



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS**

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS
PROVENIENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DO PETRÓLEO, EM
COLUNA DE LEITO FIXO, UTILIZANDO BIOMASSAS COMO
ADSORVENTE**

ELBA GOMES DOS SANTOS

CAMPINA GRANDE

MAIO DE 2005



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

S237e Santos, Elba Gomes dos
2005 Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de produção de petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente / Elba Gomes dos Santos. — Campina Grande, 2005.
260f : il.

Inclui bibliografia.

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

Orientadores: Odelsia L. Sánchez de Alsina e Flávio Luiz Honorato da Silva.

1— Adsorção 2— Biomassa 3— Petróleo 4— Adsorvente I— Título

CDU 665.662.2

Estudo da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da
água de produção do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando
biomassas como adsorvente

Elba Gomes dos Santos

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Operações e Processos.

Prof^a. Dr^a. Odelsia L. Sánchez de Alsina
Orientador

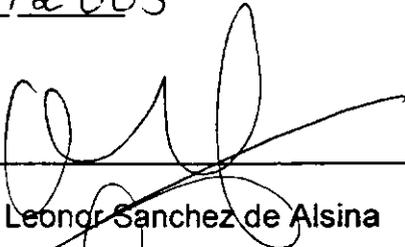
Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva
Orientador

CAMPINA GRANDE

MAIO DE 2005

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ELBA GOMES DOS SANTOS**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

Tese Aprovada em 16/06/2005



Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina
Orientadora



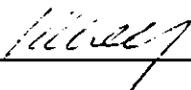
Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva
Orientador



Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto
Examinador



Dr. Everaldo Silvino dos Santos
Examinador



Dra. Maria Wilma N. C. Carvalho
Examinadora



Dra. Josilene de Assis Cavalcante
Examinadora

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Maria das Graças Gomes, que partindo cedo ao encontro do Pai, deixou-me seu belo exemplo de amor, coragem e resignação antes às adversidades da vida.

Ao meu pai, Antônio Gomes dos Santos, pelo apoio, encorajamento e compreensão, proporcionando-me todos os meios, para que chegasse a este momento feliz da minha existência.

Ao meu irmão, Alexandre, que sempre ao meu lado, nas horas mais difíceis, soube dar-me apoio, compreensão e amizade.

Ao meu esposo Saulo Leal, que durante os freqüentes momentos de estresse, soube compreender-me e ajudar-me a superar todas as dificuldades encontradas no caminho.

À minha filhinha, Maria Cecília, que, nascendo justamente neste período, na sua inocência, simplicidade e pureza, deu-me sempre coragem e força para nunca desanimar.

AGRADECIMENTOS

Aos meus sempre atenciosos orientadores: Profa. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva, que através de seus ensinamentos, conselhos e orientações, levaram-me à conclusão desta Tese, minha sincera gratidão e profundo reconhecimento.

À Prof. Dra. Maria Wilma Nunes C. Carvalho, Coordenadora do Programa de Recursos Humanos – PRH- 25, agradeço pelas providências administrativas oportunas tomadas sempre com eficiência e rapidez.

A todos que fazem parte do Programa de Recursos Humanos PRH-25 (professores, pesquisador visitante, alunos e corpo técnico), pelo apoio prestado durante este longo percurso.

À Agência Nacional do Petróleo (ANP), à FINEP e ao MCT, pelo indispensável e valioso suporte financeiro.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química, da UFCG, pelos serviços e ajuda prestados, no decorrer das minhas pesquisas.

Às minhas eternas amigas, Wilma e Joelma, pela amizade sincera sempre presente durante este trabalho.

Ao Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco, agradecimentos especiais pela franquia de seu Laboratório, para o desenvolvimento de algumas pesquisas para este trabalho.

A Empresa FELINTO LTDA, por colocar à minha disposição, equipamentos para algumas análises experimentais.

A todos, enfim, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Ao bom Deus, que concedendo-me o dom da vida e da saúde, colocou todas estas pessoas em minha vida e me deu forças para vencer todas as dificuldades encontradas.

O grande segredo é saber quando e qual porta deve ser aberta. A vida não é rigorosa, ela propicia erros e acertos. Os erros podem ser transformados em acertos quando com eles se aprende. Não existe a segurança do acerto eterno. A vida é generosa, a cada sala que se vive, descobrem-se tantas outras portas. E a vida enriquece a quem se arrisca a abrir novas portas.

İçami Tiba

RESUMO

Durante os processos de exploração e produção de petróleo, uma grande quantidade de água é produzida juntamente com o óleo e o gás natural. Este efluente necessita de um tratamento adequado antes do seu descarte no meio ambiente ou reutilização, devido à grande quantidade de hidrocarbonetos presentes. Na indústria do petróleo, o processo de separação por adsorção tem despertado a atenção de técnicos e pesquisadores devido à alta eficiência para o tratamento de efluentes, além de apresentar inúmeras vantagens quando comparada com os métodos de tratamento convencionais. Dentre os materiais adsorventes utilizados, as biomassas têm mostrado grande importância devido ao seu baixo custo e facilidade de aquisição. Experimentos da cinética e do equilíbrio de adsorção utilizando as biomassas sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, em um efluente sintético, mostraram que o mesocarpo do coco e o bagaço de cana de açúcar foram as mais adequadas para serem utilizadas em uma coluna de leito fixo, apresentando valores próximos a 13,0 mL de gasolina por cada g de biomassa utilizada. Experimentos em uma coluna de leito fixo utilizando mesocarpo do coco e bagaço de cana, juntamente com um efluente sintético de hidrocarbonetos mostraram que o sistema experimental foi capaz de adsorver todo o contaminante orgânico. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com o modelo matemático de Thomas. Experimentos com um efluente real obtido do pólo industrial de Guamaré, no Rio Grande do Norte, com 100 e 50 ppm de óleos e graxas foram realizados. As concentrações de saída do efluente obtidas no topo da coluna foram analisadas por espectrofotometria. As curvas de ruptura obtidas demonstraram a viabilidade de se utilizar as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana para o tratamento de efluentes contaminados com petróleo, revelando que com as condições operacionais apropriadas foi possível eliminar todo o contaminante orgânico, bem como alguns metais pesados presentes no efluente.

ABSTRACT

In the petroleum exploration and processes, a great amount of water is produced together with the oil and natural gas. This wastewater needs an appropriate treatment before discarded or reused, due to the great amount of organic pollutant content. In the petroleum industry, adsorption has get attention, because its efficiency in the treatment of effluents. Adsorption has been proposed because its advantages compared with other conventional purification process. Among the adsorbent materials, the biomass has great importance due to its low cost, availability, and easy disposal. Kinetics and equilibrium experiments used the biomass: corn cob, wooden, coconut mesocarp and sugar cane bagasse in their natural form, showed that coconut mesocarp and sugar cane bagasse had been adjusted to be used in fixed bed column showed values of 13 *mL/g* de gasoline for biomass, Fixed bed experiments were made of adsorption of organic pollutants, using coconut mesocarp and sugar cane bagasse in synthetic showed that the experimental system adsorbed completely the organic contaminant. The obtained results adjusted well wit Thomas mode. A real effluent obtained in the oilfield Guamaré, in the Rio Grande do Norte state of Brazil, was used in this work. Water with 100 and 50 ppm oil was treaded in a fixed bed column. Effluent concentration at the top of the fixed bed was analyzed by spectrophotometry. Breakthrough curves obtained from the experimental concentration were used to estimate adsorption parameters: adsorption capacity and mass transfer coefficient. The results obtained show that biomass is viable as adsorbent for organic pollutant and, once the appropriate hydrocarbons/biomass ratio is considered, it is possible to eliminate almost all contaminants in the wastewater and some heavy metals.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – Introdução, Justificativa e Objetivos do Trabalho.....	01
1.0. Introdução.....	02
1.1. Justificativa.....	04
1.2. Objetivos do Trabalho.....	05
1.2.1. Objetivo Geral.....	05
1.2.2. Objetivos Específicos.....	06
1.3. Organização do trabalho.....	07
CAPÍTULO II – Petróleo.....	10
2.0. Introdução.....	11
2.1. Composição do Petróleo.....	11
2.2. Reservatório de Petróleo.....	13
2.3. Fluidos produzidos.....	16
2.3.1. Produção de óleo.....	17
2.3.2. Produção de gás.....	17

2.3.3. Produção de água.....	18
2.3.3.1. Composição da água de produção.....	20
2.3.3.2. Impactos ambientais da água de produção.....	22
2.3.3.3. Métodos de tratamento da água de produção.....	24
CAPÍTULO III – Fundamentos da Adsorção.....	27
3.0. Introdução.....	28
3.1. Aplicações da adsorção.....	29
3.2. Propriedades de equilíbrio.....	30
3.3. Modelos para isotermas de adsorção.....	31
3.3.1. Isoterma de Freundlich.....	31
3.3.2. Isoterma de Langmuir.....	32
3.3.3. Isotermas de B.E.T.....	33
3.3.4. Isotermas para mistura de dois ou mais componentes.....	35
3.4. Resistência à transferência de massa.....	36
CAPÍTULO IV – Adsorção em leito fixo.....	40
4.0. Introdução.....	41
4.1. Funcionamento do leito fixo.....	42

4.2. Adsorção em Leito Fixo.....	44
4.2.1. Sistema com um único componente.....	44
4.2.2. Sistemas com dois ou mais componentes.....	45
4.3. Modelos matemáticos para leito fixo.....	47
4.4. Classificação dos sistemas de transição.....	49
4.4.1. Sistemas de transição simples.....	49
4.4.1.1. Modelos para sistemas de transição simples.....	51
4.4.2. Sistemas de transição múltipla.....	54
CAPÍTULO V – Adsorventes.....	57
5.0. Introdução.....	58
5.1. Adsorventes.....	58
5.2. Aplicações da biotecnologia.....	60
5.3. Biomassas.....	61
5.3.1. Adsorção de metais pesados.....	63
5.4. Adsorventes pesquisados.....	65
5.4.1. Sabugo de milho.....	65
5.4.2. Serragem de madeira.....	66

5.4.3. Mesocarpo do coco.....	67
5.4.4. Bagaço de cana de açúcar.....	69
CAPÍTULO VI– Materiais e métodos.....	72
6.0. Introdução.....	73
6.1. Tratamento dos adsorventes.....	73
6.1.1. Adsorventes sem pré-tratamento.....	75
6.1.2. Adsorventes com pré-tratamento ácido.....	75
6.2. Adsorventes utilizados.....	76
6.2.1. Sabugo de milho.....	76
6.2.2. Serragem de madeira.....	77
6.2.3. Mesocarpo do coco.....	78
6.2.4. Bagaço de cana.....	79
6.3. Efluentes utilizados.....	80
6.3.1. Gasolina comercial dispersa em água.....	80
6.3.2. Efluente sintético.....	81
6.3.3. Efluentes de campos de petróleo.....	82
6.3.3.1. Pólo Industrial de Guamaré.....	82

6.4. Equipamentos utilizados.....	84
6.4.1. Reator agitado.....	84
6.4.2. Coluna de leito fixo.....	86
6.4.3. Capela para exaustão de gases.....	87
6.4.4. Cromatógrafo.....	88
6.4.5. Espectrofotômetro.....	89
6.4.6. Espectroscopia de absorção atômica.....	90
CAPÍTULO VII– Testes preliminares para a seleção das biomassas.....	91
7.0. Introdução.....	92
7.1. Metodologia.....	92
7.1.1. Equipamento experimental utilizado.....	92
7.1.2. Procedimento experimental.....	93
7.2. Obtenção da curvas cinéticas.....	94
7.3. Obtenção das isothermas de adsorção.....	101
7.4. Obtenção das superfícies de resposta.....	105
7.5. Efeito do pré-tratamento ácido.....	112
7.6. Adsorvente mais indicado.....	115

7.7. Conclusão.....	119
CAPÍTULO VIII – Dinâmica de adsorção de contaminantes em coluna de leito	
fixo.....	120
8.0. Introdução.....	121
8.1. Metodologia.....	121
8.1.1. Equipamento experimental utilizado.....	122
8.1.2. Procedimento experimental.....	122
8.2. Planejamento fatorial experimental.....	124
8.3 Resultados.....	126
8.3.1. Reprodutibilidade dos dados experimentais.....	126
8.3.2. Modelagem dos dados experimentais.....	128
8.3.3. Influência da concentração de entrada sobre as curvas de ruptura.....	133
8.3.4. Influência da vazão de operação sobre as curvas de ruptura.....	135
8.3.5. Influência da altura do leito fixo sobre as curvas de ruptura.....	137
8.4. Conclusão.....	138
CAPÍTULO IX – Otimização dos dados experimentais em leito fixo.....	
9.0. Introdução.....	140
9.1. Planejamento experimental.....	140

9.2. Otimização dos dados experimentais.....	153
9.3. Tempo de funcionamento do leito fixo.....	156
9.4. Conclusão.....	157
CAPÍTULO X – Testes em coluna de leito fixo com hidrocarbonetos.....	160
10.0. Introdução.....	161
10.1. Metodologia.....	161
10.1.1. Curvas de equilíbrio.....	161
10.1.2. Coluna de leito fixo.....	163
10.2. Resultados.....	166
10.2.1. Obtenção das isotermas de adsorção.....	166
10.2.2. Modelagem dos dados experimentais.....	169
10.2.3. Obtenção de curvas de ruptura.....	172
10.2.4. Tempo de funcionamento do leito fixo.....	178
10.3. Conclusão.....	183
CAPÍTULO XI – Testes em coluna de leito fixo com efluente de campo.....	184
11.0. Introdução.....	185
11.1. Metodologia.....	185

11.2. Resultados.....	187
11.2.1. Adsorção de óleos e graxas.....	187
11.2.1.1 Mesocarpo do coco.....	187
11.2.1.2. Bagaço de cana.....	188
11.2.2. Tempo de funcionamento do leito fixo – adsorção de óleos e graxas	189
11.2.3. Adsorção de metais pesados.....	193
11.2.3.1. Mesocarpo do coco.....	193
11.2.3.2. Bagaço de cana.....	196
11.2.4. Tempo de funcionamento do leito fixo – metais pesados.....	198
11.2.4.1. Chumbo.....	198
11.2.4.2. Níquel.....	200
11.2.4.3. Cádmio.....	200
11.3. Conclusão.....	204
CAPÍTULO XII – Conclusões e Sugestões.....	205
12.0. Conclusão.....	206
12.1. Sugestões para trabalhos futuros.....	207
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	208

