315719 = 1,866099$$

Tem-se ainda que:

$$MS_{reg} = SS_{reg} / GL_{reg} = 1,866099 / 3 = 0,622033$$

$$MS_{res} = SS_{res} / GL_{res} = 0,315719 / 7 = 0,045103$$

$$(F_{cal})_{reg} = MS_{reg} / MS_{res} = 0,622033 / 0,045103 = 13,79$$

MS_{reg} e MS_{res} são, respectivamente, os quadrados médios da regressão e dos resíduos.

O valor de $(F_{cal})_{reg}$ deve ser comparado com o valor de $F_{tab, 5\%, GL_{reg}, GL_{res}} = 4,35$, retirado de uma tabela de valores F, para 5% de nível de significância. Como $(F_{cal})_{reg} > F_{tab, 5\%, GL_{reg}, GL_{res}}$, o modelo considerado é estatisticamente significativo a 95% de nível de confiança, embora não seja um modelo preditivo, pois, para que o fosse a razão $(F_{cal})_{reg} / F_{tab, 5\%, GL_{reg}, GL_{res}}$ deveria ser maior que 10.

Para verificar a existência ou não de falta de ajuste, a Tabela 4.14 fornece o valor de $(F_{cal})_{falta\ de\ ajuste} = 9,26$. O valor de $F_{tab, 5\%, GL_{falta\ de\ ajuste}, GL_{erro\ puro}} = 19,30$, conforme tabela de valores F, para 5% de nível de significância. Como $(F_{cal})_{falta\ de\ ajuste} < F_{tab, 5\%, GL_{falta\ de\ ajuste}, GL_{erro\ puro}}$, o modelo considerado não apresenta falta de ajuste a 95% de nível de confiança, sendo:

$GL_{falta\ de\ ajuste}$ – graus de liberdade para a falta de ajuste;

$GL_{erro\ puro}$ – graus de liberdade para o erro puro.

Portanto, a biomassa utilizada neste trabalho, formada por algas arribadas do litoral da Paraíba, pode ser considerada um material adsorvente de óleo mineral, em efluentes aquosos com a capacidade de adsorção, nas condições utilizadas no presente trabalho, variando entre 1,16 e 2,75 g óleo/g biomassa. Pode-se considerar que a capacidade média de adsorção é de 1,76 g óleo/g biomassa, com desvio padrão de 0,476 g óleo/g biomassa.

4.4 Estudos de cinética de adsorção

As Tabelas C.1 a C.2, Apêndice C, apresentam os dados iniciais de volume de água, velocidade de rotação do shaker, massa específica do óleo utilizado, a concentração inicial da dispersão óleo/água, quantidade de biomassa, bem como a concentração inicial óleo/água, a concentração final e a capacidade de adsorção da biomassa para os tempos de 2, 6, 10, 20, 30 e 40 min, após iniciada a agitação do shaker. Para todos os experimentos, a velocidade de agitação do shaker foi de 300 rpm.

As Figuras 4.1 a 4.10 mostram, para cada estudo cinético, o diagrama de dispersão dos pontos experimentais junto com o gráfico da função teórica que melhor se ajuste a esses dados experimentais, nos casos em que foi possível o ajuste. Os gráficos foram obtidos através do software LabFit – Ajuste de Curvas e servem, sobretudo, para auxiliar na interpretação dos dados. Os diagramas de dispersão foram traçados com o uso do programa Excel 2007.

4.4.1 Resultados dos estudos cinéticos

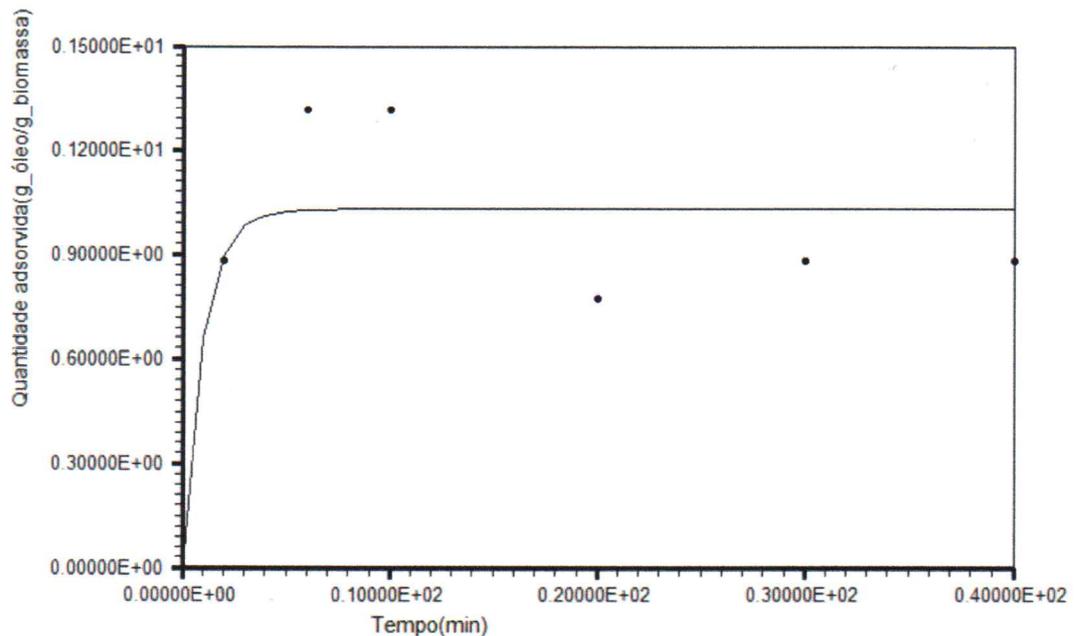
A Tabela 4.15, parte da Tabela C.4, Apêndice C, contém os valores utilizados na construção das Figuras 4.1 e 4.2, que mostram o comportamento da cinética de adsorção para os dados considerados.

Tabela 4.15 - Resultado da cinética I para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 4 g de biomassa

| Tempo de agitação (min) | Concentração final (g/L) | Quantidade adsorvida (g óleo/g biomassa) |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 2 | 191,942 | 0,8827 |
| 6 | 199,611 | 1,3169 |
| 10 | 201,933 | 1,3169 |
| 20 | 217,078 | 0,7742 |
| 30 | 212,029 | 0,8827 |
| 40 | 219,693 | 0,8827 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 4.1- Resultado da cinética 1 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 4 g de biomassa - quantidade adsorvida x tempo



Na Figura 4.1, a função de ajuste aos dados experimentais é dada por $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=1,032$ e $B=-1,019$, ou seja, $Y = 1,032(1 - e^{-1,019X})$.

É de se esperar que o valor experimental para a capacidade de adsorção convirja para um valor, aproximadamente, constante, à medida que o tempo de agitação aumente. Esse valor constante é a capacidade máxima de adsorção de óleo pela biomassa utilizada, isto é, a máxima quantidade de óleo adsorvida por um grama dessa biomassa.

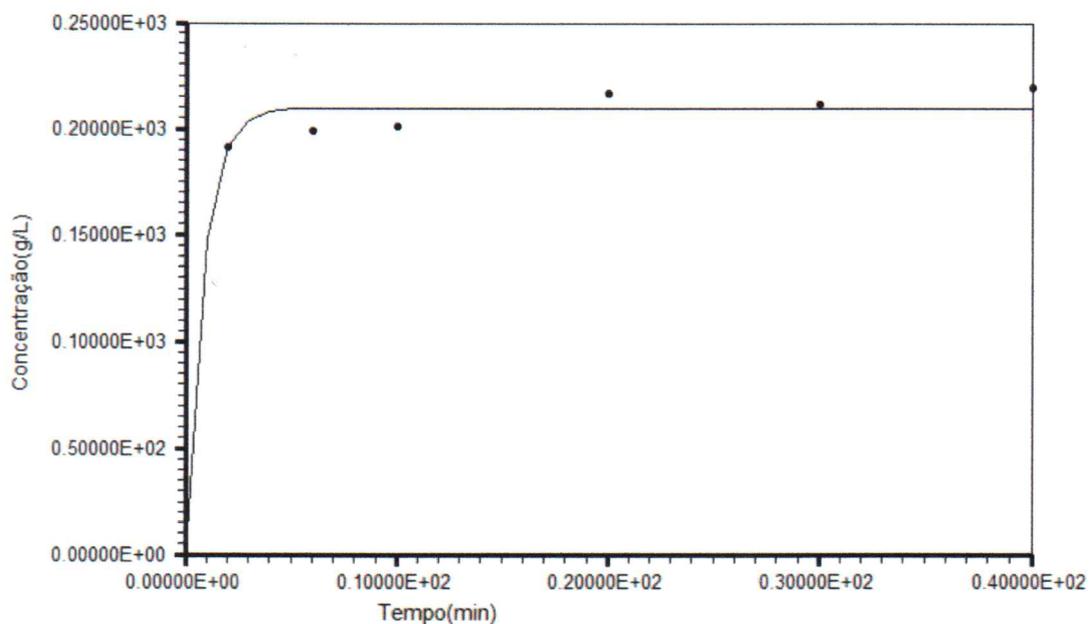
Pela função acima, a capacidade máxima de adsorção é dada pelo $\lim_{X \rightarrow \infty} Y = 1,034$ g óleo / g biomassa, onde Y e X são, respectivamente, a quantidade de óleo adsorvida por unidade de biomassa e o tempo de realização do experimento.

Na Figura 4.2 vê-se a variação da concentração da dispersão óleo/água com o tempo de realização da cinética de adsorção. Apesar de todas as amostras utilizadas terem sido retiradas de uma população, teoricamente, homogênea, pode ter havido uma discrepância qualquer na composição da biomassa. Por exemplo, isso pode ter acontecido devido ao fato de as amostras de biomassa colocadas em cada erlenmeyer diferirem em termos de tipos de alga ou mesmo na participação percentual de certo tipo de alga. Esse fato fortalece a necessidade de se melhorar a metodologia para a preparação das amostras.

Como mostrado nas colunas primeira e segunda da Tabela 4.15, à medida que o tempo de agitação aumenta, a concentração final da dispersão óleo/água também aumenta. Esse fato pode ser devido a um fenômeno chamado co-adsorção em que, para esse caso, parece haver, na biomassa considerada, uma maior quantidade de sítios hidrofílicos que organofílicos. Era de se esperar que a concentração diminuísse à medida que o tempo de agitação aumentasse.

Na Figura 4.2, a função de ajuste aos dados experimentais é dada por $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=210,1$ e $B=-1,217$, ou seja, $Y = 210,1(1 - e^{-1,217X})$.

Figura 4.2 - Resultado da cinética 1 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 4 g de biomassa - concentração x tempo



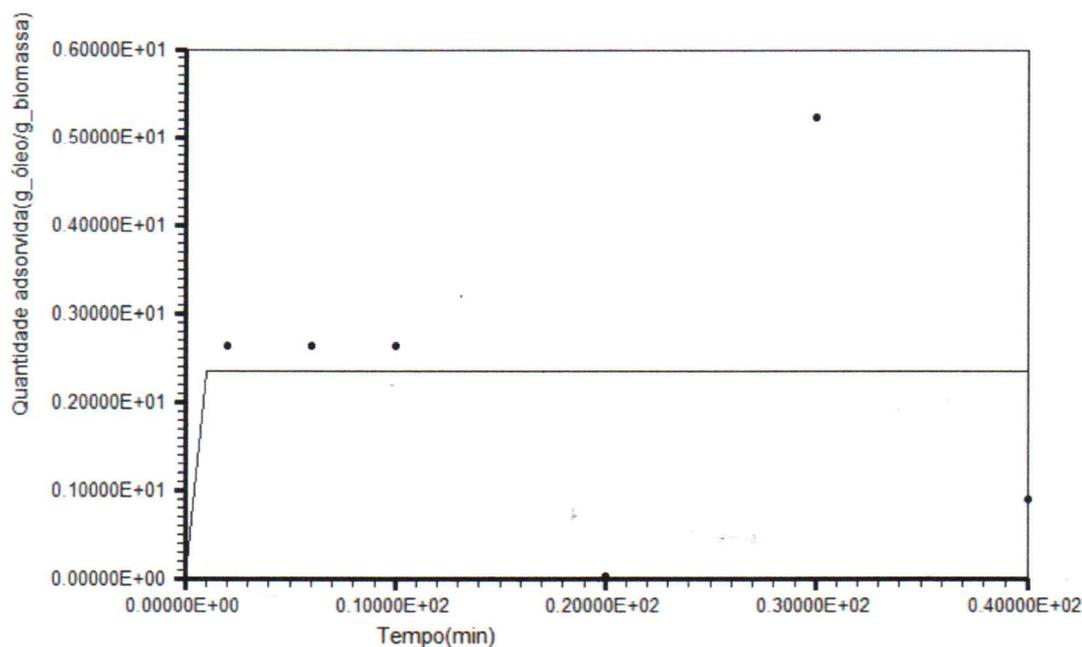
A Tabela 4.16, parte da Tabela C.7, Apêndice C, contém os valores utilizados na construção das Figuras 4.3 e 4.4, que mostram o comportamento da cinética de adsorção para os dados considerados.