ANEXO A – Planejamento Experimental e Otimização de Processos.....	223
ANEXO B – Testes Preliminares para Seleção das Biomassas – Resultados Cinéticos.....	228
ANEXO C – Testes Preliminares para Seleção das Biomassas – Isotermas de Adsorção.....	235
ANEXO D - Testes Preliminares para Seleção das Biomassas – Superfície de Resposta.....	238
ANEXO E – Experimentos em Leito Fixo com Gasolina.....	243
ANEXO F – Otimização dos Resultados Experimentais em Leito Fixo.....	248
ANEXO G – Experimentos em Leito Fixo com Hidrocarbonetos.....	253
ANEXO H – Experimentos em Leito Fixo com Efluente de Campo de Petróleo	258

Lista de Tabelas

Tabela 1	Classificação das principais classes de hidrocarbonetos.....	12
Tabela 2	Concentração de hidrocarbonetos na água de produção em campos de óleo e gás.....	21
Tabela 3	Concentração de metais presentes na água de produção no mar.....	22
Tabela 4	Modelo de Thomas (RUTHVEN, 1984).....	52
Tabela 5	Características físicas e químicas do sabugo de milho.....	76
Tabela 6	Características físicas e químicas da serragem de madeira...	77
Tabela 7	Características físicas e químicas do mesocarpo do coco.....	78
Tabela 8	Características físicas e químicas do bagaço de cana.....	79
Tabela 9	Condições de operação para determinação da capacidade de adsorção das biomassas.....	95
Tabela 10	Valores dos parâmetros cinéticos obtidos pela Equação de Michaelis – Menten.....	99
Tabela 11	Quantidade de biomassa utilizada nas isotermas de adsorção sem e com pré-tratamento ácido.....	101
Tabela 12	Valores dos parâmetros de equilíbrio.....	104
Tabela 13	Valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 para dispersões aquosas de gasolina para as biomassas estudadas.....	106
Tabela 14	Matriz de Planejamento Experimental Fatorial do tipo $2^3 + 3$ experimentos no ponto central.....	107
Tabela 15	Análise de variância (ANOVA) para as biomassas “in natura” e	

	com pré-tratamento ácido.....	108
Tabela 16	Valores dos coeficientes das equações empíricas para cada biomassa estudada.....	110
Tabela 17	Valores dos coeficientes das equações empíricas para cada biomassa estudada. Efeito do tratamento ácido.....	113
Tabela 18	Valores dos coeficientes da equação empírica para cada biomassa sem pré-tratamento ácido.....	117
Tabela 19	Valores dos coeficientes das equações empíricas para as biomassas com pré-tratamento ácido.....	117
Tabela 20	Valores reais e os níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial experimental 2^3 mais configuração estrela.....	125
Tabela 21	Matriz planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 + configuração estrela.....	126
Tabela 22	Parâmetros utilizados para a modelagem dos dados experimentais utilizando o mesocarpo do coco.....	130
Tabela 23	Parâmetros utilizados para a modelagem dos dados experimentais utilizando o bagaço de cana.....	131
Tabela 24	Análise de variância (ANOVA) para o mesocarpo do coco com 95% de confiança.....	141
Tabela 25	Análise de variância (ANOVA) para o bagaço de cana com 95% de confiança.....	142
Tabela 26	Variáveis do planejamento fatorial mais configuração estrela na dinâmica de adsorção para o mesocarpo do coco.....	143
Tabela 27	Variáveis do planejamento fatorial mais configuração estrela	

	na dinâmica de adsorção para o bagaço de cana.....	144
Tabela 28	Condições mais favoráveis de operação para o mesocarpo do coco.....	154
Tabela 29	Condições menos favoráveis de operação para o mesocarpo do coco.....	154
Tabela 30	Condições mais favoráveis de operação para o bagaço de cana.	155
Tabela 31	Condições menos favoráveis de operação para o bagaço de cana.....	155
Tabela 32	Valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 mais configuração estrela.....	164
Tabela 33	Valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 mais configuração estrela.....	165
Tabela 34	Valores dos parâmetros de equilíbrio calculados pelo modelo de Langumir.....	168
Tabela 35	Parâmetros utilizados para a modelagem dos hidrocarbonetos individuais em leito fixo para o mesocarpo do coco.....	169
Tabela 36	Parâmetros utilizados para a modelagem dos hidrocarbonetos individuais em leito fixo para o mesocarpo do coco.....	170
Tabela 37	Parâmetros utilizados para a modelagem multicomponente.....	171
Tabela 38	Concentração de entrada dos íons metais presentes nos dois efluentes do Pólo Industrial de Guamaré.....	193

Lista de Figuras

Figura 1	Reservatório de óleo.....	14
Figura 2	Reservatório de gás.....	14
Figura 3	Reservatório com capa de gás.....	15
Figura 4	Fluidos produzidos no reservatório e na superfície.....	16
Figura 5	Água associada com óleo e materiais sólidos, dentro do reservatório de petróleo.....	19
Figura 6	Classificação das isotermas de BET.....	34
Figura 7	Diagrama esquemático do pellet para adsorventes, mostrando os três tipos de resistências principais à transferência de massa.....	36
Figura 8	Funcionamento de um leito fixo: Curva de Ruptura.....	43
Figura 9	Curva de breakthrough para um sistema multicomponente.....	45
Figura 10	Elemento de leito fixo, (RUTHVEN 1984).....	47
Figura 11	(a) Isotermas de equilíbrio e (b) Diagrama de equilíbrio mostrando as diferenças entre sistemas favorável, não favorável e linear (RUTHVEN, 1984).....	49
Figura 12	Partes do coco.....	68
Figura 13	Processo para aquisição e tratamento das biomassas.....	74
Figura 14	Equipamento experimental I: Reator agitado.....	85
Figura 15	Equipamento experimental II: Coluna de Leito Fixo.....	86
Figura 16	Fluxograma para a obtenção da capacidade de adsorção de cada biomassa.....	93
Figura 17	Cinética de adsorção da gasolina em sabugo de milho para uma rotação de 400rpm (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.....	96
Figura 18	Cinética de adsorção da adsorção da gasolina em serragem de madeira para uma rotação de 400rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.....	96
Figura 19	Cinética de adsorção da gasolina em mesocarpo do coco para uma rotação de 800rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.....	97

Figura 20	Cinética de adsorção da gasolina em bagaço de cana para uma rotação de 800rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.....	97
Figura 21	Isotermas de adsorção a 25°C da gasolina nas biomassas sem e com pré-tratamento. (a) sabugo de milho, (b) serragem de madeira, (c) mesocarpo do coco e (d) bagaço de cana.....	102
Figura 22	Valores de capacidade de adsorção para cada biomassa com e sem pré-tratamento ácido.....	111
Figura 23	Comparação entre os valores de capacidade de adsorção para cada biomassa com e sem pré-tratamento ácido.....	114
Figura 24	Biomassas sem pré-tratamento ácido.....	118
Figura 25	Biomassas com pré-tratamento.....	118
Figura 26	Fluxograma para a realização dos experimentos em coluna de leito fixo,.....	123
Figura 27	Reprodutibilidade dos dados experimentais para uma concentração inicial de gasolina, $C_0 = 15,0 \%$, uma vazão de operação, $Q = 7,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo, $H = 15,0 \text{ cm}$. (a) mesocarpo do coco e (b) bagaço de cana.....	127
Figura 28	Modelagem dos dados experimentais para uma vazão de operação de $7,2 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura do leito fixo de $15,0 \text{ cm}$. (a) mesocarpo do coco, (b) bagaço de cana.....	133
Figura 29	Modelagem dos dados experimentais para uma concentração de entrada de efluente sintético de $15,0 \%$ e uma altura do leito fixo de $15,0 \text{ cm}$. (a) mesocarpo do coco, (b) bagaço de cana.....	135
Figura 30	Modelagem dos dados experimentais para uma concentração de entrada de efluente sintético de $15,0 \%$ e uma vazão de operação de $7,2 \text{ cm}^3/\text{s}$. (a) mesocarpo do coco, (b) bagaço de cana.....	137
Figura 31	Influência da concentração de entrada de gasolina e da vazão de operação sobre a concentração média de efluente final, para o mesocarpo do coco, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.....	147

Figura 32	Influência da concentração de entrada de gasolina e da vazão de operação sobre a concentração média de efluente final, para o bagaço de cana, nos diversos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.....	148
Figura 33	Influência da concentração de entrada de gasolina e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o mesocarpo do coco, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.....	149
Figura 34	Influência da concentração de entrada de gasolina e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o bagaço de cana, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.....	150
Figura 35	Influência da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o mesocarpo do coco, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.....	151
Figura 36	Influência da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o bagaço de cana, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.....	152
Figura 37	Concentração média de saída de gasolina em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana.....	157
Figura 38	Fluxograma para a obtenção da capacidade de adsorção dos hidrocarbonetos nas biomassas estudadas.....	162
Figura 39	Fluxograma para a realização dos experimentos com hidrocarbonetos, em coluna de leito fixo, com as biomassas selecionadas.....	165

Figura 40	Isotermas de adsorção realizadas a 25°C para a adsorção dos hidrocarbonetos: (a) pentano, (b) hexano, (c) heptano e (d) octano.....	167
Figura 41	Curvas de ruptura para os hidrocarbonetos. (a) pentano, (b) hexano, (c) heptano e (d) octano.....	175
Figura 42	Experimentos com mesocarpo do coco e bagaço de cana para os hidrocarbonetos totais e o modelo de Thomas com considerações de sistema multicomponente.....	176
Figura 43	Concentração média do pentano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.....	179
Figura 44	Concentração média do hexano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.....	179
Figura 45	Concentração média do heptano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.....	180
Figura 46	Concentração média do octano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.....	180
Figura 47.	Concentração média dos hidrocarbonetos totais para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.....	181
Figura 48	Fluxograma para a realização dos experimentos com o efluente de campo, em coluna de leito fixo, com as biomassas selecionadas.....	186
Figura 49	Curva de ruptura para o mesocarpo do coco para uma vazão de operação de 2,5 cm ³ /s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.....	187
Figura 50	Curva de ruptura para o bagaço de cana para uma vazão de operação de 2,5 cm ³ /s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.....	189
Figura 51	Concentração média de óleos e graxas em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.....	190

Figura 52	Concentração média de óleos e graxas em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.....	190
Figura 53	Curva de ruptura para o mesocarpo do coco com uma concentração de entrada de 100 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de 2,5 cm ³ /s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.....	195
Figura 54	Curva de ruptura para o mesocarpo do coco com uma concentração de entrada de 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de 2,5 cm ³ /s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.....	195
Figura 55	Curva de ruptura para o bagaço de cana com uma concentração de entrada de 100 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de 2,5 cm ³ /s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.....	197
Figura 56	Curva de ruptura para o bagaço de cana com uma concentração de entrada de 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de 2,5 cm ³ /s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.....	197
Figura 57	Concentração média do metal chumbo em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana "in natura", utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.....	199
Figura 58	Concentração média do metal chumbo em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana "in natura", utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.....	199
Figura 59	Concentração média do metal níquel em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana "in natura", utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.....	201
Figura 60	Concentração média do metal níquel em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana "in natura", utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.....	201
Figura 61	Concentração média do metal cádmio em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana "in natura", utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.....	203
Figura 62	Concentração média do metal cádmio em função do tempo de	

funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana
“in natura”, utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas..... 203

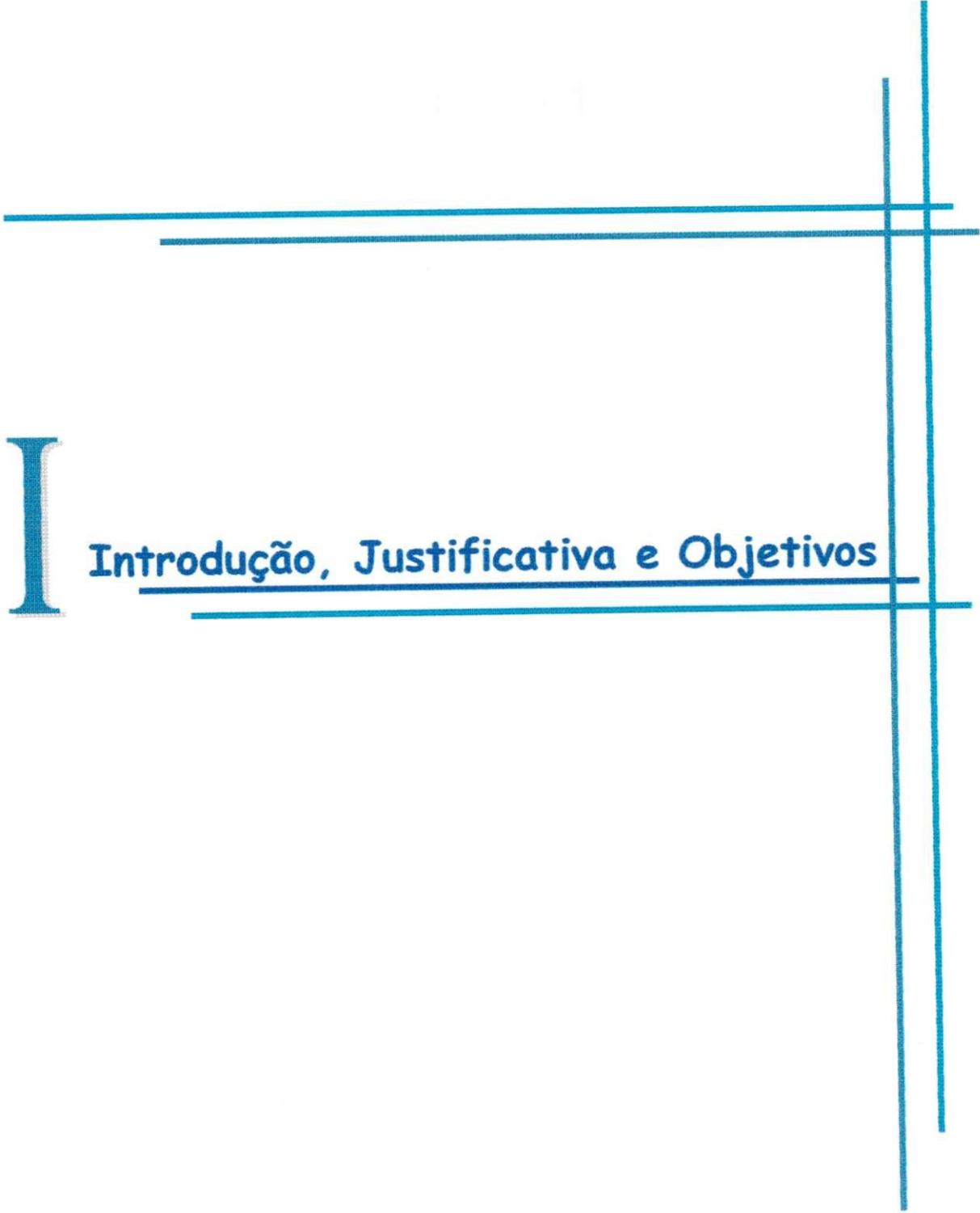
Simbologia

A	Área sobre a curva de ruptura.
A₁ e A₂	Áreas sobre as curvas de ruptura.
b	Constante de Langmuir.
b_A, b_B	Constantes de Langmuir para os componentes A e B.
c₀ e C₀	Concentração inicial do soluto na solução
c_i e c_j	Concentração inicial dos componentes i e j.
c e C	Concentração do soluto no fluido.
C_A, C_B	Concentração dos adsorbato A e B.
D_{ab}	Coefficiente de difusão.
D_p	Diâmetro da partícula equivalente a uma esfera.
D_c	Difusividade do cristalito.
D_L	Coefficiente de dispersão axial
k	Constante da equação de Freundlich.
k	Coefficiente efetivo de transferência de massa.
k_f	Coefficiente efetivo de transferência de massa.
K	Coefficiente global de transferência de massa.
K	Parâmetro da equação de Michaelis – Menten.
L	Comprimento do leito
n	Parâmetro da equação de Freundlich.
P	Pressão de vapor do soluto.
P_s	Pressão de saturação
q₀	Concentração do soluto na fase sólida por unidade de massa de sólido, g/100g em t < 0.