Tabela 4.16 - Resultado da cinética 2 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 2 g de biomassa

| Tempo de agitação (min) | Concentração final (g/L) | Quantidade Adsorvida (g óleo/g biomassa) |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 2 | 187,743 | 2,6338 |
| 6 | 186,733 | 2,6338 |
| 10 | 190,837 | 2,6338 |
| 20 | 218,862 | 0,0289 |
| 30 | 162,212 | 5,2387 |
| 40 | 209,921 | 0,8972 |

A Figura 4.3, mostra a quantidade de óleo adsorvida pela biomassa, em função do tempo de agitação, para os dados experimentais constantes na Tabela 4.16. É possível ter havido algum problema na obtenção dos resultados da cinética de adsorção para os tempos de 20, 30 e 40 segundos a partir do início dos experimentos. Se for considerado que o valor da capacidade de adsorção correspondente ao tempo de agitação de 30 min contém erro e, conseqüentemente, possa ser desprezado, o comportamento da Figura 4.3 pode sugerir ter havido uma dessorção do óleo, a partir do tempo de agitação de 10 min.

Figura 4.3- Resultado da cinética 2 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 2 g de biomassa - quantidade adsorvida x tempo



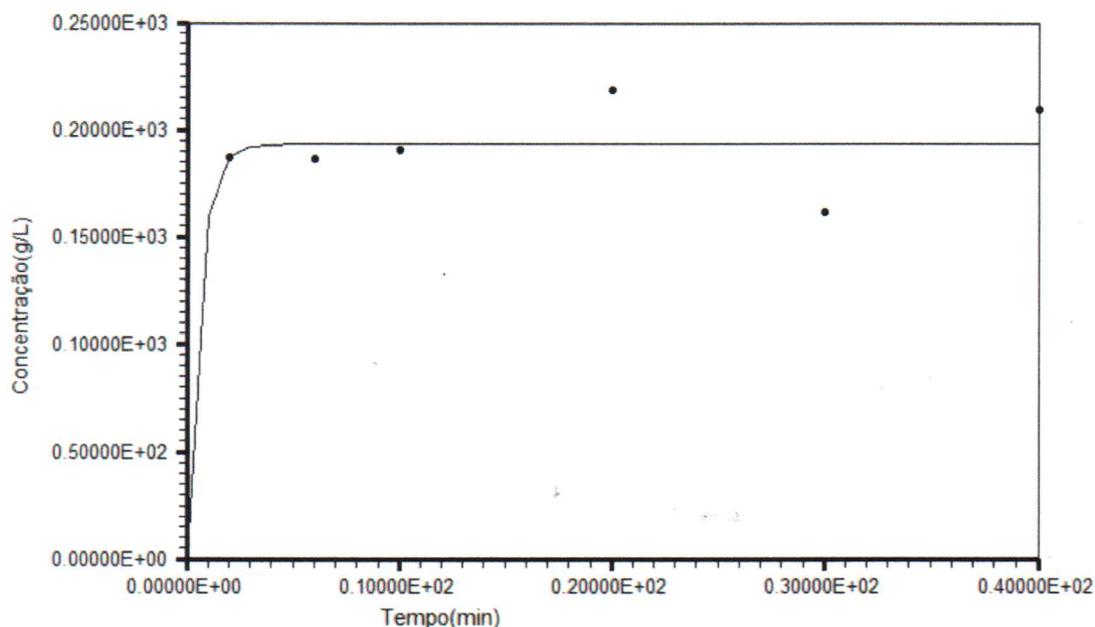
Na Figura 4.3, a função de ajuste aos dados experimentais é dada por $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=2,344$ e $B=-17,45$, ou seja, $Y = 2,344(1 - e^{-17,45X})$.

É de se esperar que o valor experimental para a capacidade de adsorção convirja para um valor, aproximadamente, constante, à medida que o tempo de agitação aumente. Esse valor constante é a capacidade máxima de adsorção de óleo pela biomassa utilizada, isto é, a máxima quantidade de óleo adsorvida por 1 g dessa biomassa.

Pela função acima, a capacidade máxima de adsorção é dada pelo $\lim_{n \rightarrow \infty} Y = 2,344$ g óleo / g biomassa.

Na Figura 4.4 vê-se a variação da concentração da dispersão óleo/água com o tempo de realização da cinética de adsorção, sendo a função de ajuste aos dados experimentais dada por $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=193,7$ e $B=-1,738$, ou seja, $Y = 193,7(1 - e^{-1,738X})$. Essa Figura 4.4 mostra que os dados de concentração durante a cinética de adsorção se mantiveram um pouco abaixo da concentração inicial da dispersão óleo/água, que foi de 200 g/L, exceto para os tempos de coleta de 20 e 40 segundos.

Figura 4.4- Resultado da cinética 2 para os dados concentração óleo/água de 200 g/L, 40 g de óleo e 2 g de biomassa - concentração x tempo

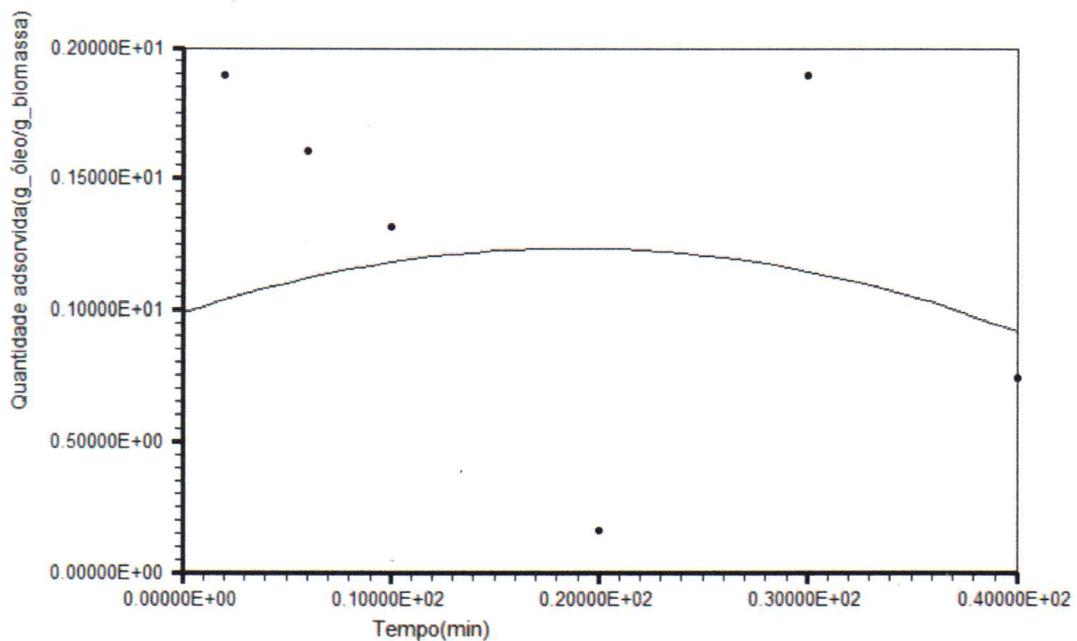


A Tabela 4.17, parte da Tabela C.10, Apêndice C, contém os valores utilizados na construção das Figuras 4.5 e 4.6, que mostram o comportamento da cinética de adsorção para os dados considerados.

Tabela 4.17 - Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 150 g/L, 30 g de óleo e 3 g de biomassa

| Tempo de agitação (min) | Concentração final (g/L) | Quantidade adsorvida (g óleo/g biomassa) |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| 2 | 135,070 | 1,8958 |
| 6 | 142,265 | 1,6063 |
| 10 | 146,757 | 1,3169 |
| 20 | 175,729 | 0,1592 |
| 30 | 138,140 | 1,8958 |
| 40 | 161,546 | 0,7380 |

Figura 4.5 - Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 150 g/L, 30 g de óleo e 3 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo

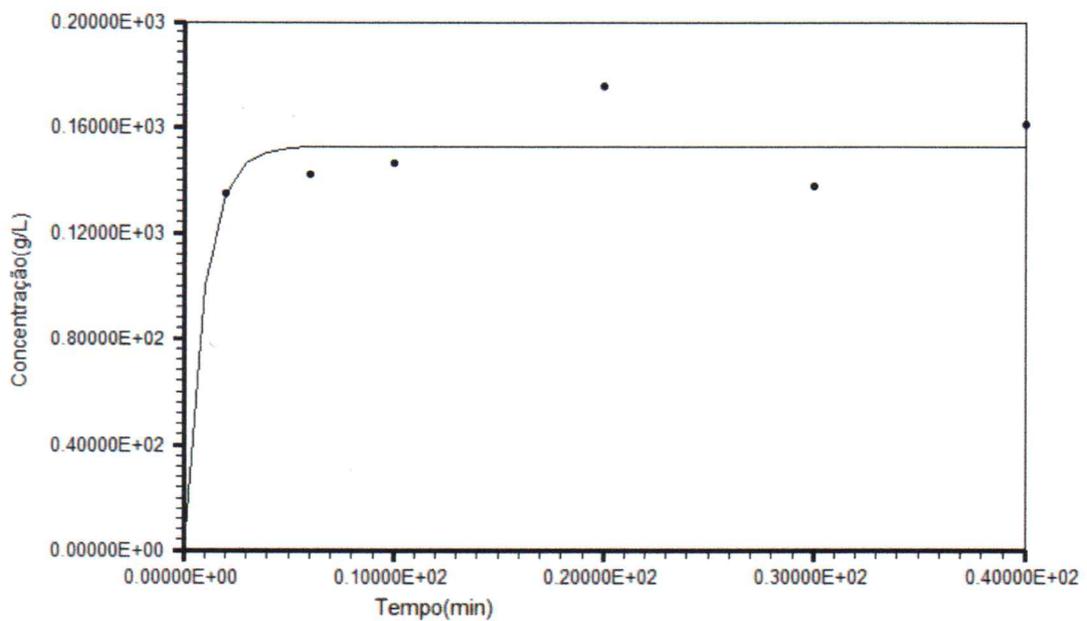


Para os dados correspondentes à Figura 4.5, não foi encontrada uma função que se ajustasse bem aos dados experimentais. Foram tentados vários tipos de funções, dentre às apresentadas como opções pelo software LabFit, e a sugerida como a melhor foi

$Y = A \cdot \text{sen}(BX + C) + D$, com quatro parâmetros $A=-34,60$, $B=0,006391$, $C=-1,691$ e $D=-33,36$, ou seja, $Y = -34,60 \cdot \text{sen}(0,006391X - 1,691) - 33,36$.

Na Figura 4.6 vê-se a variação da concentração da dispersão óleo/água com o tempo de realização da cinética de adsorção, sendo a função de ajuste aos dados experimentais dada por $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=153$ e $B=-1,059$, ou seja, $Y = 153(1 - e^{-1,059X})$.

Figura 4.6 - Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 150 g/L, 30 g de óleo e 3 g de biomassa – concentração x tempo



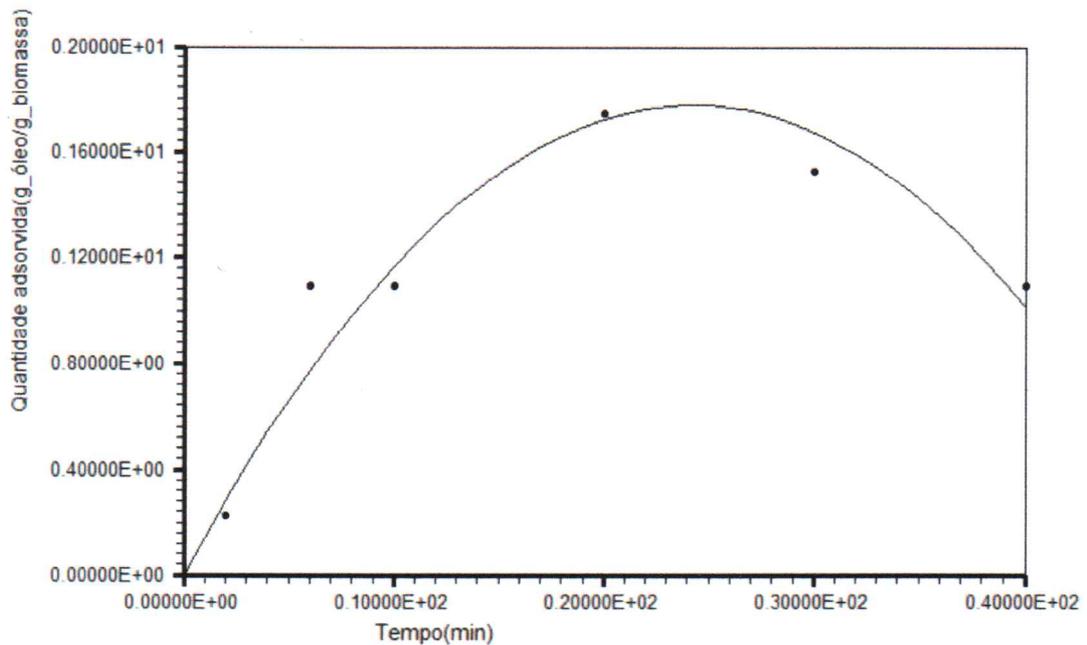
A Tabela 4.18, extrato da Tabela C.13, Apêndice C, contém os valores utilizados na construção das Figuras 4.7 e 4.8.

A Figura 4.7 mostra a capacidade de adsorção em função do tempo de agitação, para os dados experimentais da Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 4 g de biomassa

| Tempo de agitação (min) | Concentração final (g/L) | Quantidade Adsorvida (g óleo/g biomassa) |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| 2 | 111,063 | 0,2243 |
| 6 | 96,479 | 1,0926 |
| 10 | 93,033 | 1,0926 |
| 20 | 75,505 | 1,7438 |
| 30 | 84,713 | 1,5268 |
| 40 | 91,939 | 1,0926 |

Figura 4.7 - Resultado da cinética 4 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 4 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo

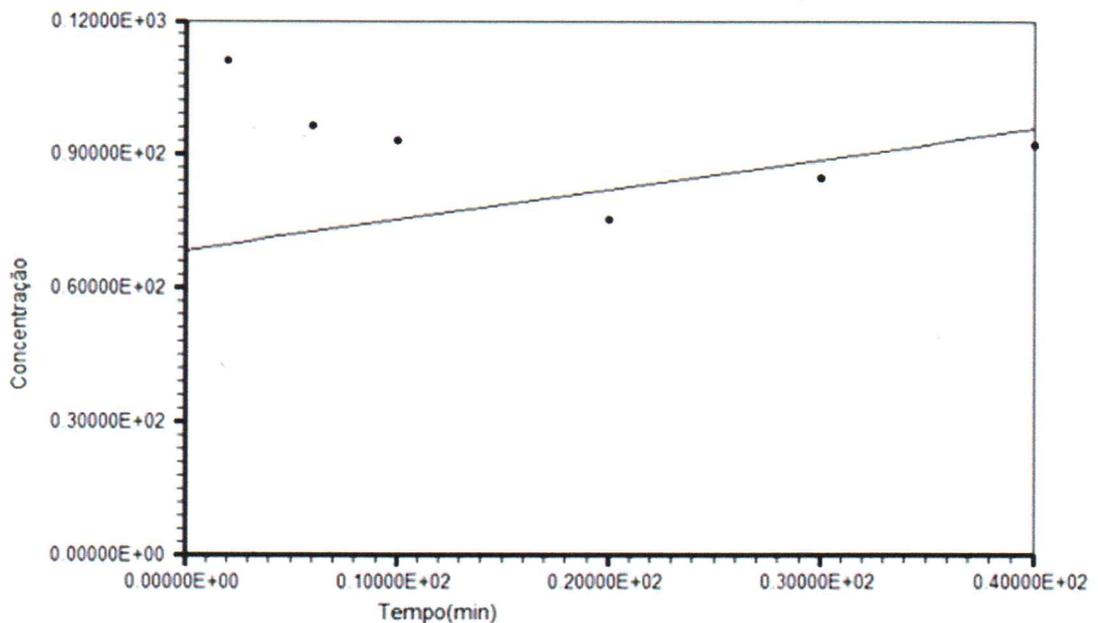


Para os dados correspondentes à Figura 4.7, foi encontrada a função ajustada $Y = AX + BX^2$, com os parâmetros $A=0,1473$, $B=-0,003048$, ou seja, $Y = 0,1473X - 0,003048X^2$, que se ajusta bem aos dados experimentais. O valor $Y_{max} = 1,78$ g_óleo/g_biomassa foi obtido derivando-se a função ajustada em relação a X e igualando-se esse valor a zero. para se obter o valor de X para o qual o valor Y máximo teórico ocorre. Substituindo-se esse valor de X na função ajustada, encontra-se o valor de Y máximo. No caso da Figura 4.7, a capacidade de adsorção, que é a máxima quantidade de

óleo que pode ser adsorvida pela unidade de biomassa, pode ser considerada como 1,7438 g_óleo/g_biomassa, conforme mostrado na Tabela 4.18.

Para os dados correspondentes à Figura 4.8, não foi encontrada uma função que se ajustasse bem aos dados experimentais. Foram tentados vários tipos de funções, dentre às apresentadas como opções pelo software LabFit, e a sugerida como a melhor foi $Y = AX + B$, com quatro parâmetros $A=0,6788$ e $B=68,49$, ou seja, $Y = 0,6788X + 68,49$.

Figura 4.8 - Resultado da cinética 3 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 4 g de biomassa – concentração x tempo



A Tabela 4.19, extrato da Tabela C.16, Apêndice C, apresenta os valores utilizados na construção das Figuras 4.9 e 4.10.

A Figura 4.9 mostra o gráfico da cinética de adsorção para os dados experimentais contidos na Tabela 4.19.

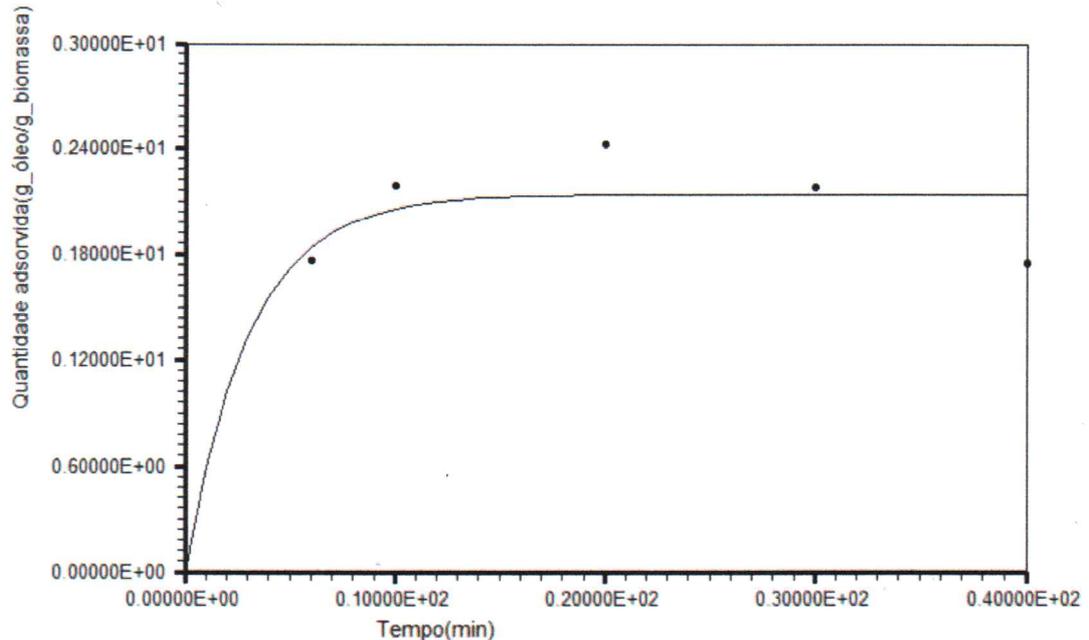
Verificando-se os dados da terceira coluna da Tabela 4.19, vê-se que o valor da quantidade adsorvida (g_óleo/g_biomassa) referente ao tempo de 2 segundos foi maior do que os valores coletados para os outros tempos do experimento, podendo ter havido algum tipo de erro durante a coleta naquele tempo. Assim, se suprimirmos o tempo de 2

segundos e o seu correspondente valor da quantidade adsorvida, a Figura 4.10 mostra a curva de ajuste aos dados experimentais $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=2,145$ e $B=-3253$, ou seja, $Y = 2,145(1 - e^{-3253X})$.

Tabela 4.19 - Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa

| Tempo de agitação (min) | Concentração final (g/L) | Quantidade Adsorvida (g óleo/g biomassa) |
|----------------------------|-----------------------------|---|
| 0 | 0 | 0 |
| 2 | 78,517 | 2,6194 |
| 6 | 88,698 | 1,7511 |
| 10 | 83,136 | 2,1852 |
| 20 | 79,976 | 2,4023 |
| 30 | 81,404 | 2,1852 |
| 40 | 88,698 | 1,7511 |

Figura 4.9 - Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa – quantidade adsorvida x tempo

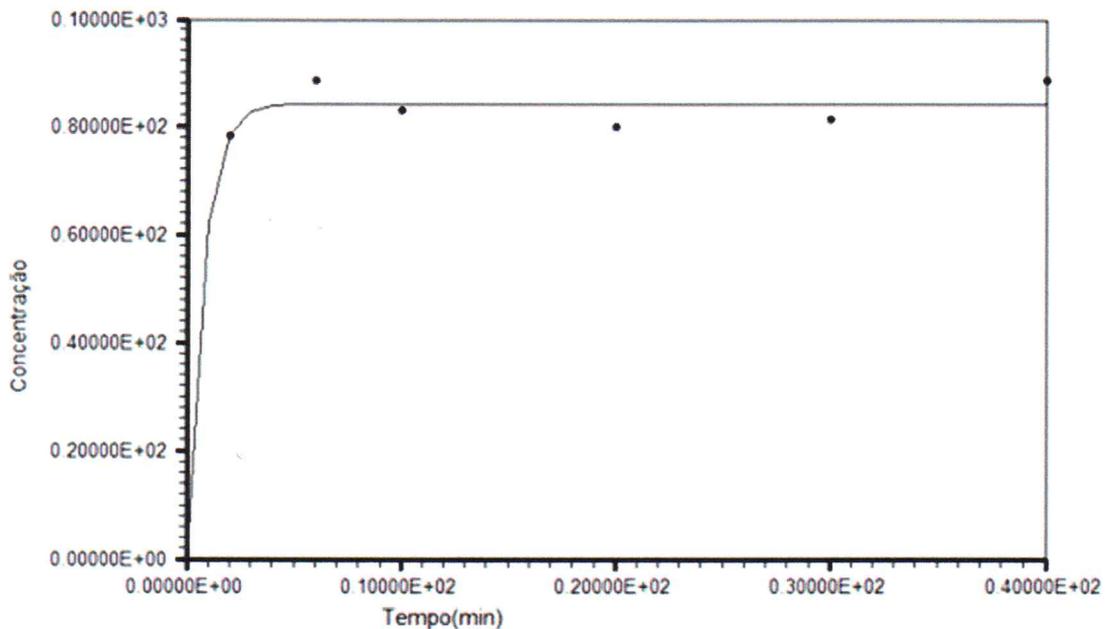


Na Figura 4.10, vê-se a variação da concentração da dispersão óleo/água com o tempo de realização da cinética de adsorção, sendo a função de ajuste aos dados

experimentais dada por $Y = A(1 - e^{BX})$, com parâmetros $A=84,38$ e $B=-1,339$, ou seja, $Y = 84,38(1 - e^{-1,339X})$.

A Figura 4.10 mostra a concentração final em função do tempo. Pelo diagrama, essa concentração passa a ter um valor, aproximadamente, constante durante a realização do experimento.

Figura 4.10 - Resultado da cinética 5 para os dados concentração óleo/água de 100 g/L, 20 g de óleo e 2 g de biomassa – concentração x tempo



Portanto, do estudo da cinética de adsorção apresentado nesse capítulo, pode-se considerar a biomassa formada por algas arribadas do litoral paraibano como um material adsorvente de óleo mineral isolante, visto essa biomassa ter apresentado características de material adsorvente, qual seja a tendência de a concentração final se manter constante, após decorrido um certo tempo do experimento de cinética de adsorção. Esse tempo é chamado tempo de equilíbrio e, para esse trabalho, ele se deu, em geral, em torno dos primeiros dez minutos de realização dos experimentos. Essas ocorrências sugerem que a biomassa atingiu sua capacidade máxima de adsorção do adsorbato.

4.5 Resultados dos experimentos realizados em coluna de leito fixo

Os experimentos realizados em coluna de leito fixo, cujo leito, de várias alturas, era constituído pela biomassa desse estudo, obedeceram a uma matriz de planejamento fatorial completo do tipo 2^k . Através desse leito se fazia passar um efluente aquoso, de vazão constante, contaminado com óleo mineral isolante, com várias concentrações óleo/água.

As Tabelas D.1 a D.7, Apêndice D, mostram os resultados das concentrações $C(t)$, obtidas no ponto de coleta de amostras, na coluna de leito fixo, em cada tempo t considerado.

A Tabela 4.20 apresenta um resumo dos resultados dos experimentos realizados em coluna de leito fixo, para o estudo da biomassa constituída de algas arribadas, face à variações de concentrações da dispersão óleo/água e de altura do leito, de acordo com a matriz de planejamento experimental, mostrada na Tabela 3.14.