q_A, q_B	Massa dos componentes A e B na fase sólida por unidade de massa de sólido, g/100g,
q_i, q_j	Massa dos componentes A e B na fase sólida por unidade de massa de sólido, g/100g,
q	Capacidade de adsorção.
q_s	Capacidade máxima de adsorção.
R_p	Raio da partícula.
Re	Número de Reynolds.
r_c	Raio do cristalito.
Sc	Número de Schmidt.
Sh	Número de Sherwood.
t	Tempo,
v	Velocidade do fluído,
z	Altura do leito adsorvente.

Letras gregas

β	Fator de separação.
ε	Porosidade.
ε_p	Porosidade da partícula.
$\tau, \mathbf{e} \xi$	Variáveis adimensionais.



I

Introdução, Justificativa e Objetivos

1.0. Introdução

A água é um dos recursos naturais mais intensamente utilizados. É fundamental para a existência e a manutenção da vida e, para isso, deve estar presente no ambiente em quantidade e qualidade adequadas.

O homem tem usado a água não só para suprir suas necessidades metabólicas, mas também para outros fins, como o abastecimento industrial, a irrigação, a geração de energia, a navegação, a diluição de despejos e a exploração e a produção de petróleo (BRAGA et al., 2002).

Atualmente, existe em todo o mundo uma grande preocupação com a água, não só por causa da sua escassez, em algumas regiões, mas também por causa de processos constantes de poluição, principalmente em países ditos desenvolvidos. Por isso algumas organizações não governamentais e alguns países têm procurado alertar as populações do planeta para os prejuízos causados pela poluição das águas, dos rios e fontes naturais, como também dos lençóis aquáticos subterrâneos. No Brasil, as empresas petrolíferas preocupam-se bastante com a poluição das águas. Isto porque seu principal produto, o petróleo, pode facilmente poluir rios e mares, através de vazamentos inesperados e até mesmo, no próprio processo de produção, devido a possíveis falhas técnicas.

Os produtos orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo são bastante prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, pois causam sérios problemas de poluição à vida aquática, em rios e lagos. Mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos são difíceis de serem removidos, pois são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis; diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo assim a transferência de oxigênio da atmosfera para a água, além de apresentarem problemas estéticos, produzindo a rejeição do efluente (MOREIRA et al., 2000).

Por isso, vários processos de separação já são empregados pelas indústrias de produção de petróleo, com a finalidade de melhorar a qualidade dos efluentes contaminados e gerados por produtos orgânicos. Dentre os processos de separação utilizados, a adsorção tem despertado bastante o interesse de pesquisadores e técnicos, por ser um processo eficaz, para o tratamento de efluentes orgânicos.

Vários materiais adsorventes têm sido utilizados para a adsorção de contaminantes orgânicos, provenientes do petróleo. O carvão ativo tem sido um dos mais empregados, principalmente por apresentar uma grande capacidade de adsorção. Possui, contudo, um elevado custo industrial, abrindo espaço sempre para novas pesquisas (EL GEUNDI., 1997).

A fim de reduzir o alto custo, apresentado pelos processos de separação por adsorção, principalmente devido ao elevado valor de alguns adsorventes, vários métodos alternativos têm sido estudados. Entre estes, pode-se citar a bioadsorção.

A bioadsorção é parte importante deste trabalho, uma vez que a utilização de algumas biomassas como o sabugo de milho, a serragem de madeira, o mesocarpo do coco e o bagaço de cana de açúcar estão no centro desta pesquisa, para a remoção de contaminantes orgânicos.

Ao final deste trabalho, pretende-se indicar qual ou quais destes materiais utilizados como adsorventes terão melhor aplicação no processo de adsorção, para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos provenientes das etapas de extração e produção de petróleo.

Dentro deste estudo, com a utilização de um planejamento fatorial experimental, será possível também verificar a influência de algumas variáveis de operação, como por exemplo; a vazão de operação da corrente líquida (efluente orgânico), a altura do leito fixo de biomassa (quantidade de biomassa utilizada) e a concentração dos contaminantes orgânicos no efluente, sobre a dinâmica do

processo de adsorção, ora utilizado. Assim, poder-se-á obter o máximo de informações, de maneira organizada e com um número mínimo de experimentos.

Desta forma, o presente trabalho de pesquisa, se apresenta como um passo importante e de grande interesse científico, para a obtenção de efluentes, provenientes dos processos de extração e produção de petróleo, com uma menor contaminação, utilizando materiais que apresentem um baixo custo industrial.

1.1. Justificativa

Existe atualmente, em todo o mundo, uma grande preocupação com o meio ambiente. Não se pode negar que, apesar dos esforços realizados por alguns países e algumas indústrias, a poluição é um fato inegável.

Entre os produtos com mais possibilidades de causar poluição ao meio ambiente, e às águas, encontra-se o petróleo, principalmente durante os processos de extração e produção. Durante os processos de extração e produção de petróleo, uma grande quantidade de contaminantes orgânicos é perdida na forma de despejos, ocasionando risco ao meio ambiente e ao próprio homem.

Visando controlar a quantidade de produtos orgânicos provenientes do petróleo, lançados ao meio ambiente, alguns processos de separação, para o tratamento de efluentes orgânicos, têm sido utilizados. Entre estes processos, tem-se a adsorção.

A adsorção tem se apresentado como um método eficaz no tratamento destes contaminantes. Apresenta, contudo, um elevado custo industrial, devido ao alto valor dos adsorventes tradicionalmente empregados, como o carvão ativo (AKSU et al., 1998). Por isso, pesquisas têm sido realizadas com o intuito de encontrar materiais adequados para a remoção de compostos orgânicos

provenientes do petróleo. Entre alguns destes materiais a serem pesquisados, encontram-se as biomassas.

O presente trabalho de pesquisa, consiste em verificar o desempenho de algumas biomassas, como sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para o tratamento de efluentes orgânicos, provenientes dos processos de extração e produção de petróleo.

Espera-se, com tal pesquisa, obter um efluente que apresente uma menor contaminação de produtos orgânicos, derivados do petróleo, podendo ser reutilizado nos processos de extração e produção de petróleo, ou descartado nos efluentes aquáticos, por apresentar uma quantidade de compostos orgânicos abaixo de 20 ppm, conforme a Legislação do CONAMA, com um menor custo industrial.

1.2. Objetivos do Trabalho

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo principal, verificar o desempenho das biomassas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana de açúcar, em uma coluna de leito fixo, para o tratamento de efluentes orgânicos, provenientes dos processos de extração e produção de petróleo, obtendo-se assim, um efluente com uma menor contaminação e um menor custo operacional.

1.2.2. Objetivos Específicos

Seleção das biomassas

- Determinar os valores de capacidade de adsorção das biomassas estudadas, sem pré-tratamento e com o pré-tratamento ácido, para a purificação de efluentes com compostos orgânicos provenientes do petróleo.
- Selecionar, dentre as biomassas estudadas, com e sem pré-tratamento ácido, a(s) mais apropriada(s) para ser(em) utilizadas em uma coluna de leito fixo.

Testes em coluna de leito fixo

- Verificar o efeito das variáveis de entrada: concentração inicial de contaminante orgânico, vazão de operação e altura do leito fixo, sobre a dinâmica de adsorção.
- Encontrar faixas ótimas de operação para o sistema de leito fixo, de modo a se obter valores mínimos de poluentes orgânicos no efluente, que estejam dentro da faixa permitida pela Legislação Ambiental.

O estudo destes parâmetros permitirá o conhecimento da dinâmica de adsorção dos contaminantes orgânicos, em uma coluna de leito fixo, como também, indicar o bioadsorvente mais apropriado e econômico para o processo de adsorção de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo, utilizando biomassa como adsorvente.

1.3. Organização do trabalho

O presente trabalho está organizado em 12 (doze) capítulos.

No Capítulo I, faz-se uma introdução, salientando a importância da água, que deve ser despoluída, para melhor servir às pessoas. Cita-se o petróleo, como possível poluidor potencial, encontrando nos processos de separação por adsorção, utilizando biomassas, motivação e justificativa para o desenvolvimento desta pesquisa.

No Capítulo II relata-se sobre o petróleo e sua composição, enfocando, principalmente a água de produção e seus métodos de tratamento.

No Capítulo III, são apresentados os fundamentos da adsorção, suas aplicações e alguns modelos de equilíbrio.

No Capítulo IV, é enfocada a adsorção em leito fixo, seu funcionamento e o comportamento dos sistemas multicomponentes.

No Capítulo V são apresentadas algumas características gerais dos materiais adsorventes, bem como as biomassas utilizadas neste trabalho de pesquisa.

No Capítulo VI são apresentados os materiais utilizados nesta pesquisa, como também são descritos os equipamentos utilizados.

No Capítulo VII são apresentadas e discutidas as análises feitas com as biomassas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, tanto na forma "in natura" como com o pré-tratamento ácido utilizado, salientando principalmente as conclusões parciais dos experimentos realizados.

O Capítulo VIII enfoca os resultados obtidos durante os testes preliminares realizados em uma coluna de leito fixo, utilizando, gasolina comercial dispersa em água como efluente sintético, bem como as biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana. Procurou-se também, observando os modelos matemáticos encontrados na literatura, representar a dinâmica da adsorção destas biomassas.

No Capítulo IX, procurou-se através da otimização dos dados experimentais, verificar e determinar, através das variáveis de entrada utilizadas, as condições mais e menos favoráveis para se operar na coluna de leito fixo.

No Capítulo X são realizados experimentos em uma coluna de leito fixo, utilizando hidrocarbonetos nas condições mais e menos favoráveis de operação.

No Capítulo XI, com o objetivo de validar os experimentos anteriormente realizados, descrevem-se os testes realizados com efluentes de campos de petróleo.

No Capítulo XII têm-se as conclusões e as sugestões para o desenvolvimento de novos trabalhos de pesquisa.

2.0. Introdução

O petróleo pode ser definido como uma mistura complexa, que apresenta em sua composição milhares de compostos diferentes. Entre os principais componentes encontrados, têm-se os hidrocarbonetos; em geral, correspondem a 98% da composição total, além de enxofre, nitrogênio e oxigênio, que estão presentes em menores proporções. Há ainda traços de metais, como: vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre, urânio, entre outros.

Em estado natural, o petróleo é praticamente inútil; quando refinado, porém, fornece combustíveis, lubrificantes, solventes, materiais de pavimentação e muitos outros subprodutos, tais como tecidos, borrachas sintéticas, produtos de limpeza, tintas, plásticos, fertilizantes e medicamentos. Os combustíveis derivados do petróleo representam mais da metade do suprimento total de energia do mundo, sendo utilizados para movimentar motores de combustão e aquecer edifícios.

2.1. Composição do petróleo

O petróleo contém centenas de compostos químicos e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é uma tarefa praticamente impossível (SJOBLOM et. al., 2002; MANAFI et. al., 1999).

Devido à sua complexa constituição, um determinado petróleo pode apresentar diferentes propriedades químicas, físicas e toxicológicas, as quais se alteram ao longo do tempo, de modo que não existem dois óleos com as mesmas características e composições.

Mais de quinze classes de hidrocarbonetos já foram identificadas, embora algumas sejam encontradas com maior frequência do que outras. As classes de hidrocarbonetos mais comumente encontradas nos óleos estão ilustradas na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação do petróleo em função dos principais hidrocarbonetos presentes.

Classes de hidrocarbonetos	Composição
Parafínica	75% ou mais de parafinas
Parafínica – naftênica	50 – 75 % de parafinas, > 20% de naftênicos
Naftênica	> 70 % de naftênicos
Aromática intermediária	> 50 % de aromáticos
Aromática - naftênica	> 35 % de naftênicos
Aromática – asfáltica	> 35 % de asfaltos e resinas

Fonte: Apostila da Petrobrás, 2001 – www.petrobras.com.br

O conhecimento prévio da qualidade do petróleo é fundamental para os processos de refino e obtenção do produto final obtido. Assim os petróleos leves possuem um maior rendimento em produtos leves (gás liquefeito do petróleo, nafta, óleo diesel), e menor rendimento em produtos pesados (óleos combustíveis e asfaltos).

2.2. Reservatórios de petróleo

Na natureza, o petróleo pode ser encontrado em bacias sedimentares, ou seja, depressões na superfície da terra, que são preenchidas por sedimentos, que se transformaram, em milhões de anos, em rochas sedimentares.