Tabela 4.20 - Resumo dos resultados obtidos na coluna de leito fixo

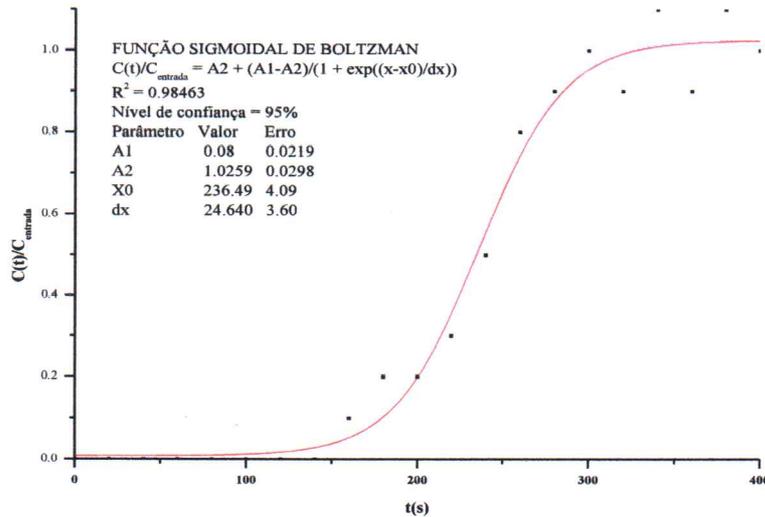
| Exp. | C_0 (%) | Z (cm) | M_b (g) | T_r (s) | N |
|------|-----------|--------|-----------|-----------|---|
| 1 | 10.3 | 25 | 145 | 150 | 1 |
| 2 | 18.7 | 25 | 145 | 210 | 2 |
| 3 | 10.3 | 35 | 222 | 350 | 3 |
| 4 | 18.7 | 35 | 219 | 190 | 7 |
| 5 | 14.7 | 30 | 196 | 530 | 4 |
| 6 | 14.7 | 30 | 195 | 610 | 5 |
| 7 | 14.7 | 30 | 195 | 90 | 6 |

em que:

- C_0 - concentração da dispersão óleo/água (%), no reservatório e, considerada, igual à concentração à entrada da coluna;
- Z - altura do leito (cm), marcada a partir da base inferior da coluna;
- M_b - massa da biomassa (g);
- T_r - tempo de ruptura (s). Esse tempo representa o valor médio do intervalo formado pelo último tempo no qual a concentração de óleo é nula e o primeiro tempo subsequente em que essa concentração é diferente de zero;
- N - ordem de realização dos experimentos.

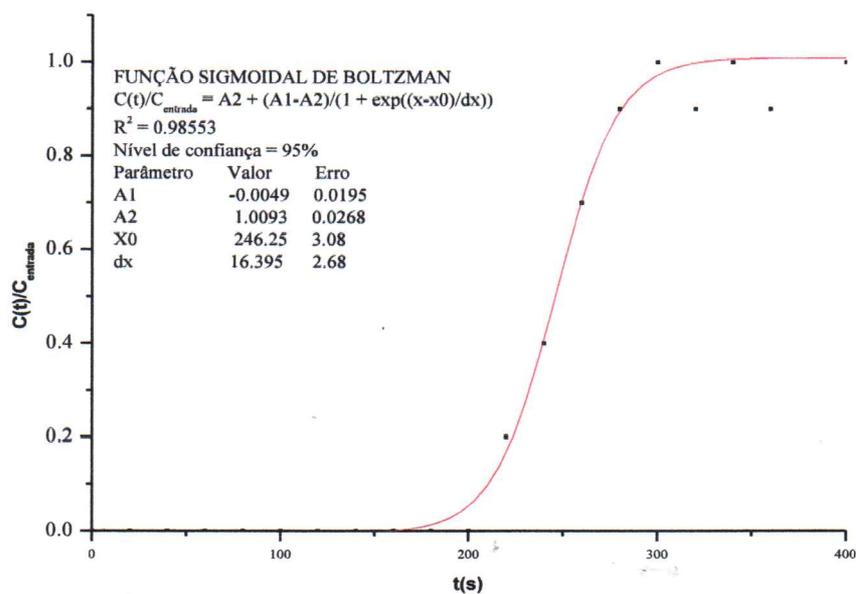
As Figuras 4.11 a 4.17 mostram $C(t)/C_0 = f(t)$. As coletas foram feitas a cada 20 segundos, a partir do instante em que a dispersão óleo/água chegava ao topo da coluna.

Figura 4.11 - Curva de ruptura para o experimento 1 (Concentração no reservatório = 10.3%;
Concentração à entrada da coluna = 9.9%; Z = 25 cm)



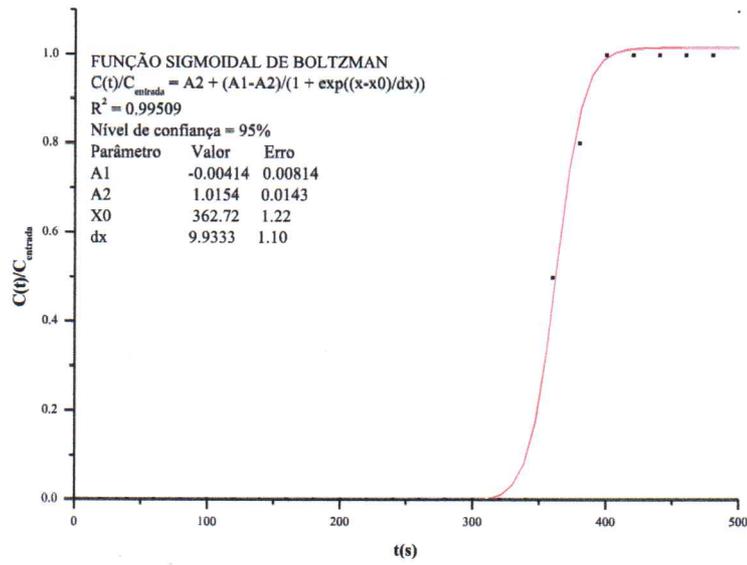
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.12 - Curva de ruptura para o experimento 2 (Concentração no reservatório = 18.7%;
Concentração à entrada da coluna = 18.1%; Z = 25 cm)



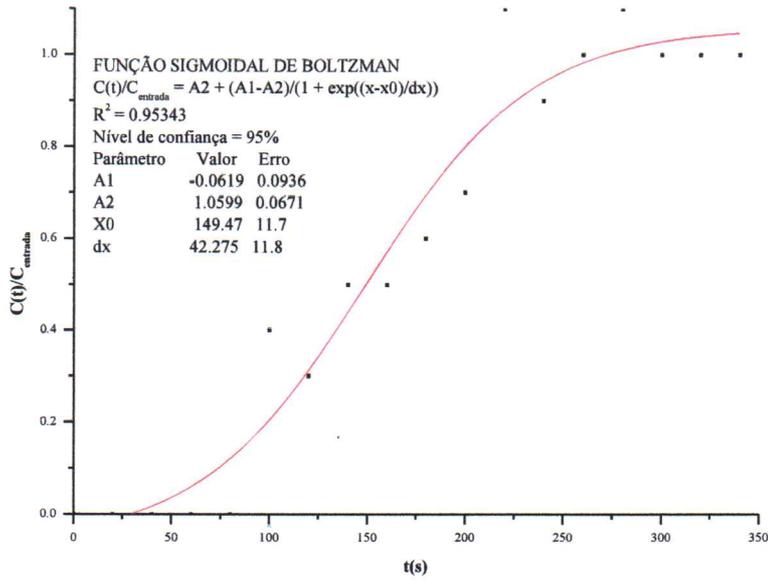
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.13 - Curva de ruptura para o experimento 3 (Concentração no reservatório = 10.3%;
Concentração à entrada da coluna = 9.5%; Z = 35 cm)



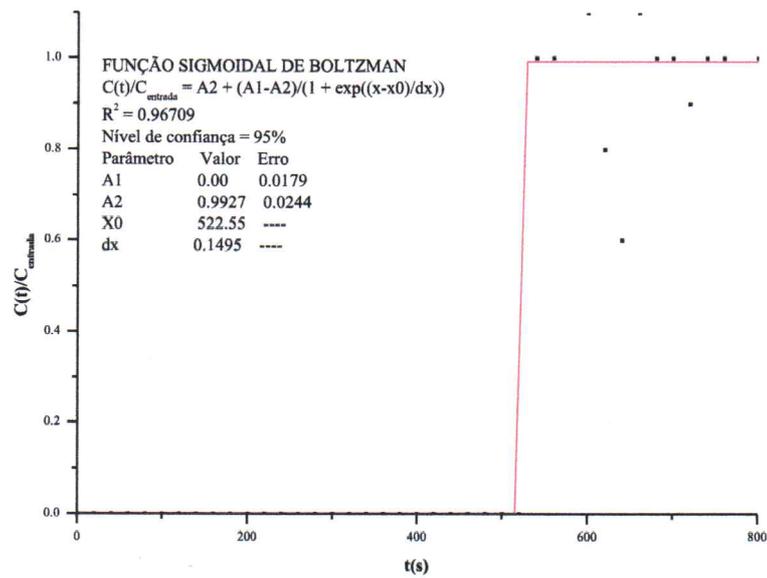
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.14 - Curva de ruptura para o experimento 4 (Concentração no reservatório = 18.7%;
Concentração à entrada da coluna = 31.4%; Z = 35 cm)



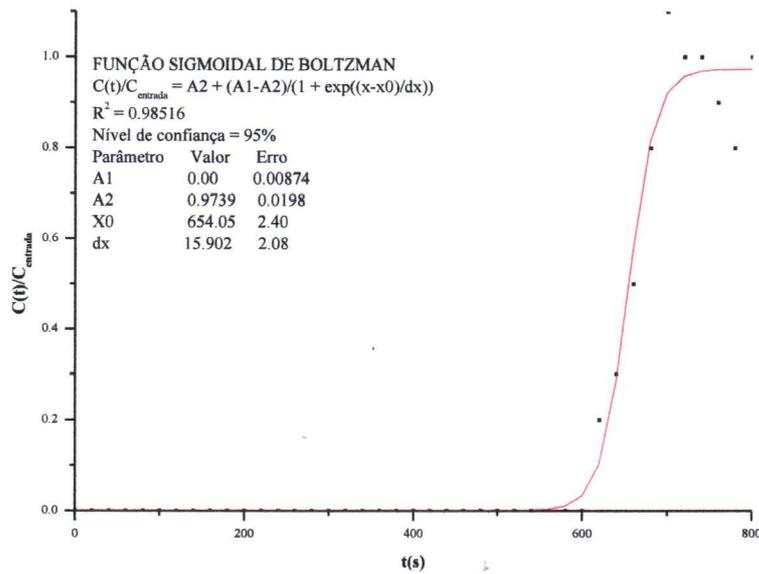
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.15 - Curva de ruptura para o experimento 5 (Concentração no reservatório = 14.7%;
Concentração à entrada da coluna = 14.7%; Z = 30 cm)



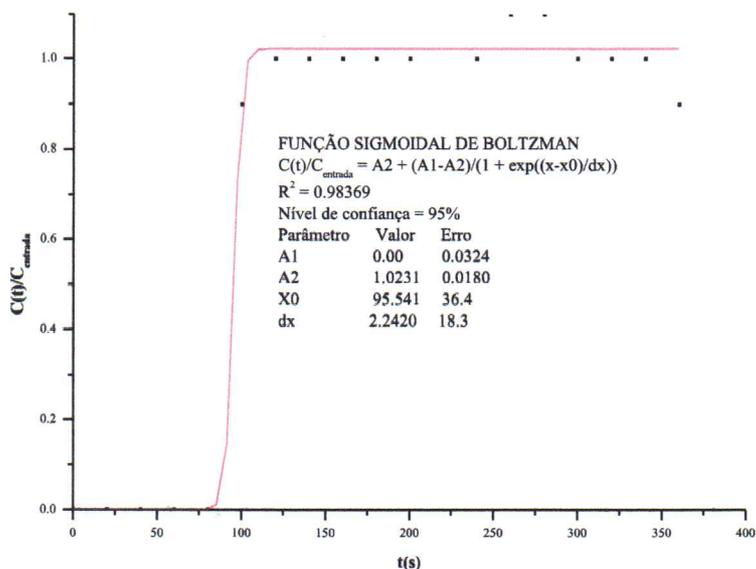
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.16 - Curva de ruptura para o experimento 6 (Concentração no reservatório = 14.7%;
Concentração à entrada da coluna = 13.3%; Z = 30 cm)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.17 - Curva de ruptura para o experimento 7 (Concentração no reservatório = 14.7%;
Concentração à entrada da coluna = 27.2%; Z = 30 cm)



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.5.1 Análise dos resultados da coluna de leito fixo

Com a finalidade de se analisar a concentração da dispersão óleo/água na entrada da coluna dividiu-se o sistema-coluna, Figura 3.2, em dois subsistemas a saber: o primeiro formado pelo reservatório, pela bomba e por toda a tubulação unindo o reservatório à bomba e desta à entrada da coluna; o segundo constando da coluna e de seu ponto de coleta de amostras.

Conforme mostrado nas Figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.15 e 4.16, que mostra os gráficos $C(t)/C_0 = f(t)$ para, respectivamente, os experimentos 1, 2, 3, 5 e 6, percebe-se pequenas diferenças entre as concentrações (C_0), da dispersão óleo/água no reservatório do sistema-coluna, e as concentrações à entrada da coluna, visto que era de se esperar que a concentração após a exaustão do leito fosse igual à concentração à entrada da coluna. Assim, ou se deveria ter coletado mais amostras, aumentando o tempo de realização dos experimentos, ou, possivelmente, essas diferenças são devidas à aderência de óleo às paredes das tubulações que ligam o reservatório à bomba e esta à coluna, embora essas

perdas de óleo tenham contribuído, apenas, fracamente para a diminuição da concentração à entrada da coluna.

As Figuras 4.14 e 4.17, correspondendo aos gráficos $C(t)/C_0 = f(t)$ para os experimentos 4 e 7, respectivamente, mostram um grande aumento da concentração da dispersão óleo/água à entrada da coluna, pois os valores da razão $C(t)/C_0$, ao final desses experimentos, são muito maiores que a unidade.

No segundo subsistema do sistema-coluna, composto pela coluna e seus pontos de coleta de amostras, não é injetada nenhuma quantidade de óleo de forma a poder contribuir para o aumento da concentração da dispersão óleo/água, na coluna.

Por outro lado, a bomba mencionada na Figura 3.2 é uma bomba do tipo centrífuga com seu rotor apropriado para o bombeamento de água. Como está passando pela bomba uma mistura de óleo e água, pode haver, durante o período de seu funcionamento, pequenos acúmulos de óleo em partes interiores à bomba e, num certo momento, esse material ser expelido por ela, em direção à tubulação que a liga à entrada da coluna. Nesses instantes em que a bomba libera o acúmulo de óleo retido em seu interior, essa quantidade extra de óleo possivelmente se junta ao óleo fixado à tubulação ligando a bomba à coluna, contribuindo para o aumento de concentração à entrada da coluna, o que poderia explicar o ocorrido com os experimentos 4 e 7.

É oportuno mencionar que durante a realização do experimento 7 ocorreram vazamentos inesperados na união ligando a tubulação à entrada da coluna, proporcionando uma dispersão óleo/água de maior concentração no ponto de coleta de amostras em virtude de o vazamento ter favorecido a saída de uma quantidade de água muito maior que a de óleo.

Dessa forma, o experimento 7 será desconsiderado para comentários e análises posteriores. Dentro dessa ótica, dos experimentos realizados no ponto central, dos quais o experimento 7 é um deles, só serão considerados os experimentos 5 e 6.

4.5.2 Análise da concentração à entrada da coluna e da altura do leito, em relação ao tempo de ruptura

Na Tabela 4.20, analisando-se as colunas 1, 2, 3 e 5, correspondentes, respectivamente, ao número do experimento, à concentração à entrada da coluna, à altura do leito e ao tempo de ruptura, tem-se que os experimentos 1 e 3 foram realizados com a mesma concentração à entrada da coluna, havendo variação apenas na altura do leito que passou de 25 cm para o experimento 1 para 35 cm no experimento 3. Os resultados para os tempos de ruptura nos dois experimentos citados, mostrados na coluna 5, indicam, como seria de se esperar, que o tempo de ruptura T_r foi maior para o experimento 3, isto é, para o experimento em que havia maior quantidade de biomassa a ser atravessada pela dispersão óleo/água.

Após análise das colunas 1, 2, 3 e 5, referentes aos experimentos 2 e 4, verifica-se que houve aumento da altura do leito. Nesse caso, houve uma diminuição do tempo de ruptura T_r , para o experimento 4, porque, não obstante ter havido um aumento de altura do leito, o que se levaria a supor um aumento no tempo de ruptura, e a concentração da dispersão óleo/água à entrada da coluna ter sido a mesma, para ambos os experimentos, é provável que a arrumação do leito de biomassa na coluna tenha deixado vazios, o que leva à suposição de que a concentração à entrada do leito parece ter contribuído decisivamente para a diminuição do tempo de ruptura T_r .

Os experimentos 5, 6 e 7, Tabela 4.20, foram realizados no ponto central. Esses três experimentos não apresentaram valores que sugerissem uma boa reprodutibilidade. Além da ocorrência, já relatada, em relação ao experimento 7, deve ter havido, também, em relação aos experimentos 5 e/ou 6, alguma imprecisão na medição de grandezas como volume e massa.

Em face do apresentado nesse estudo em coluna de leito fixo, a biomassa considerada nesse trabalho de pesquisa se mostrou bastante eficiente na adsorção de óleo mineral isolante. É evidente que esse trabalho contribui como estágio inicial para o estudo de algas arribadas como uma biomassa adsorvente para uso em efluentes aquosos contaminados com óleo mineral.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 Conclusões

Conforme estabelecido no Capítulo 1, o objetivo geral deste trabalho de pesquisa era estudar o mecanismo de adsorção de óleo mineral, disperso em meio aquoso, por biomassa constituída por algas arribadas encontradas no litoral paraibano. Para esse fim, foram estudadas a capacidade de adsorção, a cinética de adsorção e a dinâmica de adsorção de óleo mineral isolante, por essas algas.

Para os estudos de capacidade de adsorção e de cinética de adsorção os experimentos foram realizados em reator agitado, para os de dinâmica de adsorção eles foram realizados em coluna de leito fixo. Assim, os resultados obtidos desses estudos, todos eles baseados em um planejamento fatorial do tipo 2^k , com três experimentos no ponto central, conduziram às seguintes conclusões:

1 - A análise dos experimentos referentes à capacidade de adsorção de óleo mineral isolante pela biomassa utilizada neste trabalho, tendo as variáveis rotação do agitador (rpm), quantidade de biomassa (g) e a concentração inicial da dispersão óleo/água (g/L) como variáveis de entrada e a capacidade de adsorção de óleo pela biomassa como variável de saída, mostrou um valor médio para a capacidade de adsorção de óleo pela biomassa de 1,76 g óleo/g biomassa. Vale frisar que os valores mínimos e máximos das variáveis de entrada foram, respectivamente, 300 – 500 rpm, 2 – 4 g, 100 –

200 g/L e a quantidade de água usada no início de cada experimento foi constante e igual a 200 mL ou 200g;

2 – Para averiguar a existência ou não de um processo de co-adsorção de água, foram realizados experimentos, tendo como variáveis de entrada a rotação do agitador (rpm) e a quantidade de biomassa (g) e como variável de saída a capacidade de adsorção de água pela biomassa. Para esse estudo, a quantidade de água no início de cada experimento foi mantida constante e igual a 200 mL ou 200 g e se constatou que a capacidade média de adsorção de água pela biomassa foi de 7,24 g de água/g biomassa. Os valores mínimos e máximos das variáveis de entrada foram, respectivamente, 300 – 500 rpm e 2 – 4 g;

3 - Foram analisadas as perdas de água e óleo nas vidrarias utilizadas nos estudos de capacidade de adsorção, para este trabalho, e se constatou haver uma perda média de água e óleo de, respectivamente, 1% em volume de água e de 5% em massa de óleo. Essa informação possibilita uma correção nos valores obtidos para as capacidades de adsorção referentes às conclusões 1 e 2 que passarão a ser, respectivamente, 1,67 g óleo/g biomassa e 7,17 g água/g biomassa.

Analisando-se as conclusões 1 e 2, verifica-se que as velocidades de rotação do agitador, as quantidades de biomassa e as de água, no início de cada experimento, foram as mesmas para os experimentos referentes às conclusões mencionadas. Esse fato mostra ter havido um processo de co-adsorção de água, ou seja, um processo de adsorção de água juntamente com a de óleo mineral isolante, nos experimentos cujos resultados conduziram à conclusão 1.

4 - Os estudos de cinética de adsorção foram realizados para os tempos de 2, 6, 10, 20, 30 e 40 minutos, após o início dos experimentos, e os gráficos que mostram, por exemplo, a variação da capacidade de adsorção de óleo pela biomassa, em certos momentos, sugerem ter havido, também, um processo de dessorção, em algum dos intervalos de tempo analisados, provavelmente devido à co-adsorção competitiva pela água;

5 - Os experimentos realizados em coluna de leito fixo utilizaram como variáveis de entrada a concentração, em porcentagem, da dispersão óleo/água na entrada da coluna e a altura do leito, em centímetros, e como variável de saída a razão entre as concentrações na saída e na entrada do leito, respectivamente. Para esses experimentos utilizou-se uma vazão constante de 82 mL/s. As curvas de ruptura obtidas $C(t)/C_0 = f(t)$ foram resultantes de modelagem empírica através de funções sigmoidais de Boltzman, para concentrações iniciais da fase fluida à entrada da coluna de 10,3%, 14,7% e 18,7%, alturas do leito fixo de 25 cm, 30 cm e 35 cm, com as coletas de amostras realizadas a cada 20 s, a partir do instante em que a dispersão óleo/água chegava ao topo da coluna. Todas essas curvas apresentaram valores de R^2 maiores que 0,95, para um nível de confiança de 95%.

6 - A capacidade de adsorção de óleo mineral isolante pela biomassa utilizada neste trabalho foi de 1,67 g de óleo por grama de biomassa, isto é, aproximadamente, 1,92 mL de óleo por grama de biomassa. Santos (2005) utilizou sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana, como adsorventes de contaminantes orgânicos provenientes do petróleo, e encontrou capacidades de 4,5 mL, 6,0 mL, 7,5 mL e 13,0 mL de contaminante orgânico por grama, respectivamente, de cada um desses adsorventes. Em termos numéricos, o valor de capacidade de adsorção obtido para este trabalho é 57,3%, 68,0%, 74,4% e 85,2%, respectivamente, menor que o de Santos (2005), embora nada se possa afirmar por se tratar de adsorbato e adsorventes com características diferentes, tais como, por exemplo, o tamanho das partículas e porosidade.

7 - Conforme mencionado no item 6 desse capítulo, a capacidade de adsorção de óleo mineral isolante pela biomassa utilizada neste trabalho foi de 1,67 g de óleo por grama de biomassa, isto é, aproximadamente, 1670 mg de óleo por grama de biomassa. No entanto, Diniz (2001) estudando a retenção de chumbo por algas arribadas coletadas na praia de Jaguaribe, município de Itamaracá, no litoral Norte de Pernambuco, concluiu que elas são capazes de reter chumbo na razão de 95,2 e 138,9 mg/g de algas arribadas, para valores de pH iguais a 3 e 4, respectivamente, podendo ser aplicadas no tratamento de efluentes industriais com teores de chumbo. Esse fato vem ao encontro do sugerido no início desse parágrafo. Mais uma vez, as porcentagens dos resultados encontrados por Diniz (2001) em relação aos obtidos para este trabalho de 94,30% e 91,68% são úteis para se ter uma ideia da magnitude desses valores, sem, no entanto, fornecer condições para uma análise mais aprofundada.

Portanto, os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa sugerem que a biomassa constituída por algas arribadas do litoral paraibano pode ser considerada como material adsorvente de óleo mineral isolante disperso em meio aquoso, principalmente, quando comparado ao resultado encontrado por Diniz (2001).

5.2 Sugestões para pesquisas futuras

O desenvolvimento desse trabalho de pesquisa produziu informações relevantes, como as obtidas em suas conclusões, mas, também, comprovou a inexistência de literatura científica vasta acerca de estudos de adsorção utilizando algas arribadas como material adsorvente, especialmente, na adsorção de óleos. Assim, para a ampliação dessa área do conhecimento sugere-se o desenvolvimento de pesquisas no tocante:

1 - À modelagem do processo de dinâmica de adsorção de óleo mineral isolante por algas arribadas;

2 - Ao estudo da adsorção de óleo mineral isolante por algas arribadas utilizando técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electronic Microscopy*) e Espectrometria por Dispersão de Energia (*Energy Dispersion Spectrometry*);

3 - Ao estudo de algas arribadas como material adsorvente de outros tipos de óleos;

4 - Ao estudo de algas arribadas como material adsorvente de metais pesados;

5 - Ao desenvolvimento de um programa de limpeza de praias com a remoção de lixo orgânico formado por algas arribadas e a utilização dessas algas para a construção, por exemplo, de “almofadas” adsorventes que possam ser usadas em locais de derramamento de óleo como oficinas mecânicas e hidrovias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, B.S ; HESPANHOL, I. ; CONEJO, J. G. L. ; BARROS, M. T. L. ; JÚNIOR, M. S. V. ; PORTO, M. F. A.; NUCCI, N. L. R.; JULIANO, N. M. A. ; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

BRUNAUER, S., DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.; **On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases**. Journal of the American Chemical Society (ACS Publications), p. 1723, 1940.

BRUNAUER, S., EMMET, P. H. & TELLER, E: **J. Am. Chem. Soc.**, 60, p. 309-318, 1938 apud CARDOSO, D. **Introdução à Catálise Heterogênea**. São Carlos gráfica UFSCar, São Paulo, 1987.

CAPPS, R. W., METELLI, G. N., BRADFORD, M. L., Reduce oil and grease content in wastewater, **Hydrocarbon Processing**, pp. 102-110, June 1993.