Para que o petróleo seja formado, são necessárias determinadas condições específicas, tais como: existência de sedimentos originalmente ricos em matéria orgânica, condições propícias às transformações químicas e bioquímicas dos compostos orgânicos, ocorrência de processos migratórios e a existência de rochas-reservatório de boa porosidade para que o petróleo possa escoar livremente entre os interstícios, e também a existência de estruturas acumuladoras para que este possa ser economicamente explorável.

A classificação de um reservatório de petróleo é feita de acordo com o comportamento da mistura de hidrocarbonetos nele contidos, que depende da pressão e da temperatura. Apenas a composição da mistura não é suficiente para determinar qual o tipo de fluido que pode ser produzido nas condições de superfície.

Dependendo das diferentes condições de temperatura e de pressão a que uma determinada mistura de hidrocarbonetos esteja submetida, pode-se encontrar, basicamente, três tipos de reservatórios: reservatório de líquido, também conhecido como reservatório de óleo; reservatório de gás e reservatório com as duas fases em equilíbrio. Os três tipos de reservatórios estão ilustrados nas Figuras 1, 2 e 3:

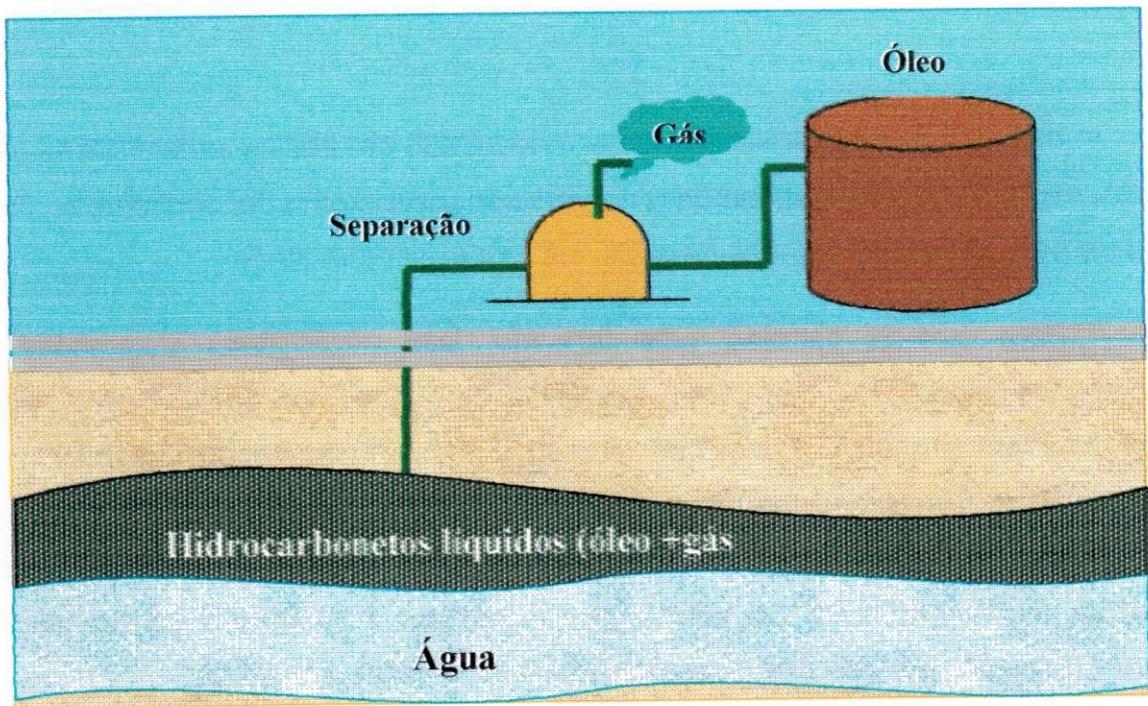


Figura 1. Reservatório de óleo.

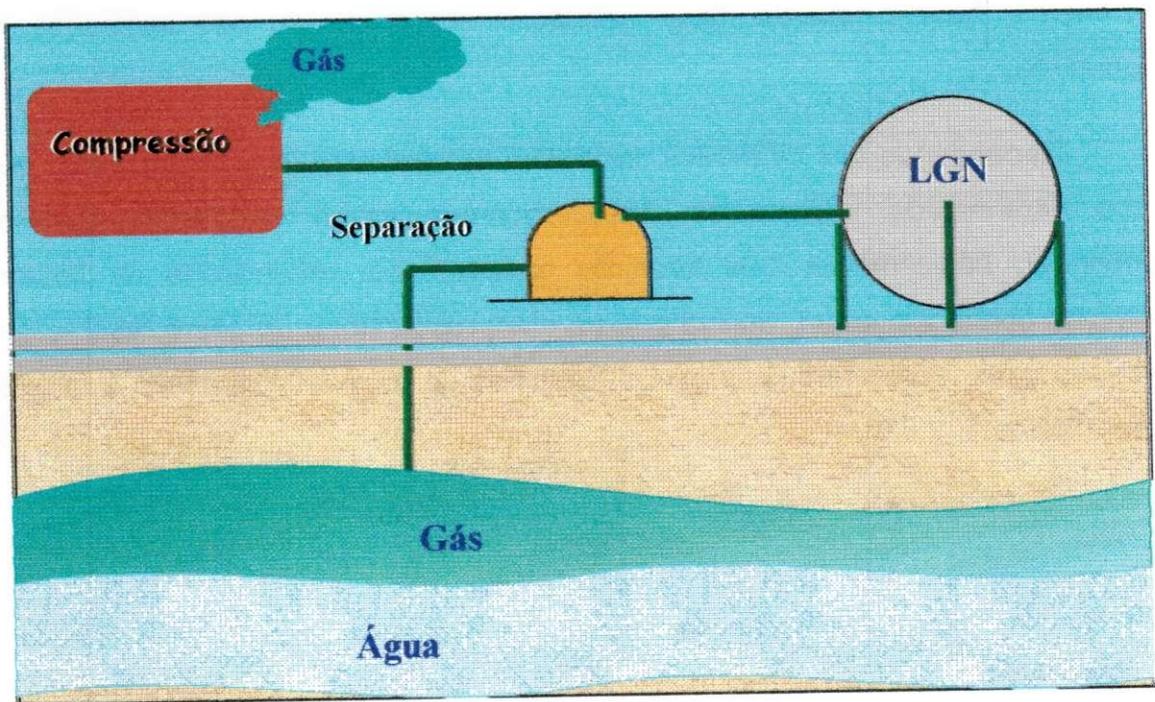


Figura 2. Reservatório de gás.

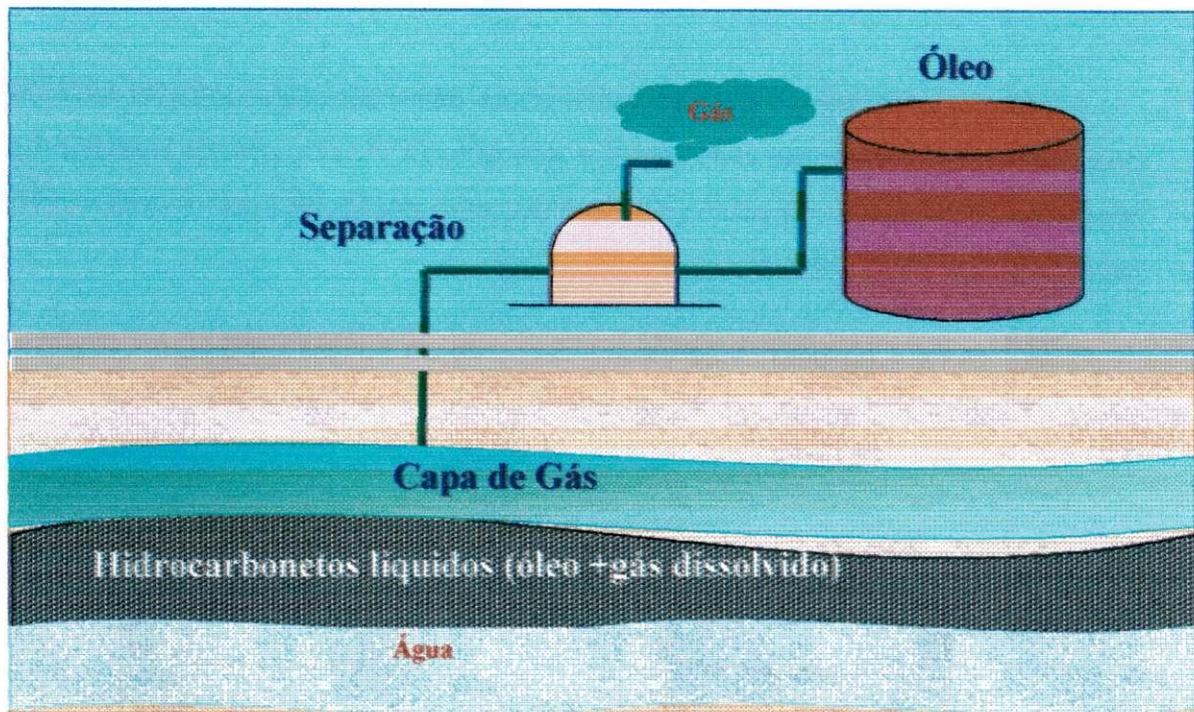


Figura 3. Reservatório com capa de gás.

O petróleo se encontra misturado à água que resta dos sedimentos. Mas, por ser menos denso que esta, flutua, separando-se da mesma. Pela pressão das camadas, o petróleo migra no sentido da pressão mais baixa, fluindo através das rochas porosas e ao encontrar uma camada impermeável, que impede seu escapamento, fica retido, logo abaixo do gás e acima da água, devido aos diferentes valores de densidade. Deste modo têm-se, em geral, três fluidos distribuídos em camadas, sem fronteiras definidas entre estas.

A camada superior é normalmente formada pelo que chamamos de gás natural; a camada intermediária é constituída de óleo e gás dissolvido. A camada inferior é formada por uma mistura de óleo e água com grandes quantidades de sais inorgânicos dissolvidos (TRIGGIA, et al., 2001).

2.3. Fluidos produzidos

Um comportamento padrão, geralmente esperado para os reservatórios de petróleo, é a produção de óleo, água e gás natural. Assim, um reservatório típico apresenta uma vazão de produção de óleo, uma vazão de água e uma vazão de gás (TRIGGIA, et al., 2001).

A Figura 4 apresenta esquematicamente os fluidos produzidos, existentes nos reservatórios e o que resulta quando estes são levados à superfície.

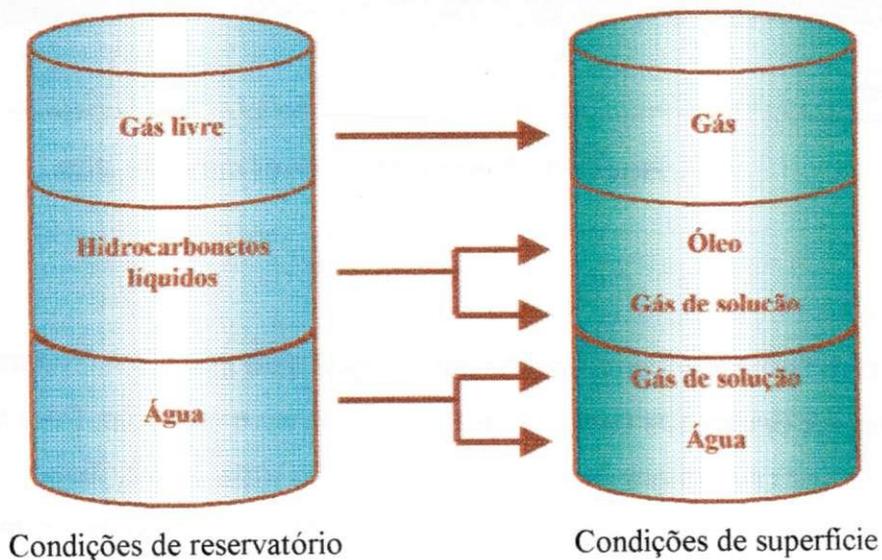


Figura 4. Fluidos produzidos no reservatório e na superfície.

2.3.1. Produção de óleo

Em reservatórios reais, quando começa a produção, tanto o fluido que é produzido, como o que permanece no reservatório sofrem alterações devidas às mudanças das condições às quais eles ficam submetidos. O fluido produzido passa das condições iniciais de pressão e temperatura do reservatório para as condições de pressão e temperatura da superfície.

O óleo é a parte dos hidrocarbonetos que permanecem no estado líquido quando a mistura é levada à superfície.

Os primeiros componentes a serem vaporizados, preferencialmente, são os hidrocarbonetos mais leves, como o metano, etano, propano, etc., seguidos dos intermediários. Os hidrocarbonetos mais leves são também chamados de mais voláteis, de tal modo que as misturas com grandes concentrações destes compostos são também chamadas de óleos voláteis.

2.3.2. Produção de gás

O gás produzido é o resultado da composição de três partes. Uma parte é proveniente dos hidrocarbonetos que, nas condições de temperatura e pressão do reservatório, já se encontram no estado gasoso e que recebem o nome de gás livre. A segunda parte é o gás que sai da solução do óleo, isto é, os hidrocarbonetos que se encontram dissolvidos no óleo nas condições do reservatório e se vaporizam quando a mistura é levada para as condições de superfície. A terceira parte é o gás que se encontra dissolvido na água nas condições do reservatório.

2.3.3. Produção de água

Além dos hidrocarbonetos, a água, o gás e materiais sólidos de natureza orgânica e inorgânica coexistem com o petróleo nos poros das rochas-reservatórios, e durante os processos de produção, este material pode ser transportado, associado ao óleo, na forma de emulsões estáveis e/ou suspensões (MOHAMED et al., 2001; SJÖBLOM et al., 2002).

Segundo STEPHENSON (1991), a água gerada juntamente com o óleo e o gás natural recebe o nome de água de produção ou água conata, e representa grandes volumes de água produzida tanto nas operações "onshore" quanto nas operações "offshore", durante os processos de exploração e produção de petróleo.

A quantidade de água produzida depende do campo de petróleo, ou seja, da natureza da formação rochosa, e também dos métodos de recuperação utilizados (TELLEZ et al., 2002; TORIL et al., 1999; SJÖBLOM et al., 2002).

A Figura 5 ilustra como a água está presente, associada com o óleo e materiais sólidos, nos reservatório de petróleo.