CAVALCANTE, JOSILENE DE ASSIS. **Análise Experimental da Cinética de Secagem da Alga Marinha *Sargassum sp.*** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

COSTA, C. A.; RIBEIRO, T. H.; KALLFEZ, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Sorption of pollutants by aquatic plant biomasses**. In: INTERNATIONAL BIOHYDROMETALLURGY SYMPOSIUM, IBS-2001, Ouro Preto, MG. Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, Elsevier Science B.V., 2001, v.B., p.p227-235.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, BOHUMIL; MUCCI, ALFONSO. **A Review of The Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae**. Water Research, V. 37, pp.4311-4330, 2000.

DAVIS, T. A., LLANES, F., VOLESKY, B., MUCCI, A., 2003b. **Metal selectivity for *Sargassum spp.* And their alginates in relation to their α -L-guluronic acid content and conformation**. Environ. Sci. Technol. 37 (2), 261-267.

DINIZ, V. G. S., **Desenvolvimento do Processo de Adsorção/Troca Iônica para Tratamento de Efluentes Líquidos com Teores de Chumbo Utilizando Macro-Algas Arribadas**. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. 2001.

DINIZ, V., VOLESKY, B., 2005. **Biosorption of La, Eu and Yb using *Sargassum* biomass.** Water Research V.39 (1), pp. 239-247.

DINIZ, VIVIAN; WEBER, MARTIN E.; VOLESKY, BOHUMIL; NAJA, GHINWA. **Column Biosorption of Lanthanum and Europium by *Sargassum*.** Water Research, V. 42, pp.363-371, 2008.

DUTA, F. P., **Tratamento de Efluente Contendo Cádmio, Zinco, Manganês e Cobre em Biorreatores de Leito Fixo com *Sargassum sp*.** Universidade Federal do Rio de Janeiro – Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Mestrado 01/06/2001.

GOMIDE, REINALDO. **Operações Unitárias – Operações com Sistemas Sólido-Granulares,** Vol. 1º - Editora do Autor, São Paulo, 1983.

HASHIM, M.A., TAN, H.N., CHU, K.H. **Immobilized Marine Algal Biomass for Multiple Cycles of Copper Adsorption and Desorption.** Separation and Purification Technology, Vol. 19, pp. 39-42, 2000.

HAYASHI, ÂNGELA MITSUYO. **Remoção de Cromo Hexavalente Através de Processo de Biossorção em Algas Marinhas.** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2001.

KARTHIKEYAN, S., BALASUBRAMANIAN, R., IYER, C.S.P. **Evaluation of the Marine Algae *Ulva fasciata* and *Sargassum sp* For the Biosorption of Cu(II) from Aqueous Solutions.** Bioresource Technology, Vol. 98, pp. 452-455, 2007.

KHAN, EAKALAK, VIROJNAGUD, WANPEN, RATPUKDI, THUNYALUX. **Use of Biomass Sorbentes for Oil Removal from Gas Station Runoff.** Chemosphere, Vol. 57, pp. 681-689, 2004.

KLEN, M. R. F., **Estudo do Equilíbrio da Biossorção Monocomponente e Multicomponente dos Íons Cobre, Zinco, e Cádmio pela Biomassa Pré-tratada da Alga Marinha *Sargassum Filipendula*.** Universidade Estadual de Maringá – Engenharia Química. Doutorado, 01/02/2006.

KRATOCHVIL, DAVID; VOLESKY, BOHUMIL. **Biosorption of Cu from Ferruginous Wastewater by Algal Biomass.** Water Research, V. 32, nº 9, pp.2760-2768, 1998.

LIMA, M.R., TAFFAREL, A.D., REISSMANN, C.B., CRUZ, A.C.L., DEPINÉ, H. **Avaliação do crescimento e retenção de nutrientes provenientes da eutrofização, em três macrófitas aquáticas.** In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Ribeirão Preto, 2003. Anais. Ribeirão Preto: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. CD-Rom.

LUZ JÚNIOR, G. E. DA, GUIMARÃES NETO, J. M., MOITA NETO, J. M. **Ação Adsorvente da Bauxita sobre Óleo Isolante Novo** – Química Nova, Vol. 28, nº 3, 535-538, 2005.

MANUAL DE ÓLEO PARA TRANSFORMADORES – NYNAS. Endereço eletrônico www.nynas.com

MOREIRA, R. F. P., HUMBERTO, J. J., SOARES, J. L., “**Isotermas de Adsorção de Corantes sobre Carvão Ativado**”. II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis Santa Catarina, pp. 85-91, 2000.

MORENO-GARRIDO, IGNACIO. **Microalgae immobilization: Current Techniques and Uses**. Bioresource Technology, Vol. 99, pp. 3949-3964, 2008.

NG, C.; LOSSO, J.N.; MARSHALL, W.E.; RAO, R.M. **Freundlich adsorption isotherms of agricultural by-product-based powdered activated carbons in geosmin-water system**. Bioresource technology, v. 85, p. 131-135, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G., **Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido**, Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, 120p., Rio de Janeiro, 1995.

RAVEN, PETER H., EVERT, RAY F., EICHHORN, SUSAN E. **Biologia Vegetal**, 7ª edição, Guanabara Koogan, 2007.

RUTHVEN, D. M.; **Principles of Adsorption & Adsorption Process**, New York, John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M., **Adsorption – Theory & Practice**, Fortaleza, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Zeolites as Selective Adsorbents – Synthetic Zeolites are Used Widely as Selective Adsorbents in a Range of Large Scale Separation Processes**. Chemical Engineering Progress, February, 1988, pp. 42-50.

SANTOS E. G., ALSINA, O. L. S., SILVA, F. L. H., “**Estudo da Capacidade de Adsorção de Biomassas para Contaminantes Orgânicos**”. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2003.

SANTOS, ELBA GOMES DOS. **Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Produção do Petróleo, em Coluna de Leito Fixo, Utilizando Biomassas Como Adsorvente.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2005.

SANTOS, ELBA GOMES DOS; ALSINA, ODELSIA L. S. DE; SILVA, FLÁVIO L. H. DA. **Adsorção de Óleos e Graxas por Biomassas em uma Coluna de Leito Fixo.** 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.

SCHEER, A. P., MEIEN, O. F., VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL, F. R., WOLF, M. M. **“A Adsorção de Misturas Líquidas e Seu Tratamento por Métodos Numéricos”.** III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, pp. 332-348, 2002.

SCHMIDT, WOLFREDO. **Materiais Elétricos – Isolantes e Magnéticos, Vol.2,** Editora Edgard Blucher Ltda., 1979.

SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J., **Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas. XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água: Fonte da Vida.**

SILVA, E. A. DA; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO FILHO, L. GUIRARDELLO, R.; **Modeling of Copper (II) Biosorption by Marine Alga *Sargassum sp.* in fixed-bed column.** Process Biochemistry, V. 38, pp. 791-799, 2002.

SILVA, J. F., **Análise Experimental e Simulação do Processo de Bioadsorção de Metais Pesados (Pb, Zn, e Ni) Através de Alga Marinha *Sargassum sp.*** Universidade Estadual de Campinas – Engenharia Química. Doutorado, 01/02/2006.

SILVA, V. L. M. M., GOMES, W. C., ALSINE, O. L. S. **Utilização do Bagaço de Cana-de-açúcar como Biomassa Adsorvente na Adsorção de Poluentes Orgânicos.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, V.2, 1 (2007)27-32. ISSN 1809-8797.

VOLESKY, B.; WEBER, J.; PARK, J. M. **Continuous-flow Metal Biosorption in a Regenerable *Sargassum* Column.** Water Research, V. 37, pp.297-306, 2003.

YANG, J., VOLESKY, B., 1999a. **Biosorption and Recovery of Uranium by Seaweed Biomass.** In: Amils, R., Ballester, A. (Eds.), Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21st Century (Part B): International Biohydrometallurgy Symposium- Proceedings. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 483-492.

APÊNDICE A – ADSORÇÃO DE ÓLEO PELA BIOMASSA

Variáveis de entrada:

X1 – concentração da solução (g óleo / L água)

X2 - rotação do agitador (rpm)

X3 - quantidade de biomassa (g)

Variável de saída:

X4 – quantidade de óleo adsorvida pela biomassa (g óleo ads / g biomassa)

Quantidade de experimentos = $2^k + 3$, onde:

k = número de variáveis de entrada

3 = número de experimentos no ponto central

Tabela A.1: Dados iniciais para a obtenção da adsorção de óleo pela biomassa

| Item | Unid | Experimentos | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | E9 | E10 | E11 | | | | |
| Óleo | g | 20 | 40 | 20 | 40 | 20 | 40 | 20 | 40 | 20 | 40 | 20 | 40 | 30 | 30 | |
| Água | mL | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Conc Ini | g/L | 100 | 200 | 100 | 200 | 100 | 200 | 100 | 200 | 100 | 200 | 100 | 200 | 150 | 150 | 150 |
| Rotação | rpm | 300 | 300 | 500 | 500 | 300 | 300 | 500 | 500 | 300 | 300 | 500 | 300 | 400 | 400 | 400 |
| Biomassa | g | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 | 3 |

Tabela A.2 - Quantidades de óleo e de água recolhidas no funil de decantação

| Item | Unid | Experimentos | | | | | | | | | | |
|------|------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|
| | | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | E9 | E10 | E11 |
| Óleo | g | 17,54 | 36,32 | 15,66 | 36,2 | 13,98 | 35,03 | 15,35 | 29 | 24,32 | 24,33 | 24,76 |
| Água | mL | 185 | 182 | 180 | 182,5 | 170 | 170 | 170 | 165 | 177,5 | 180 | 175 |

Tabela A.3 - Quantidade de óleo adsorvida por unidade de biomassa

| Item | Unid | Experimentos | | | | | | | | | | |
|------------|-------------|--------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 | E8 | E9 | E10 | E11 |
| Perda óleo | g | 2,46 | 3,68 | 4,34 | 3,8 | 6,02 | 4,97 | 4,65 | 11 | 5,68 | 5,67 | 5,24 |
| Perda óleo | % | 12,30 | 9,20 | 21,70 | 9,50 | 30,10 | 12,43 | 23,25 | 27,50 | 18,93 | 18,90 | 17,47 |
| Perda água | mL | 15 | 18 | 20 | 17,5 | 30 | 23 | 30 | 35 | 22,5 | 20 | 25 |
| Perda água | % | 7,50 | 9,00 | 10,00 | 8,75 | 15,00 | 11,50 | 15,00 | 17,50 | 11,25 | 10,00 | 12,50 |
| Conc Final | g/L | 94,81 | 199,56 | 87,00 | 198,36 | 82,24 | 197,91 | 90,29 | 175,76 | 137,01 | 135,17 | 141,49 |
| Var. Conc. | % | 5,19 | 0,22 | 13,00 | 0,82 | 17,76 | 1,05 | 9,71 | 12,12 | 8,66 | 9,89 | 5,68 |
| Óleo ads | g/óleo/gbio | 1,23 | 1,84 | 2,17 | 1,90 | 1,51 | 1,24 | 1,16 | 2,75 | 1,89 | 1,89 | 1,75 |

APÊNDICE B – PERDA DE ÓLEO NAS VIDRARIAS

Variáveis de entrada:

X1 – concentração da solução (g óleo / L água)

X2 – rotação do agitador (rpm)

Variável de saída:

X3 – perda de óleo nas vidrarias (g)

Quantidade de experimentos = $2^k + 3$, onde:

k = número de variáveis de entrada

3 = número de experimentos no ponto central

Apêndice B - Perda de óleo nas vidrarias

Tabela B.1: Dados iniciais para a obtenção da perda de óleo nas vidrarias

| | | Experimentos | | | | | | |
|----------|------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Item | Unid | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
| Óleo | g | 20 | 40 | 20 | 40 | 30 | 30 | 30 |
| Água | mL | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Conc Ini | g/L | 100 | 200 | 100 | 200 | 150 | 150 | 150 |
| Rotação | rpm | 300 | 500 | 300 | 500 | 400 | 400 | 400 |

Tabela B.2: Quantidades de água e óleo no funil de decantação

| | | Experimentos | | | | | | |
|------|------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Item | Unid | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
| Óleo | g | 18,42 | 38,02 | 18,41 | 37,99 | 28,43 | 28,14 | 28,42 |
| Água | mL | 198 | 198 | 198 | 198 | 198 | 198 | 198 |
| Água | % | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

Tabela B.3: Perda de óleo nas vidrarias

| | | Experimentos | | | | | | |
|------------|------|--------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Item | Unid | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
| Perda óleo | g | 1,58 | 1,98 | 1,59 | 2,01 | 1,57 | 1,86 | 1,58 |
| Perda óleo | % | 7,90 | 4,95 | 7,95 | 5,03 | 5,23 | 6,20 | 5,27 |
| Conc Final | g/L | 93,03 | 192,02 | 92,98 | 191,87 | 143,59 | 142,12 | 143,54 |
| Var Conc | % | 6,97 | 3,99 | 7,02 | 4,07 | 4,28 | 5,25 | 4,31 |

APÊNDICE C – CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Tabela C.1 - Valores constantes para os experimentos de cinética de adsorção

| Item | Unidade | Valor |
|--------------------------|---------|---------|
| Volume de água | mL | 200 |
| Rotação do shaker | rpm | 300 |
| Massa específica do óleo | g/mL | 0,86831 |

Tabela C.2 - Valores para a cinética de adsorção 1

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 200 |
| Massa de óleo | g | 40 |
| Quantidade de biomassa | g | 4 |

Tabela C.3 - Material recolhido na proveta - cinética 1

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 190 | 42 |
| 6 | 174 | 40 |
| 10 | 172 | 40 |
| 20 | 170 | 42,5 |
| 30 | 172 | 42 |
| 40 | 166 | 42 |

Tabela C.4 - Resultados da cinética de adsorção 1

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 36,4690 | 3,5310 | 191,942 | 0,8827 |
| 6 | 34,7324 | 5,2676 | 199,611 | 1,3169 |
| 10 | 34,7324 | 5,2676 | 201,933 | 1,3169 |
| 20 | 36,9032 | 3,0968 | 217,078 | 0,7742 |
| 30 | 36,4690 | 3,5310 | 212,029 | 0,8827 |
| 40 | 36,4690 | 3,5310 | 219,693 | 0,8827 |

Tabela C.5 - Valores para a cinética de adsorção 2

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 200 |
| Massa de óleo | g | 40 |
| Quantidade de biomassa | g | 2 |

Tabela C.6 - Material recolhido na proveta - cinética 2

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 185 | 40 |
| 6 | 186 | 40 |
| 10 | 182 | 40 |
| 20 | 182,5 | 46 |
| 30 | 182 | 34 |
| 40 | 182 | 44 |

Tabela C.7 - Resultados da cinética de adsorção 2

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 34,7324 | 5,2676 | 187,743 | 2,6338 |
| 6 | 34,7324 | 5,2676 | 186,733 | 2,6338 |
| 10 | 34,7324 | 5,2676 | 190,837 | 2,6338 |
| 20 | 39,9423 | 0,0577 | 218,862 | 0,0289 |
| 30 | 29,5225 | 10,4775 | 162,212 | 5,2387 |
| 40 | 38,2056 | 1,7944 | 209,921 | 0,8972 |

Tabela C.8 - Valores para a cinética de adsorção 3

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 150 |
| Massa de óleo | g | 30 |
| Quantidade de biomassa | g | 3 |

Tabela C.9 - Material recolhido na proveta - cinética 3

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 180 | 28 |
| 6 | 177 | 29 |
| 10 | 177,5 | 30 |
| 20 | 168 | 34 |
| 30 | 176 | 28 |
| 40 | 172 | 32 |

Tabela C.10 - Resultados da cinética de adsorção 3

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 24,3127 | 5,6873 | 135,070 | 1,8958 |
| 6 | 25,1810 | 4,8190 | 142,265 | 1,6063 |
| 10 | 26,0493 | 3,9507 | 146,757 | 1,3169 |
| 20 | 29,5225 | 0,4775 | 175,729 | 0,1592 |
| 30 | 24,3127 | 5,6873 | 138,140 | 1,8958 |
| 40 | 27,7859 | 2,2141 | 161,546 | 0,7380 |

Tabela C.11 - Valores para a cinética de adsorção 4

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 100 |
| Massa de óleo | g | 20 |
| Quantidade de biomassa | g | 4 |

Tabela C.12 - Material recolhido na proveta - cinética 4

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 172 | 22 |
| 6 | 162 | 18 |
| 10 | 168 | 18 |
| 20 | 172,5 | 15 |
| 30 | 164 | 16 |
| 40 | 170 | 18 |

Tabela C.13 - Resultados da cinética de adsorção 4

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C _f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|----------------------|------------------|
| 2 | 19,1028 | 0,8972 | 111,063 | 0,2243 |
| 6 | 15,6296 | 4,3704 | 96,479 | 1,0926 |
| 10 | 15,6296 | 4,3704 | 93,033 | 1,0926 |
| 20 | 13,0247 | 6,9754 | 75,505 | 1,7438 |
| 30 | 13,8930 | 6,1070 | 84,713 | 1,5268 |
| 40 | 15,6296 | 4,3704 | 91,939 | 1,0926 |

Tabela C.14 - Valores para a cinética de adsorção 5

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 100 |
| Massa de óleo | g | 20 |
| Quantidade de biomassa | g | 2 |

Tabela C.15 - Material recolhido na proveta - cinética 5

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 188 | 17 |
| 6 | 186 | 19 |
| 10 | 188 | 18 |
| 20 | 190 | 17,5 |
| 30 | 192 | 18 |
| 40 | 186 | 19 |

Tabela C.16 - Resultados da cinética de adsorção 5

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C _f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|----------------------|------------------|
| 2 | 14,7613 | 5,2387 | 78,517 | 2,6194 |
| 6 | 16,4979 | 3,5021 | 88,698 | 1,7511 |
| 10 | 15,6296 | 4,3704 | 83,136 | 2,1852 |
| 20 | 15,1954 | 4,8046 | 79,976 | 2,4023 |
| 30 | 15,6296 | 4,3704 | 81,404 | 2,1852 |
| 40 | 16,4979 | 3,5021 | 88,698 | 1,7511 |

Tabela C.17 - Valores para a cinética de adsorção 6

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 200 |
| Massa de óleo | g | 40 |
| Quantidade de biomassa | g | 4 |

Tabela C.18 - Material recolhido na proveta - cinética 6

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 190 | 42 |
| 6 | 174 | 40 |
| 10 | 172 | 40 |
| 20 | 170 | 42,5 |
| 30 | 172 | 42 |
| 40 | 166 | 42 |

Tabela C.19 - Resultados da cinética de adsorção 6

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 36,4690 | 3,5310 | 191,942 | 0,8827 |
| 6 | 34,7324 | 5,2676 | 199,611 | 1,3169 |
| 10 | 34,7324 | 5,2676 | 201,933 | 1,3169 |
| 20 | 36,9032 | 3,0968 | 217,078 | 0,7742 |
| 30 | 36,4690 | 3,5310 | 212,029 | 0,8827 |
| 40 | 36,4690 | 3,5310 | 219,693 | 0,8827 |

Tabela C.20 - Valores para a cinética de adsorção 7

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 200 |
| Massa de óleo | g | 40 |
| Quantidade de biomassa | g | 2 |

Tabela C.21 - Material recolhido na proveta - cinética 7

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 185 | 40 |
| 6 | 186 | 40 |
| 10 | 182 | 40 |
| 20 | 182,5 | 45 |
| 30 | 182 | 34 |
| 40 | 182 | 44 |

Tabela C.22 - Resultados da cinética de adsorção 7

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 34,7324 | 5,2676 | 187,743 | 2,6338 |
| 6 | 34,7324 | 5,2676 | 186,733 | 2,6338 |
| 10 | 34,7324 | 5,2676 | 190,837 | 2,6338 |
| 20 | 39,0740 | 0,9260 | 214,104 | 0,4630 |
| 30 | 29,5225 | 10,4775 | 162,212 | 5,2387 |
| 40 | 38,2056 | 1,7944 | 209,921 | 0,8972 |

Tabela C.23 - Valores para a cinética de adsorção 8

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 150 |
| Massa de óleo | g | 30 |
| Quantidade de biomassa | g | 3 |

Tabela C.24 - Material recolhido na proveta - cinética 8

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 180 | 28 |
| 6 | 177 | 29 |
| 10 | 177,5 | 30 |
| 20 | 168 | 34 |
| 30 | 176 | 28 |
| 40 | 172 | 32 |

Tabela C.25 - Resultados da cinética de adsorção 8

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_t (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 24,3127 | 5,6873 | 135,070 | 1,8958 |
| 6 | 25,1810 | 4,8190 | 142,265 | 1,6063 |
| 10 | 26,0493 | 3,9507 | 146,757 | 1,3169 |
| 20 | 29,5225 | 0,4775 | 175,729 | 0,1592 |
| 30 | 24,3127 | 5,6873 | 138,140 | 1,8958 |
| 40 | 27,7859 | 2,2141 | 161,546 | 0,7380 |

Tabela C.26 - Valores para a cinética de adsorção 9

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 100 |
| Massa de óleo | g | 20 |
| Quantidade de biomassa | g | 4 |

Tabela C.27 - Material recolhido na proveta - cinética 9

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 172 | 22 |
| 6 | 162 | 18 |
| 10 | 168 | 18 |
| 20 | 172,5 | 15 |
| 30 | 164 | 16 |
| 40 | 170 | 18 |

Tabela C.28 - Resultados da cinética de adsorção 9

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_t (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 19,1028 | 0,8972 | 111,063 | 0,2243 |
| 6 | 15,6296 | 4,3704 | 96,479 | 1,0926 |
| 10 | 15,6296 | 4,3704 | 93,033 | 1,0926 |
| 20 | 13,0247 | 6,9754 | 75,505 | 1,7438 |
| 30 | 13,8930 | 6,1070 | 84,713 | 1,5268 |
| 40 | 15,6296 | 4,3704 | 91,939 | 1,0926 |

Tabela C.29 - Valores para a cinética de adsorção 10

| Item | Unidade | Valor |
|------------------------|---------|-------|
| Concentração inicial | g/L | 100 |
| Massa de óleo | g | 20 |
| Quantidade de biomassa | g | 2 |

Tabela C.30 - Material recolhido na proveta - cinética 10

| Tempo(min) | Água(mL) | Óleo(mL) |
|------------|----------|----------|
| 2 | 188 | 17 |
| 6 | 186 | 19 |
| 10 | 188 | 18 |
| 20 | 190 | 17,5 |
| 30 | 192 | 18 |
| 40 | 186 | 19 |

Tabela C.31 - Resultados da cinética de adsorção 10

| Tempo(min) | Óleo(g) | Óleo ads(g) | C_f (g/L) | g óleo ads/g bio |
|------------|---------|-------------|-------------|------------------|
| 2 | 14,7613 | 5,2387 | 78,517 | 2,6194 |
| 6 | 16,4979 | 3,5021 | 88,698 | 1,7511 |
| 10 | 15,6296 | 4,3704 | 83,136 | 2,1852 |
| 20 | 15,1954 | 4,8046 | 79,976 | 2,4023 |
| 30 | 15,6296 | 4,3704 | 81,404 | 2,1852 |
| 40 | 16,4979 | 3,5021 | 88,698 | 1,7511 |

APÊNDICE D - EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO - DADOS DE RUPTURA

Tabela D.1 - Dados de ruptura para o experimento 1 (concentração no reservatório, $C_0 = 10.3\%$;
concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 9.9\%$; altura do leito, $Z = 25$ cm)

$C_{entrada}$ = média dos seis últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar superior da curva de ruptura

| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | $V_{óleo}$ (mL) | $C(t)$ (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
|---------|-------|------------------|-----------------|------------|------------|--------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 47 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 59 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 51 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 52 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 90 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 7 | 120 | 66 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 140 | 63.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 160 | 87.5 | 1 | 1.1 | 0.1 | 0.1 |
| 10 | 180 | 94 | 1.5 | 1.6 | 0.2 | 0.2 |
| 11 | 200 | 65.5 | 1.5 | 2.3 | 0.2 | 0.2 |
| 12 | 220 | 62 | 2 | 3.2 | 0.3 | 0.3 |
| 13 | 240 | 62.5 | 3 | 4.8 | 0.5 | 0.5 |
| 14 | 260 | 62.5 | 5 | 8.0 | 0.8 | 0.8 |
| 15 | 280 | 64 | 6 | 9.4 | 0.9 | 0.9 |
| 16 | 300 | 62 | 6 | 9.7 | 0.9 | 1.0 |
| 17 | 320 | 59 | 5.5 | 9.3 | 0.9 | 0.9 |
| 18 | 340 | 65 | 7 | 10.8 | 1.0 | 1.1 |
| 19 | 360 | 70 | 6.5 | 9.3 | 0.9 | 0.9 |
| 20 | 380 | 60 | 6.5 | 10.8 | 1.0 | 1.1 |
| 21 | 400 | 52 | 5 | 9.6 | 0.9 | 1.0 |

Tabela D.2 - Dados de ruptura para o experimento 2 (concentração no reservatório, $C_0 = 18.7\%$;

concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 18.1\%$; altura do leito, $Z = 25$ cm)

$C_{entrada}$ = média dos seis últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar superior da curva de ruptura

| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | $V_{óleo}$ (mL) | $C(t)$ (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
|---------|-------|------------------|-----------------|------------|------------|--------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 13.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 12.9 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 24.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 23.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 22 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 7 | 120 | 28 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 140 | 26.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 160 | 25.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 10 | 180 | 28.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 11 | 200 | 23.5 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 12 | 220 | 23 | 0 | 4.3 | 0.2 | 0.2 |
| 13 | 240 | 20 | 1 | 7.5 | 0.4 | 0.4 |
| 14 | 260 | 18.5 | 1.5 | 13.5 | 0.7 | 0.7 |
| 15 | 280 | 18.5 | 2.5 | 16.2 | 0.9 | 0.9 |
| 16 | 300 | 18.5 | 3 | 18.9 | 1.0 | 1.0 |
| 17 | 320 | 21.5 | 3.5 | 16.3 | 0.9 | 0.9 |
| 18 | 340 | 22.5 | 3.5 | 17.8 | 1.0 | 1.0 |
| 19 | 360 | 23.5 | 4 | 17.0 | 0.9 | 0.9 |
| 20 | 380 | 25.5 | 4 | 21.6 | 1.2 | 1.2 |
| 21 | 400 | 32 | 5.5 | 17.2 | 0.9 | 1.0 |