Segundo CHOUKSEY e colaboradores (2004), os volumes de água produzida nas operações de exploração e produção de petróleo são maiores que a produção de óleo. Nas plataformas de óleo "offshore", esta quantidade varia entre 2000 a 40000 m³/dia. Nas plataformas de gás, esta quantidade se encontra geralmente entre 2 a 30 m³/dia.

Geralmente, pouco mais de 1,0 barril de água é produzido para cada barril de óleo. Em alguns casos, esta quantidade representa 50 % nos estágios iniciais de produção e 90% na maturidade do poço. Deste volume produzido, aproximadamente 65% desta água é beneficiada para a injeção primária em reservatórios de petróleo para a manutenção da pressão. O restante deste

efluente, após o devido tratamento, é descartado na superfície, entre as quais se incluem as vias costeiras, os balneários, lagos, etc. (MENDONÇA, et al., 2004).

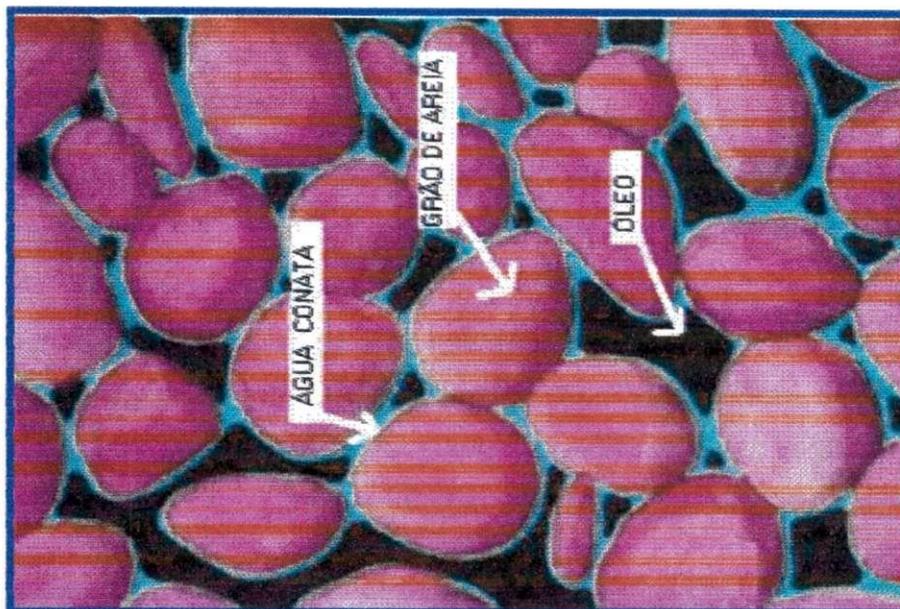


Figura 5. Água associada com óleo e materiais sólidos, dentro do reservatório de petróleo.

Os efluentes aquosos que fazem parte da produção de petróleo incluem em sua composição não só a água de formação, como também a salmoura, que é extraída durante as etapas de produção; a água de injeção, que é utilizada para manter a pressão no reservatório durante a produção e serve para empurrar o óleo e outros efluentes líquidos que, dependendo do tratamento, são adicionados nos vários estágios de tratamento dos processos; além dos produtos dos fluídos de perfuração que contaminam a água produzida que é descartada no mar. Dentre estes produtos, têm-se também os inibidores de corrosão, os desmulsificantes e os biocidas (MONTEIRO et al., 2004; DUARTE et al., 2004).

2.3.3.1. Composição da água de produção

A água de produção contém, em sua composição, muitos constituintes diferentes. Cada um destes constituintes pode causar um impacto diferente ao meio ambiente.

Normalmente estão presentes na água de produção sais dissolvidos, compostos orgânicos e uma grande variedade de metais pesados, tais como bário, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco, além de muitas outras substâncias (STEPHENSON, 1991).

Estes materiais são componentes da água de produção do próprio reservatório ou utilizados durante os processos de extração e produção de petróleo. Além disso, a água produzida pode se misturar com o óleo extraído, o gás ou com a própria água de injeção dos poços (SCHOLTEN et al., 2000).

A água produzida contém ainda uma grande variedade de hidrocarbonetos, que são encontrados na forma de componentes solúveis e insolúveis, dependendo das características do campo de petróleo (SENN e JOHNSON, apud TELLEZ et al., 2002).

Desta forma, tem-se em geral, um efluente com uma composição muito complexa e variável, de forma que é impossível estipular alguns parâmetros, especialmente porque estudos analíticos seguros e complexos sobre esta composição são ainda raros.

De um modo geral, os hidrocarbonetos derivados do petróleo sempre estão presentes nas águas produzidas, porém, os seus níveis encontrados nos efluentes descartados, variam extremamente. Eles dependem da tecnologia empregada para a produção de petróleo, como também da composição fracionária do óleo e dos métodos de separação óleo/água utilizados.

Os compostos orgânicos, geralmente encontrados nas águas produzidas, podem ser divididos em quatro grupos: alifáticos (incluído os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos, cujas quantidades e composições dependem das condições de cada reservatório de óleo.

As Tabelas 2 e 3 ilustram uma composição típica de uma água de produção, incluindo os compostos orgânicos e os principais metais encontrados.

Tabela 2. Concentração de hidrocarbonetos na água de produção em campos de óleo e gás

Componentes (hidrocarbonetos)	Concentração em campos de petróleo		Concentração em campos de gás	
	Típica (mg/L)	Faixa (mg/L)	Típica (mg/L)	Faixa (mg/L)
Alifáticos < C5	1,0	0 - 6	1,0	0 - 6
Alifáticos > C5	5,0	0 - 30	10,0	0 - 60
Aromáticos BTX	8,0	0 - 20	25,0	0 - >50
Naftênicos	1,5	0 - 4	1,5	0 - 4
Compostos polares - fenol	5,0	1 - 11	5,0	0 - 22
Ácidos graxos	300,0	30 - 800	150,0	0 - 500

Fonte: (COOLES et al., 1991 e MANGO, 1997)

Tabela 3. Concentração de metais presentes na água de produção no mar

Componentes	Concentração em campos de petróleo e gás		Concentração no mar
	Típica ($\mu\text{g/L}$)	Faixa ($\mu\text{g/L}$)	Típica ($\mu\text{g/L}$)
Cádmio	50,0	0 - 100	0,02
Cromo	100,0	0 - 390	0,001
Cobre	800,0	0 - 1500	0,2
Chumbo	500,0	0 - 1500	0,03
Mercúrio	3,0	0 - 10	0,001
Níquel	900,0	0 - 1700	0,3
Prata	80,0	0 - 150	0,3
zinco	1000,0	0 - 5000	0,6

Fonte: (Cooles et al., 1991 e Mango, 1997).

2.3.3.2. Impactos ambientais da água de produção

Os compostos orgânicos provenientes do petróleo são bastante prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, de modo que as grandes companhias procuram reduzir ao máximo as alterações causadas nos ecossistemas, tornando assim compatíveis todas as atividades realizadas pela indústria do petróleo, de forma a garantir a preservação do meio ambiente, a segurança das pessoas e das instalações e a melhoria da qualidade de vida.

Praticamente durante todos os estágios da produção de petróleo tanto "offshore" quanto "onshore" são acompanhados pela descarga indesejável de efluentes líquidos e gasosos, como também de resíduos sólidos, cujas quantidades variam de produção para produção. Apenas, como exemplo, sabe-se

que a quantidade de água produzida aumenta, à medida que ocorre o esgotamento do óleo no reservatório.

Efluentes oleosos e emulsões do tipo água/óleo são os dois tipos mais comuns de poluentes descartados no meio ambiente (GRYTA et al., 2001; CHANG et al., 2001; LORAIN et al., 2001).

A produção de efluentes aquosos do tipo óleo/água traz uma série de inconvenientes, principalmente durante a operação de produção de petróleo. Para processar toda a água produzida juntamente com o petróleo, é necessário o superdimensionamento das instalações de coleta e armazenamento, incluindo bombas, linhas e tanques. Além disso, a presença da água, juntamente com alguns sais dissolvidos, acelera os processos de corrosão e formação de incrustações (TRIGGIA, et al., 2001).

Para a produção de petróleo em ambiente marinho, o processamento da água produzida pode ser bastante complicado. As plataformas geralmente são equipadas para a separação água/óleo, mas dependendo da quantidade de água gerada durante as operações, esta é descartada no mar ou reinjetada ou muitas vezes transportada para as estações de tratamento "onshore".

A água de produção, quando descartada sem um tratamento prévio, causa uma série de danos ambientais, provocando inclusive a morte de vários animais, além de contaminar áreas de recreação, pesca e comerciais, produzindo rejeição do efluente (PAGE et al., 2000).

Segundo a Resolução do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) N°- 20, de 18 de julho de 1986, para o tratamento de efluentes, oriundos das estações de tratamento de efluentes industriais em corpos de água, é necessário orientar-se pela Legislação Federal, ou seja, é preciso verificar os padrões fixados pelos órgãos ambientais competentes do município, que limita a quantidade de poluentes nos efluentes aquosos.

O artigo 21 desta resolução estabelece os padrões de qualidade para o lançamento, direto ou indireto, de efluentes de fontes poluidoras em corpos de

água a nível federal. No Brasil, para campos de produção marítimos, o CONAMA determina que o teor de óleos e graxas que devem ser lançados no meio ambiente devem possuir valor inferior a 20 mg/L.

Muitos outros países também têm implementado regulamentações severas para o descarte da água de produção em campos marítimos e terrestres. Por exemplo, nos Estados Unidos, estes limites estão entre 29 mg/L, como média mensal e de 42 mg/L como limite diário permitido. Nos oceanos Ártico e Atlântico Norte, este limite é de 30 mg/L. Já para o Mar do Norte, o teor é de 40 mg/L.

2.3.3.3. Métodos de tratamento da água de produção

As indústrias de extração e produção de petróleo já empregam vários processos de separação dos componentes, a fim de melhorar a qualidade dos efluentes gerados e contaminados com produtos orgânicos. Estes devem obedecer a padrões de natureza física, química e biológica de forma que não acarretem alterações indesejáveis à qualidade da água, impedindo assim o seu descarte ou mesmo reutilização (BERNADO, 1993).

Os métodos de tratamento das águas produzidas, juntamente com o petróleo, dependem de fatores, como o volume produzido, a constituição da água, a localização do campo e a legislação ambiental vigente. Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento empregadas devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência. Para o caso das instalações "offshore", estas tecnologias necessitam serem compactas devido às restrições de espaço e ao peso. Desta forma, a água de produção termina sendo descartada na superfície em rios, lagos, balneários, oceanos e áreas costeiras.

Os métodos de tratamento da água de produção tradicionalmente mais utilizados pelas indústrias visam remover primeiramente o óleo e os sólidos dispersos, incluindo os metais pesados. O tratamento secundário remove as gotículas de óleo, incluindo também, alguns tratamentos mecânicos que podem ser por flotação a gás, hidrociclones, centrifugação, filtração e a tecnologia de separação por membranas. O tratamento biológico utiliza carvão ativo e lagoas aeróbicas e anaeróbicas. O tratamento terciário remove óleo e sólidos dissolvidos como carvão ativo entre outros. Para remoção de metais, utiliza-se geralmente a precipitação e a troca iônica. (Gryta, et al., 2001; Karakulski, et al., 1995; Lorain et al., 2001; Chang et al., 2001).

Além dos métodos citados anteriormente, as Estações de Tratamento de Efluentes podem utilizar ainda outros processos de tratamento para os efluentes gerados e contaminados com produtos orgânicos. Entre estes têm-se: a eletrofloculação, os processos de oxidação biológica e a adsorção.

Os processos de separação que utilizam a adsorção têm despertado uma grande atenção em vários pesquisadores, principalmente por ser um processo que apresenta uma elevada seletividade, em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes e, também por apresentar um baixo custo energético, características bastante importante nos dias atuais.

Logo os processos de separação por adsorção se apresentam como um método eficaz e econômico para o tratamento de efluentes orgânicos, sendo de grande importância às pesquisas de materiais adsorventes que apresentem um baixo custo para serem utilizados comercialmente (Ruthven, 1996).



Fundamentos da adsorção

3.0. Introdução

A adsorção pode ser definida como um fenômeno no qual moléculas de uma dada espécie química vão se concentrar na superfície de um sólido devido às interações microscópicas com os constituintes do sólido. Em muitos casos, a adsorção dos compostos ocorre em consequência do grau de hidrofobicidade, da porosidade, da estrutura molecular dos compostos e da variação de volume do material adsorvente (RUTHVEN, 1984; BEN-AVRAHAM apud EL GEUNDI, 1997; MCKAY, et al., 1987).

A espécie química que será adsorvida recebe o nome de soluto ou adsorvato e a superfície sólida será chamada de substrato ou adsorvente.

A adsorção tem sido aplicada desde a antiguidade em que se utilizavam sólidos para remover impurezas de soluções gasosas e líquidas, tornando-se uma ferramenta útil, desde cedo, para a purificação e a separação de substâncias de uso doméstico, como, por exemplo, a descoloração do açúcar e outros alimentos, por meio de ossos queimados.

A grande vantagem que a adsorção possui, quando comparada com outros processos de separação, reside no fato desta apresentar uma alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de vários componentes.

3.1. Aplicações da adsorção

Inúmeros são os processos de purificação e separação que utilizam a adsorção. Estes são relativamente recentes, e seu grande desenvolvimento ocorreu no início da década de 70, com o aparecimento de novos materiais adsorventes, principalmente os de natureza sintética, como as zeólitas.

A adsorção é um importante processo de purificação e separação amplamente utilizada em todos os ramos industriais, como a indústria farmacêutica, as indústrias de petróleo e petroquímicas, de química fina e da biotecnologia (MARRA, 1991; SCHEER et al., 2000).

Alguns exemplos citados pela literatura revelam o grande número de aplicações para a adsorção. Entre estes processos, pode-se citar:

- Adsorção de poluentes de soluções aquosas para o tratamento de efluentes (MCKAY et al., 1987; LORAIN et al., 2001).
- Purificação do metano, etileno e outros hidrocarbonetos leves, separação de olefinas dos gases craqueados, recuperação do acetileno e outros petroquímicos de misturas com outros hidrocarbonetos (COSTA et al., 1981).
- Remoção de componentes perigosos e venenosos de gases e líquidos (KELLER, 1995).
- Descoloração de líquidos, recuperação de gases e remoção da umidade de líquidos e gases (SUSU, 2000).
- Tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos (AKSU e YENER, 1998; WOLBORSKA et al., 1996).

3.2. Propriedades de equilíbrio

A determinação do equilíbrio estabelecido entre um fluido e um sólido adsorvente é uma das etapas necessárias para o projeto de equipamentos de adsorção, além de fornecer informações necessárias sobre a capacidade de adsorção do adsorvente, ou seja, a quantidade de adsorvente requerida para remover um determinado poluente (AKSU e YENER, 2001, 1998; SILVA et al., 1998).

O comportamento do equilíbrio dos adsorventes a uma temperatura constante é dado por uma isoterma de adsorção. Uma isoterma de adsorção é uma representação gráfica que mostra uma relação entre a quantidade de adsorvente por unidade de massa de adsorvente (por exemplo, carvão ativo) e a quantidade de soluto no equilíbrio. Os dados das isotermas de adsorção são específicos de cada sistema (NG et al., 2002; SILVA, 1993; SUSU, 2000; WOLBORSKA et al., 1996, WANG et al., 2000).

Um método para se obter isotermas de adsorção consiste em alcançar o equilíbrio de soluções com concentrações diferentes de um soluto com quantidades conhecidas de um adsorvente. As medidas são realizadas a uma temperatura constante e as concentrações do soluto, em equilíbrio com a fase líquida são colocadas em um gráfico versus as concentrações resultantes do soluto na fase adsorvente.

Os fatores responsáveis pela forma de uma isoterma são o número de componentes na solução, suas capacidades de adsorção, a concentração inicial da solução, o grau de competição entre os solutos e os sítios ativos do adsorvente, as características específicas de cada adsorvente e as propriedades físicas da solução como temperatura, pH, força iônica das demais espécies presentes na solução, etc (GARTH, 1995; NG et al., 2002; HO et al., 2000).

3.3. Modelos de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser geradas com base em diversos modelos. Um dos modelos mais simples que descreve a adsorção em monocamadas é o modelo da isoterma de Langmuir, enquanto o mais popular sistema de adsorção para um único componente é o modelo de Freundlich (NG et al., 2002; HO et al., 2000).

As equações das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich são comumente utilizadas, para determinar a capacidade de adsorção de um adsorvente, ou seja, quanto de adsorbato uma determinada quantidade de adsorvente pode adsorver.

As isotermas de Langmuir e Freundlich são utilizadas para diferentes tipos de poluentes e são aplicadas freqüentemente, no tratamento de água e águas residuárias (AKSU et al., 1998, AKSU et al., 2001; AKSU et al., 2000; AKSU, 2001).

3.3.1. Isotherma de Freundlich

Um modelo utilizado para representar a adsorção para um único componente é o modelo de Freundlich. Este modelo é uma equação empírica, e está baseada na distribuição do soluto entre a fase sólida e a fase líquida no equilíbrio (NG et al., 2002).

O modelo Freundlich foi proposto no início do século, onde através de uma equação empírica, tentava-se representar as isotermas de adsorção. Verificou-se então, que os sistemas estudados seguiam a equação 1.

$$q = kc^{1/n} \quad (1)$$

Onde k e n são as constantes características da equação de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (AKSU et al. 2000; WOLBORSKA, 1996; NG et al., 2002).

Encontrando os valores de q em função de c, pode-se fazer o gráfico de log q em função de log c. Os valores das constantes k e n são determinados através do coeficiente linear e do coeficiente angular da reta, respectivamente.

3.3.2. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é a mais conhecida curva isotérmica e mais freqüentemente usada para representar a adsorção de um soluto em uma solução líquida (Ho et al, 2000).

A equação de Langmuir está baseada em uma aproximação cinética. Este modelo é útil quando existe uma interação específica entre a superfície do adsorvente e o soluto, válida para um único componente (NG et al., 2002).

Para o modelo da isoterma de Langmuir, foram consideradas as seguintes hipóteses:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios definidos;
- Cada sítio adsorve apenas uma molécula de adsorvato;

- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas com os sítios adjacentes.

A equação da isoterma de Langmuir é dada por:

$$q = \frac{q_s \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (2)$$

Onde q_s representa a capacidade de adsorção máxima do adsorbato; b é o parâmetro de equação de Langmuir e c é a concentração do poluente na fase líquida (AKSU et al., 2000; HO et al, 2000; WOLBORSKA, 1996).

3.3.3. Isotermas de B. E. T

Em 1938, BRUNAUER, EMMETT e TELLER, analisando as isotermas de adsorção, propuseram uma classificação para as isotermas conhecidas, a qual consistia em cinco formas distintas, como apresentado na Figura 6.

Cada tipo de isoterma está associado a um determinado mecanismo. Em consequência da simples observação das isotermas experimentais, pode-se tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material.

As isotermas do tipo I ilustradas na Figura 6, caracterizam-se pela existência de um patamar, que começa a se formar a partir de pressões relativamente baixas. Correspondem ao mecanismo de adsorção em microporos

e são característicos de sólidos essencialmente microporosos e com áreas externas desprezíveis, como, por exemplo, os carvões ativos e as zeólitas. O patamar corresponde ao preenchimento completo dos microporos e, portanto, a sua altura é proporcional ao volume de microporos.

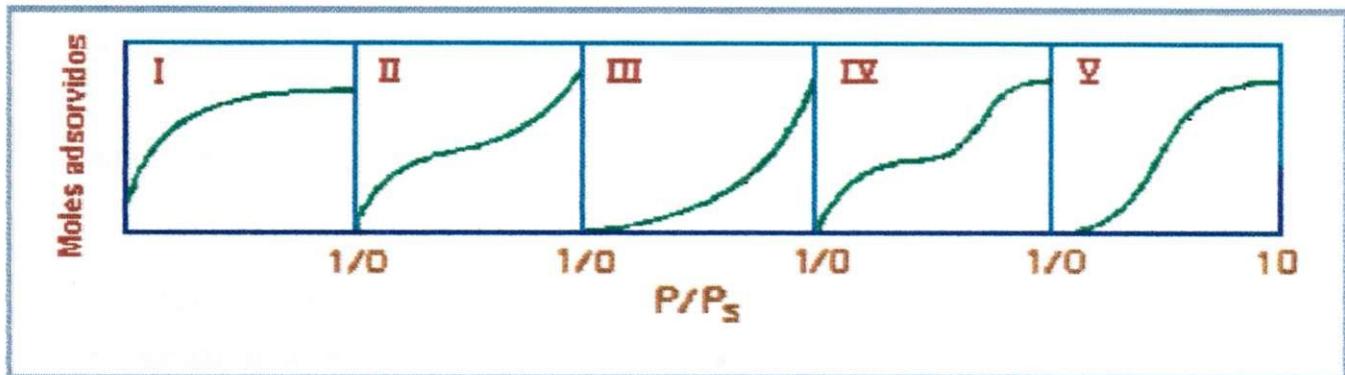


Figura 6. Classificação das isotermas de BET (Ruthven, 1984).

As isotermas dos tipos II e III são características da adsorção em multicamadas. Podem ocorrer em sólidos não porosos, onde a adsorção ocorre na superfície externa das partículas do material, em sólidos macroporosos ou ainda, em materiais com mesoporos, os quais possuem uma geometria que a condensação só ocorre à pressão de saturação.

As isotermas dos tipos IV e V apresentam um patamar bem definido a pressões relativamente altas, indicando assim, a ocorrência de condensação capilar. O patamar corresponde ao enchimento de todos os poros pelo soluto no estado líquido (CARDOSO et al., 2001).

3.3.4. isotermas para misturas de dois ou mais componentes

A adsorção preferencial de um ou mais componentes a partir de uma mistura multicomponente é a base dos processos de separação adsorptivos de grande porte, de forma que estes devem ser inteiramente compreendidos, para que as previsões do projeto e o aumento da escala sejam realizados de forma correta (BUARQUE et al., 2000; ROLEMBERG et al., 2000).

Os processos de separação por adsorção, que utilizam matérias microporosas, como as zeólitas e os carvões ativos, são amplamente utilizados na indústria química. Para o projeto destes processos de separação é necessário conhecer o equilíbrio de adsorção das misturas. Porém, os dados experimentais para isotermas de adsorção em sistemas multicomponentes são escassos e difíceis de se obter, e são muito limitados, mesmo para sistemas binários. A necessidade de informações deve, desta forma, ser deduzida principalmente das isotermas de adsorção obtidas para os componentes individuais (CHIANG et al., 1996).

Quando um fluido contém dois sorvatos A e B, cada um destes obedecendo à equação de Langmuir para a adsorção em monocamadas, pode-se obter uma equação estimada da isoterma binária (AKSU e AKPINAR, 2000; HO et al., 1997), para os constituintes A e B; tem-se então:

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_B} = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A C_A + b_B C_B} \quad \text{e} \quad (3)$$
$$\theta_B = \frac{q_B}{q_A} = \frac{b_B C_B}{1 + b_A C_A + b_B C_B}$$

3.4. Resistências à transferência de massa

Muitos adsorventes comerciais possuem pequenos cristais microporosos formados dentro de “pellets” macroporosos. Tais adsorventes oferecem dois tipos diferentes de resistência à transferência de massa: a resistência nos cristais do adsorvente ou micropartícula e a resistência no “pellet” macroporoso.

Quando se encontra presente na fase fluida do sistema mais de um componente, existe uma resistência adicional à transferência de massa associada com o transporte de massa no fluido ao redor da partícula (RUTHVEN, 1984; MCKAY et al, 1997).

A Figura 6 ilustra os três tipos de resistências: a resistência ao filme externo (líquido ou gasoso), a resistência no macroporo do adsorvente e a resistência ao microporo.

Dependendo das condições a que esteja submetido um determinado sistema, a difusão pode ser controlada pela combinação de todas as três resistências, mencionadas anteriormente, ou por apenas uma resistência dominante.

Na literatura, a obtenção do coeficiente de transferência de massa entre sólidos em um leito fixo e uma corrente fluida pode ser facilmente determinada pelas condições hidrodinâmicas do sistema (COMITI et al, 2000).

Desta forma, pode-se relacionar a taxa de transferência de massa em como função do coeficiente efetivo de transferência de massa (k_f), utilizando a seguinte equação com força impulsora linear:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f a (c - c^*) = \frac{3k_f}{R_p} (c - c^*) \quad (4)$$

onde a é a relação área/ volume da partícula (para partículas esféricas $a = 3/R_p$).

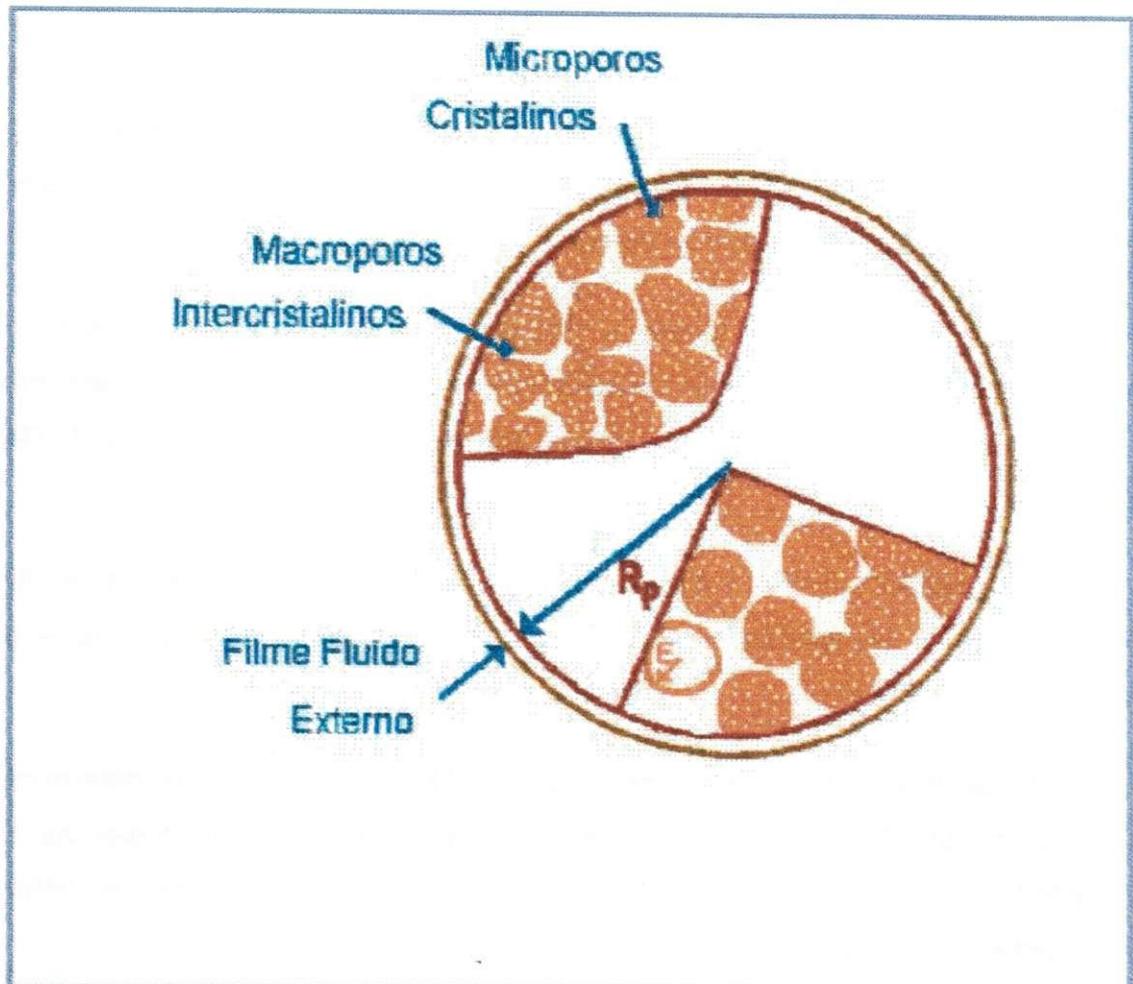


Figura 7. Diagrama esquemático do pellet para adsorventes, mostrando os três tipos de resistências principais à transferência de massa (Ruthven, 1984).