Tabela D.3 - Dados de ruptura para o experimento 3 (concentração no reservatório, $C_0 = 10.3\%$;

concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 9.5\%$; altura do leito, $Z = 35$ cm)

$C_{entrada}$ = média dos seis últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar superior da curva de ruptura

(continua)

| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | $V_{óleo}$ (mL) | C(t) (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
|---------|-------|------------------|-----------------|----------|------------|--------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 23 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 23 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 41 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 34 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 40 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 7 | 120 | 38 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 140 | 25 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 160 | 36 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 10 | 180 | 66 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 11 | 200 | 34 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 12 | 220 | 39 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 13 | 240 | 39 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 14 | 260 | 31 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 15 | 280 | 27 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 16 | 300 | 29 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 17 | 320 | 39 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 18 | 340 | 32 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 19 | 360 | 23 | 1 | 4.3 | 0.4 | 0.5 |
| 20 | 380 | 19.5 | 1.5 | 7.7 | 0.7 | 0.8 |
| 21 | 400 | 22 | 2 | 9.1 | 0.9 | 1.0 |
| 22 | 420 | 33 | 3 | 9.1 | 0.9 | 1.0 |
| 23 | 440 | 22 | 2 | 9.1 | 0.9 | 1.0 |

Tabela D.3 – Dados de ruptura para o experimento 3 (concentração no reservatório, $C_0 = 10.3\%$;
 concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 9.5\%$; altura do leito, $Z = 35$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos seis últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar
 superior da curva de ruptura

(conclusão)

| Amostra | t (s) | V _{total} (mL) | V _{óleo} (mL) | C(t) (%) | C(t)/C ₀ | C(t)/C _{entrada} |
|---------|-------|-------------------------|------------------------|----------|---------------------|---------------------------|
| 24 | 460 | 26.5 | 2.5 | 9.4 | 0.9 | 1.0 |
| 25 | 480 | 27 | 2.5 | 9.3 | 0.9 | 1.0 |
| 26 | 500 | 28 | 3 | 10.7 | 1.0 | 1.1 |

Tabela D.4 - Dados de ruptura para o experimento 4 (concentração no reservatório, $C_0 = 18.7\%$;
 concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 31.4\%$; altura do leito, $Z = 35$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos cinco últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no
 patamar superior da curva de ruptura

(continua)

| Amostra | t (s) | V _{total} (mL) | V _{óleo} (mL) | C(t) (%) | C(t)/C ₀ | C(t)/C _{entrada} |
|---------|-------|-------------------------|------------------------|----------|---------------------|---------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 50 | 6 | 12.0 | 0.6 | 0.4 |
| 7 | 120 | 59 | 6 | 10.2 | 0.5 | 0.3 |
| 8 | 140 | 31 | 5 | 16.1 | 0.9 | 0.5 |
| 9 | 160 | 26 | 5 | 15.4 | 0.8 | 0.5 |
| 10 | 180 | 39 | 4 | 17.9 | 1.0 | 0.6 |
| 11 | 200 | 39 | 7 | 23.1 | 1.2 | 0.7 |
| 12 | 220 | 39 | 9 | 34.9 | 1.9 | 1.1 |
| 13 | 240 | 35 | 10 | 28.6 | 1.5 | 0.9 |

Tabela D.4 - Dados de ruptura para o experimento 4 (concentração no reservatório, $C_0 = 18.7\%$;
concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 31.4\%$; altura do leito, $Z = 35$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos cinco últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no
patamar superior da curva de ruptura

| (conclusão) | | | | | | |
|-------------|-------|------------------|-----------------|----------|------------|--------------------|
| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | $V_{óleo}$ (mL) | C(t) (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
| | | 30 | | 30.0 | 1.6 | 1.0 |
| 14 | 260 | | 9 | | | |
| | | 35 | | 34.3 | 1.8 | 1.1 |
| 15 | 280 | | 12 | | | |
| | | 44.5 | | 31.5 | 1.7 | 1.0 |
| 16 | 300 | | 14 | | | |
| | | 32 | | 31.3 | 1.7 | 1.0 |
| 17 | 320 | | 10 | | | |
| | | 50 | | 30.0 | 1.6 | 1.0 |
| 18 | 340 | | 15 | | | |

Tabela D.5 - Dados de ruptura para o experimento 5 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;
concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 14.7\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos quatorze últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no
patamar superior da curva de ruptura

| (continua) | | | | | | |
|------------|-------|------------------|-----------------|----------|------------|--------------------|
| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | $V_{óleo}$ (mL) | C(t) (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 12 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 10 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 26 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 24 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 29 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 7 | 120 | 31 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 140 | 42 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 160 | 36 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 10 | 180 | 30 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 11 | 200 | 40 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 12 | 220 | 39 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 13 | 240 | 39 | 0 | 0 | | |
| | | | | | 0.0 | 0.0 |
| 14 | 260 | 24 | 0 | 0 | | |

Tabela D.5 - Dados de ruptura para o experimento 5 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;

concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 14.7\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)

$C_{entrada}$ = média dos quatorze últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar superior da curva de ruptura

(continua)

| Amostra | t (s) | Vtotal (mL) | Vóleo (mL) | C(t) (%) | C(t)/ C_0 | C(t)/ $C_{entrada}$ |
|---------|-------|-------------|------------|----------|-------------|---------------------|
| 15 | 280 | 37 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 16 | 300 | 25 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 17 | 320 | 25 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 18 | 340 | 23 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 19 | 360 | 24 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 20 | 380 | 25 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 21 | 400 | 21 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 22 | 420 | 20 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 23 | 440 | 23 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 24 | 460 | 21 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 25 | 480 | 14 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 26 | 500 | 16 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 27 | 520 | 13 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 28 | 540 | 13.5 | 2 | 14.8 | 1.0 | 1.0 |
| 29 | 560 | 10 | 1.5 | 15.0 | 1.0 | 1.0 |
| 30 | 580 | 8.5 | 1.5 | 17.6 | 1.2 | 1.2 |
| 31 | 600 | 12 | 2 | 16.7 | 1.1 | 1.1 |
| 32 | 620 | 13 | 1.5 | 11.5 | 0.8 | 0.8 |
| 33 | 640 | 11 | 1 | 9.1 | 0.6 | 0.6 |
| 34 | 660 | 9.5 | 1.5 | 15.8 | 1.1 | 1.1 |
| 35 | 680 | 10.5 | 1.5 | 14.3 | 1.0 | 1.0 |
| 36 | 700 | 13 | 2 | 15.4 | 1.0 | 1.0 |
| 37 | 720 | 12 | 1.5 | 12.5 | 0.9 | 0.9 |

Tabela D.5 - Dados de ruptura para o experimento 5 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;

concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 14.7\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)

$C_{entrada}$ = média dos quatorze últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar superior da curva de ruptura

(conclusão)

| Amostra | t (s) | V _{total} (mL) | V _{óleo} (mL) | C(t) (%) | C(t)/C ₀ | C(t)/C _{entrada} |
|---------|-------|-------------------------|------------------------|----------|---------------------|---------------------------|
| 38 | 740 | 15 | 2.3 | 15.3 | 1.0 | 1.0 |
| 39 | 760 | 13 | 2 | 15.4 | 1.0 | 1.0 |
| 40 | 780 | 11 | 2 | 18.2 | 1.2 | 1.2 |
| 41 | 800 | 13.5 | 2 | 14.8 | 1.0 | 1.0 |

Tabela D.6 - Dados de ruptura para o experimento 6 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;

concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 13.3\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)

$C_{entrada}$ = média dos sete últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar superior da curva de ruptura

(continua)

| Amostra | t (s) | V _{total} (mL) | V _{óleo} (mL) | C(t) (%) | C(t)/C ₀ | C(t)/C _{entrada} |
|---------|-------|-------------------------|------------------------|----------|---------------------|---------------------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 6.5 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 7 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 9.5 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 6 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 12 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 7 | 120 | 12 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 8 | 140 | 10 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 9 | 160 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 10 | 180 | 18.5 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 11 | 200 | 11 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 12 | 220 | 17 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 13 | 240 | 16 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 14 | 260 | 14 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |

Tabela D.6 - Dados de ruptura para o experimento 6 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;
concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 13.3\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos sete últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar
superior da curva de ruptura

(continua)

| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | V_{oleo} (mL) | C(t) (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
|---------|-------|------------------|-----------------|----------|------------|--------------------|
| 15 | 280 | 14 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 16 | 300 | 12 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 17 | 320 | 9 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 18 | 340 | 11 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 19 | 360 | 7 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 20 | 380 | 6.5 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 21 | 400 | 8 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 22 | 420 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 23 | 440 | 29 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 24 | 460 | 19 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 25 | 480 | 13 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 26 | 500 | 14 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 27 | 520 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 28 | 540 | 15.5 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 29 | 560 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 30 | 580 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 31 | 600 | 16 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 32 | 620 | 15.5 | 0.5 | 3.2 | 0.2 | 0.2 |
| 33 | 640 | 14 | 0.5 | 3.6 | 0.2 | 0.3 |
| 34 | 660 | 20.5 | 1.5 | 7.3 | 0.5 | 0.5 |
| 35 | 680 | 19 | 2 | 10.5 | 0.7 | 0.8 |
| 36 | 700 | 23 | 3.5 | 15.2 | 1.0 | 1.1 |
| 37 | 720 | 18 | 2.5 | 13.9 | 0.9 | 1.0 |

Tabela D.6 - Dados de ruptura para o experimento 6 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;
 concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 13.3\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos sete últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar
 superior da curva de ruptura

| (conclusão) | | | | | | |
|-------------|-------|------------------|-----------------|----------|------------|--------------------|
| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | V_{oleo} (mL) | C(t) (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
| 38 | 740 | 19 | 2.5 | 13.2 | 0.9 | 1.0 |
| 39 | 760 | 20 | 2.5 | 12.5 | 0.9 | 0.9 |
| 40 | 780 | 18 | 2 | 11.1 | 0.8 | 0.8 |
| 41 | 800 | 18 | 2.5 | 13.9 | 0.9 | 1.0 |
| 42 | 820 | 19 | 2.5 | 13.2 | 0.9 | 1.0 |

Tabela D.7 - Dados de ruptura para o experimento 7 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;
 concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 27.2\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos treze últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no
 patamar superior da curva de ruptura

| (continua) | | | | | | |
|------------|-------|------------------|-----------------|----------|------------|--------------------|
| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | V_{oleo} (mL) | C(t) (%) | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2 | 20 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 40 | 23 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 4 | 60 | 20 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 5 | 80 | 15 | 0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 6 | 100 | 15 | 3.5 | 23.3 | 1.6 | 0.9 |
| 7 | 120 | 23 | 6 | 26.1 | 1.8 | 1.0 |
| 8 | 140 | 30 | 8 | 26.7 | 1.8 | 1.0 |
| 9 | 160 | 27 | 7 | 25.9 | 1.8 | 1.0 |
| 10 | 180 | 26 | 7 | 26.9 | 1.8 | 1.0 |
| 11 | 200 | 34 | 9 | 26.5 | 1.8 | 1.0 |
| 12 | 220 | 25 | 8 | 32.0 | 2.2 | 1.2 |
| 13 | 240 | 37 | 10 | 27.0 | 1.8 | 1.0 |
| 14 | 260 | 28 | 8 | 28.6 | 1.9 | 1.1 |

Tabela D.6 - Dados de ruptura para o experimento 6 (concentração no reservatório, $C_0 = 14.7\%$;
 concentração à entrada da coluna, $C_{entrada} = 13.3\%$; altura do leito, $Z = 30$ cm)
 $C_{entrada}$ = média dos sete últimos valores de $C(t)$, concentração de saída, situados no patamar
 superior da curva de ruptura

| Amostra | t (s) | V_{total} (mL) | V_{oleo} (mL) | C(t) (%) | (conclusão) | |
|---------|-------|------------------|-----------------|----------|-------------|--------------------|
| | | | | | $C(t)/C_0$ | $C(t)/C_{entrada}$ |
| 15 | 280 | 28 | 8 | 28.6 | 1.9 | 1.1 |
| 16 | 300 | 32 | 9 | 28.1 | 1.9 | 1.0 |
| 17 | 320 | 23 | 6 | 26.1 | 1.8 | 1.0 |
| 18 | 340 | 30 | 8 | 26.7 | 1.8 | 1.0 |
| 19 | 360 | 37 | 9 | 24.3 | 1.7 | 0.9 |