Um grupo adimensional característico da transferência de massa no filme externo é o número de Sherwood, que pode ser calculado através da equação 5:

$$Sh = \frac{2R_p k_f}{D_{ab}} \quad (5)$$

O qual é análogo ao Número de Nusselt para a transferência de calor (RUTHVEN, 1984).

O coeficiente de transferência de massa é muitas vezes expresso em função de grupos adimensionais como o número de Reynolds e o número de Schmidt, como mostrado na equação 6:

$$Sh = A Re^b . Sc^{1/3} \quad (6)$$

onde A e b são constantes experimentais e geralmente variam em função da faixa do Número de Reynolds empregada (COMITI et al., 2000). Alguns exemplos do Número de Sherwood, expresso em função do Número de Reynolds e do Número de Schmidt são dados a seguir, RUTVEN, (1984).

Correlação de Petrovic e Thodos para gases:

$$Sh = \frac{0,357}{\varepsilon} Re^{0,64} Sc^{0,33} \quad \text{para } 3 < Re < 2000 \quad (7)$$

Correlação de Wilson e Geankopolis para líquidos:

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad \text{para } 0,0015 < Re < 55 \quad (8)$$

$$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} Re^{0,69} Sc^{0,33} \quad \text{para } 55 < Re < 1050 \quad (9)$$

As equações definidas acima serão utilizadas para a modelagem dos dados experimentais obtidos na coluna de leito fixo.



IV

Adsorção em leito fixo

4.0. Introdução

A adsorção em leito fixo representa uma técnica amplamente utilizada nos processos de purificação e separação de misturas. Ao longo dos anos, esta técnica tem sido amplamente aplicada nos processos em grande escala, e tem sido aplicada também, para estimar parâmetros em escala laboratorial (GUTSCHE e HARTMANN, 1996; MOON e LEE, 1984).

A adsorção em leito fixo tem sido amplamente utilizada. Dentre os diversos exemplos que utilizam a adsorção em leito fixo, pode-se citar:

- A adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas em leito fixo de carvão ativo para o tratamento e purificação de água (CALLEJA et al., 1998; WOLBORSKA e PUSTELNIK, 1996).
- A recuperação de solventes valiosos contidos em gases e remoção de substâncias tóxicas de efluentes (COULSON e RICHARDSON, 1985).
- Remoção de compostos orgânicos dissolvidos por carvão ativo em uma coluna de leito fixo (OTHMAN et al., 2001).
- Sistemas de tratamento de água e efluentes (WOLBORSKA e PUSTELNIK, 1996; WOLBORSKA, 1999).
- Separação das fases líquida e gasosa para processos de purificação (KMETTY et al., 1996).

4.1. Funcionamento do leito fixo

A Figura 8 ilustra o funcionamento de um leito fixo, em que uma solução líquida ou gasosa com uma concentração de entrada c_0 atravessa continuamente de cima para baixo o leito poroso adsorvente, inicialmente isento de adsorvato. Ao penetrar no leito, o soluto é adsorvido rapidamente e, antes de sair, todo o soluto será removido pelo leito adsorvente.

O gráfico da parte inferior da Figura 8 mostra a variação da concentração c de saída, a cada instante, durante a operação, com uma quantidade m de efluente recolhido até aquele instante. As primeiras porções do efluente têm concentração de soluto igual a zero. No instante t_1 , a parte superior do leito já se encontra saturada e o restante continua adsorvendo soluto, mas não completamente. Desta forma, a concentração c_1 de saída não é mais igual a zero. A maior parte da adsorção ocorre em uma camada relativamente pouco espessa do leito, chamada de **zona de adsorção**, e na qual a concentração da solução decresce rapidamente desde c_0 até c_1 . No instante t_2 , a concentração c_2 de saída ainda é bastante pequena e metade do leito adsorvente já se encontra saturado. No instante t_q a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração c_q de saída já possui um valor apreciável. Este instante será caracterizado como ponto de ruptura ou ponto de quebra, e daí em diante, a concentração de saída do efluente, aumenta rapidamente, até que no instante t_r a solução sai com concentração praticamente igual a concentração de entrada. A parte da curva entre os instantes t_q e t_r constitui a **curva de ruptura** ou "**breakthrough**". Se a solução continuar a passar pelo leito após o instante t_r haverá muito pouca adsorção adicional, uma vez que o leito adsorvente, se encontra praticamente em equilíbrio, com a solução alimentada (GOMIDE, 1988).

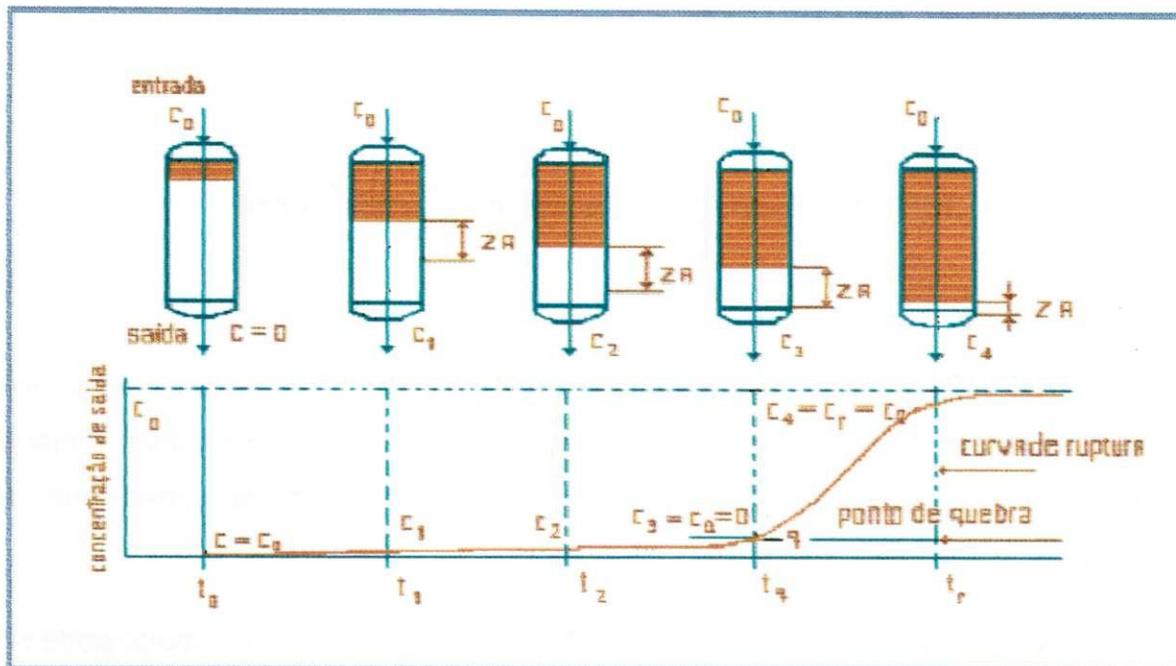


Figura 8. Funcionamento de um leito fixo: Curva de Ruptura (Gomide, 1988).

A grande vantagem de um leito fixo adsorvente é sua seletividade de operação e seus baixos custos, além de provocar uma abrasão mínima no adsorvente. Mas possui a desvantagem de ser descontínuo e usar mais adsorvente do que o necessário, uma vez que é preciso ter um leito de prevenção para garantir a zona de adsorção. Se a regeneração é feita com calor, como os adsorventes possuem baixa condutividade térmica, esta é lenta e todo o calor de regeneração se perde a cada ciclo. Os leitos fixos devem ser suficientemente longos, não só para garantir a zona de adsorção, mas também para permitir um bom tempo de permanência (COULSON e RICHARDSON, 1985).

4.2. Adsorção em leito fixo

4.2.1. Sistema com um único componente

Um meio simples e útil para análise de curvas de ruptura, ou curvas “breakthrough”, como ilustrada na Figura 8, é através de um balanço material global. Este balanço tem como objetivo a determinação da capacidade de adsorção e a seletividade do leito adsorvente.

A equação do balanço material global (Entrada – Saída = Acúmulo) pode ser aplicada aos dados experimentais, de forma que:

$$\int_0^t [v \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c_0 - v \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c] dt = L \cdot A (1 - \varepsilon) q_0 + L \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c_0 \quad (10)$$

A equação (10) pode ser resolvida para obter:

$$\frac{v}{L} \int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) dt = 1 + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{q_0}{c_0} \quad (11)$$

onde a integral do primeiro termo da Equação 11, representa a área sobre a curva de ruptura da Figura 8, e o termo v/L , o inverso do tempo de residência. O

segundo termo representa, o tempo estequiométrico ou tempo de retenção (RUTHVEN, 1996).

4.2.2. Sistemas com dois ou mais componentes

A Figura 9 ilustra um leito fixo em que dois componentes A e B entram com uma concentração inicial, C_{A0} e C_{B0} , e com uma velocidade intersticial, v .

O leito fixo possui uma porosidade ϵ e comprimento L .

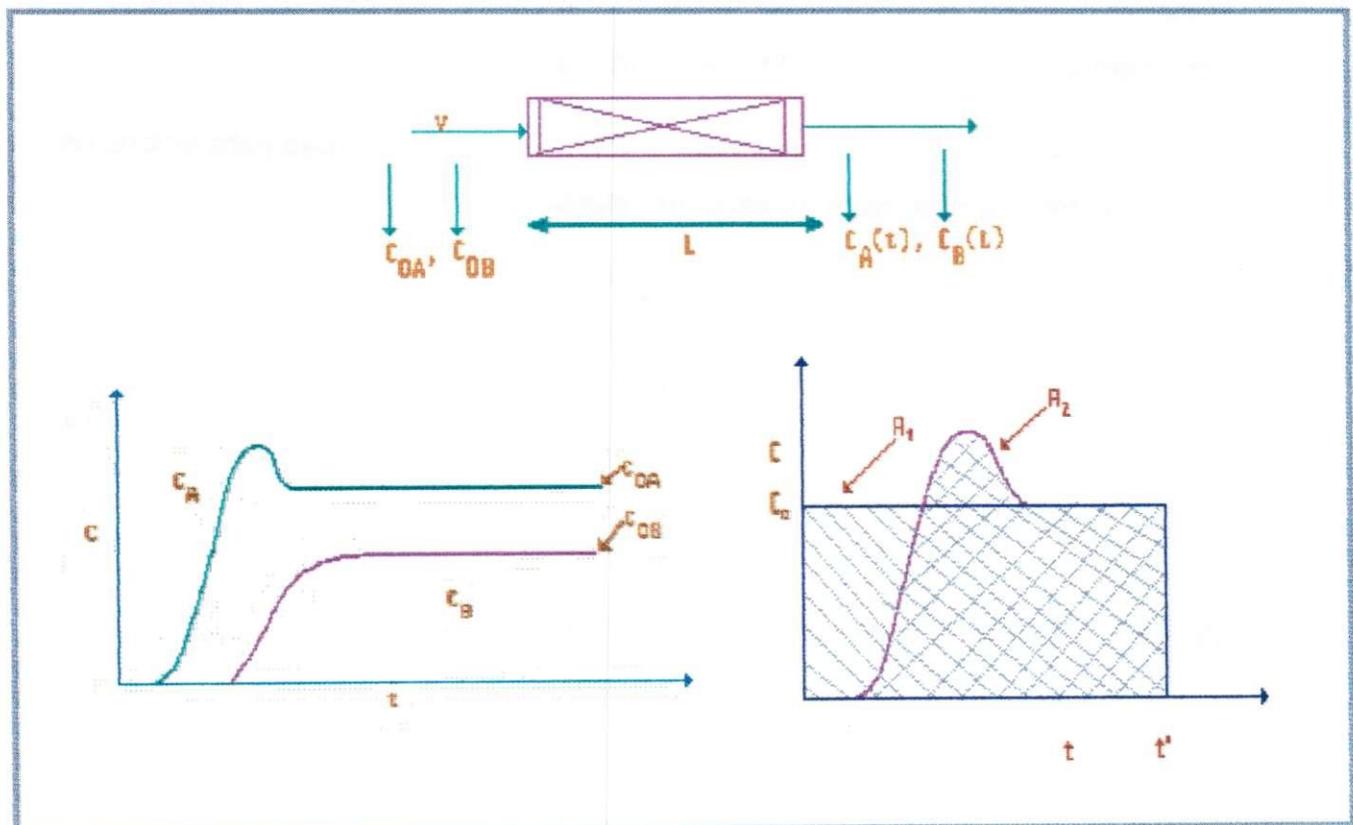


Figura 9. Curva de breakthrough para um sistema multicomponente (Ruthven, 1996).

4.3. Modelos matemáticos para leito fixo

Considerando um elemento de leito, como ilustrado na Figura 10, em que um fluido de concentração $c(z,t)$ cruza o leito adsorvente com uma porosidade ε e uma velocidade v , é possível descrever um modelo matemático, para representar o comportamento dinâmico do sistema.

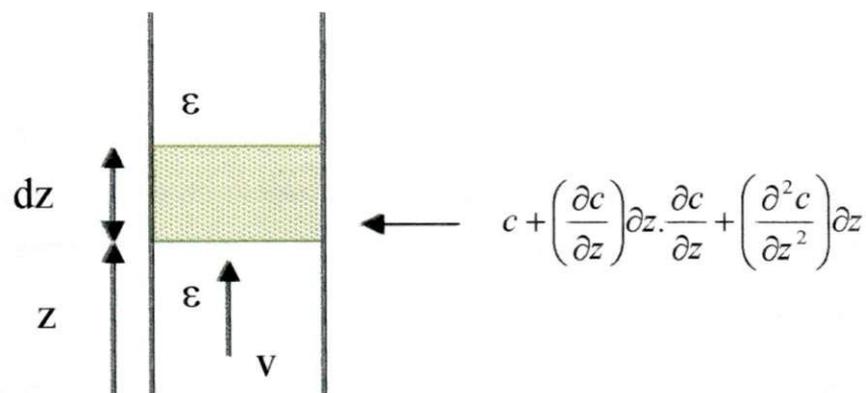


Figura 10. Elemento de leito fixo, (RUTHVEN 1984).

A equação que mostra este comportamento é dada por:

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (14)$$

O balanço de massa para uma partícula adsorvente fornece a taxa de adsorção na partícula. Esta taxa de adsorção é dada a seguir:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, c) \quad (15)$$

Embora a equação 15 seja escrita como uma simples equação, a expressão da taxa de transferência de massa é constituída, geralmente, de uma série de equações, que envolve uma ou mais equações, com condições de contorno associadas, as quais incorporam hipóteses simplificatórias, para as quais a expressão da taxa de transferência de massa pode ser reduzida em tempos suficientemente longos (RUTHVEN, 1984).

Neste modelo, os efeitos de todos os mecanismos que contribuem para a dispersão axial são agrupados em um coeficiente de dispersão axial efetivo, (D_L), o qual se encontra presente em uma grande variedade de processos de adsorção em fase líquida.

Os modelos matemáticos mais detalhados incluem, além da dispersão axial, 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).

4.4. Classificação dos sistemas de transição

4.4.1. Sistemas de transição simples

O comportamento dinâmico dos sistemas de adsorção pode ser classificado de acordo com a natureza da transferência de massa, determinada pela forma das relações de equilíbrio, e pela complexidade do modelo matemático requerido para descrever o sistema, o qual depende da concentração dos componentes possíveis de serem adsorvidos, presentes no sistema.

Com relação às isotermas de equilíbrio, pode-se distinguir três casos gerais, dependendo da faixa de concentração correspondente à transição desejada: equilíbrio favorável, equilíbrio linear e equilíbrio desfavorável.

O efeito da forma da isoterma de equilíbrio para uma coluna de leito fixo pode ser convenientemente expressa em termos das variáveis $(q^* - q_0) / (q_0 - q_0')$ e $(c - c_0') / (c_0 - c_0')$, como mostrada na Figura 10 (RUTHVEN 1984).

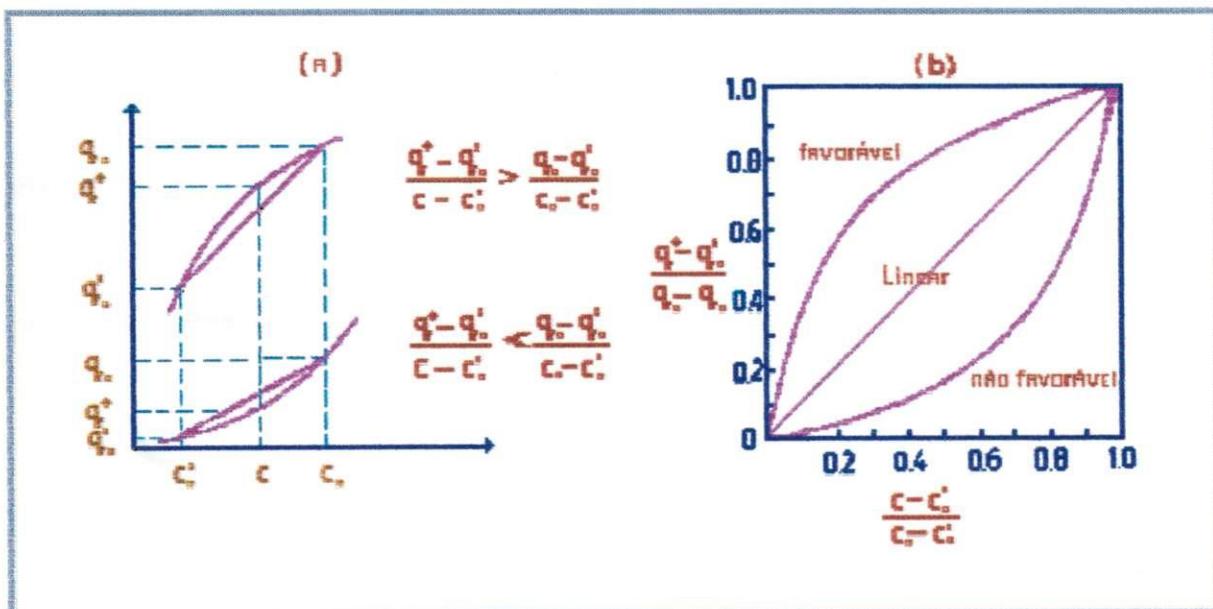


Figura 11. (a) Isotermas de equilíbrio e (b) Diagrama de equilíbrio mostrando as diferenças entre sistemas favorável, não favorável e linear (RUTHVEN, 1984).

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

Segundo RUTHVEN (1984), é possível ter a seguinte classificação para um sistema de transição simples:

1. Natureza das relações de equilíbrio:

- a. Isoterma linear
- b. Isoterma favorável
- c. Isoterma não favorável

2. Sistema isotérmico ou aproximadamente isotérmico:

- a. Isotérmico – Resistência à transferência de calor pode ser desprezível.
- b. Aproximadamente isotérmico – Ocorre em sistemas cromatográficos quando as espécies adsorvidas possuem um alto calor de adsorção ou estão presentes em altas concentrações,

3. Concentração dos componentes que serão adsorvidos:

- a. Sistema diluído – O adsorvato está presente em baixas concentrações na presença de um inerte.
- b. Sistema concentrado – Os adsorvatos estão presentes em altas concentrações.

4. Modelo de fluxo:

- a. Fluxo pistonado – Dispersão axial desprezível.

b. Sem fluxo pistão – Dispersão axial significativa.

5. Complexidade Cinética:

a. Resistência à transferência de massa desprezível.

b. Apenas uma resistência à transferência de massa.

c. Duas resistências à transferência de massa:

i. Resistência ao filme externo.

ii. Resistências ao macroporo e ao microporo (duas resistências internas).

d. Três resistências à transferência de massa:

i. Resistência no filme externo.

ii. Resistência no macroporo.

iii. Resistência ao microporo.

4.4.1.1. Modelos para sistemas de transição simples

Uma solução analítica geral para os sistemas de transição simples que apresentam uma relação de equilíbrio não linear, (isoterma de Langmuir), está ilustrada na Tabela 4, a seguir (RUTHVEN, 1984).

Tabela 4.0. Modelo de Thomas (RUTHVEN, 1984)

Equações Dimensionais	Equações Adimensionais
$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (16)$	$\frac{\partial (c/c_0)}{\partial \xi} + \frac{\partial (\bar{q}/q_0)}{\partial T} = 0 \quad (17)$
$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k[c(q_s - q) - \beta q(c_0 - c)] \quad (18)$	$\frac{\partial (\bar{q}/q_0)}{\partial T} = \left(\frac{c}{c_0} \right) \left(1 - \frac{\bar{q}}{q_s} \right) - \beta \left(\frac{\bar{q}}{q_0} \right) \left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \quad (19)$
$\tau = (kc_0)(t - z/v) \quad (20)$	$\xi = \frac{kq_0z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (21)$
<p>Solução</p>	
$\frac{c}{c_0} = \frac{J(\beta\xi, \tau)}{J(\beta\xi, \tau) + [1 - J(\xi, \beta\tau)] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \quad (22)$	
$J(\alpha, \beta) = 1 - \int_0^\alpha \exp(-\beta - \alpha) I_0(2\sqrt{\beta\xi}) d\xi \quad (23)$	

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

$$\beta = 1 - \frac{q_0}{q_s} \quad (24)$$

Para o cálculo dos parâmetros τ e ξ utilizados no modelo de Thomas, apresentado na Tabela 4, necessita-se do valor do parâmetro k , coeficiente

efetivo de transferência de massa. Este pode ser obtido por uma extensão da aproximação de Glueckauf como mostrada a seguir, na equação (25) e bastante utilizada para sistemas de adsorção em colunas (MOON et al., 1984):

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^3}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15K D_c} \quad (25)$$

Para a equação 25, a primeira parcela do segundo membro da equação refere-se à resistência no filme externo, o segundo termo à difusão no macroporo, e o terceiro termo à difusão no microporo.

Considerando a forma da isoterma de Langmuir linear para baixas concentrações, o valor de K pode ser obtido pela seguinte relação:

$$dq^*/dc = K \quad (26)$$

entretanto, para a isoterma de Langmuir:

$$\frac{dq^*}{dc} = \frac{bq_s}{(1+bc)^2} \quad (27)$$

4.4.2. Sistemas de transição múltipla

Considerando i espécies que serão adsorvidas, passando pelo elemento de leito mostrado anteriormente na Figura 10, e sendo a concentração da fase fluida dada como $c_i(z,t)$, a equação do balanço de massa para cada componente será:

$$-D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc_i) + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (28)$$

O balanço de massa na partícula adsorvente produz a taxa de adsorção para cada componente, a qual pode ser escrita na forma generalizada:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = f(q_i, q_j, \dots, c_i, c_j) \quad (29)$$

onde, entende-se que a função pode representar as equações de difusão associadas com as condições de contorno (RUTHVEN, 1984).

Para estes sistemas, onde mais de um componente é adsorvido, com relação de equilíbrio de Langmuir, o fator de separação β , descrito anteriormente na Equação 24, pode ser representado pela seguinte equação:

$$\beta_{ij} = \frac{\phi_i \phi_j^*}{\phi_i^* \phi_j}$$

$$\phi_i = \frac{c_i}{c_0}, \quad c_0 = c_i + c_j \quad (30)$$

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

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

1. Sistema de Transição Simples:

- a) Um adsorvato com um inerte, isotérmico ou quase isotérmico.
- b) Dois adsorvatos sem inerte, isotérmico ou quase isotérmico.

2. Sistemas de Dupla Transição:

- a) Dois adsorvatos com inerte, isotérmico.
- b) Três adsorvatos sem inerte, isotérmico.
- c) Um adsorvato com inerte, adiabático.
- d) Dois adsorvatos sem inerte, adiabático.

2. Sistemas de Múltipla Transição:

- a) Quatro ou mais componentes, isotérmico.
- b) Três ou mais componentes, adiabático.
- c) Três componentes, isotérmico, com seletividade reversível.
- d) Dois componentes, adiabático, com seletividade reversível.

O comportamento para a adsorção em leito fixo de sistemas multicomponentes é, em geral, similar ao comportamento observado para sistemas com um único componente, principalmente quando este se comporta de forma isotérmica na presença de um inerte e todas as espécies adsorvidas estão presentes em baixas concentrações.

Para a maioria dos sistemas práticos de adsorção, a situação é mais complicada, uma vez que a coluna de leito fixo se comporta adiabaticamente, mais que isotermicamente e estão presentes mais de uma espécie a serem adsorvidas na alimentação.

Quando se trabalha com altas concentrações e sistemas não-isotérmicos, as considerações feitas para sistemas com um único componente não podem ser aplicadas, uma vez que o comportamento do equilíbrio da adsorção é afetado tanto pelos demais componentes presentes, como também pela temperatura (RUTHVEN 1984).

Os sistemas e os modelos matemáticos aqui descritos foram os utilizados por nós, para a modelagem dos dados experimentais.

5.0. Introdução

Neste capítulo, enfocaremos um pouco os adsorventes mais utilizados nos processos de separação por adsorção.

Descreveremos também, sobre as biomassas utilizadas neste trabalho de pesquisa.

5.1. Adsorventes

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem estruturas microcristalinas, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (PERRY e CHILTON, 1980).

Segundo RUTHVEN (1988) e GIANNETO (1990), um dos principais requisitos para o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha, ou até mesmo, o desenvolvimento de adsorventes adequados, de modo a se obter a separação desejada. Este deve possuir as seguintes características:

- Alta seletividade – o adsorvente deve ser capaz de adsorver preferencialmente um ou mais componentes semelhantes.
- Boa capacidade de adsorção – o adsorvente deve ser capaz de adsorver grandes quantidades de soluto. Para isso, necessita possuir uma área específica elevada, caso contrário, o equipamento

necessário para o processo de separação se torna grande e dispendioso.

- Estabilidade – esta propriedade é necessária para que o adsorvente tenha capacidade de resistir aos impactos mecânicos sofridos durante o manuseio e às elevações de temperatura, durante o processo de dessorção.

Vários são os materiais adsorventes empregados na adsorção de poluentes orgânicos provenientes do petróleo. Dentre estes adsorventes, têm-se a vermiculita, a alumina, as argilas, a palha, o feno, o sabugo de milho, a casca de amendoim, o carvão ativo, as fibras de algodão, entre outros (RIBEIRO et al., 2000).

De todos estes materiais adsorventes, o carvão ativo tem se apresentado como uma importante fonte de pesquisa. Este pode ser de origem mineral ou vegetal, podendo ser utilizado na forma pulverizada ou granular (JIANLONG et al., 2000). O carvão ativo é caracterizado por ser um material altamente poroso, com uma elevada área superficial interna, o que lhe fornece a propriedade de elevada capacidade de adsorção para moléculas orgânicas (COUTINHO, 2000; AKSU e YENER, 1998; ELTEKOVA et al., 1997). Entretanto o mesmo possui uma série de desvantagens. Dentre estas está o fato de que o carvão ativo possui processos de fabricação e regeneração (química e térmica) bastante dispendiosos, apresentando assim, um alto custo industrial (AKSU e YENER, 2001).

5.2. Aplicações da biotecnologia

A fim de reduzir o alto custo apresentado por alguns processos de separação por adsorção, principalmente devido ao elevado valor de alguns adsorventes, e também minimizar a agressão ao meio ambiente, vários métodos alternativos têm sido estudados. Entre estes métodos, pode-se citar o uso de bioamassas, que é uma área promissora da biotecnologia.

A biotecnologia é o conjunto de técnicas que permite implantar processos na indústria farmacêutica, no cultivo de mudas, no tratamento de despejos sanitários pela ação de microorganismos em fossas sépticas, entre outros. A biotecnologia explora o conhecimento nas áreas de microbiologia, bioquímica, genética, engenharia química, informática, entre outras. Tem como agentes biológicos, os microorganismos, células e moléculas, resultando em bens como alimentos, bebidas, produtos químicos e farmacêuticos, energia, pesticidas, etc. Contribui com alguns serviços como: purificação de água, tratamentos de resíduos, controle de poluição, entre outros (SEABRA et al, 1999).

Dentre as pesquisas desenvolvidas pela biotecnologia, encontra-se a bioadsorção. A bioadsorção consiste em um processo de purificação em que os materiais tóxicos são removidos das soluções aquosas através da adsorção por biomassas (SILVA et al., 2000).

A bioadsorção é geralmente utilizada para o tratamento de águas residuárias que contém íons metais pesados em sua composição, mas a sua aplicação no tratamento de efluentes industriais, contaminados com produtos orgânicos, tem despertado grande interesse (AKSU e YENER, 1998).

O processo de bioadsorção possui grande vantagem para o desenvolvimento de um processo industrial, quando comparado com os demais métodos convencionais de tratamento, como: precipitação com cal virgem ou com bisulfeto (H_2S) e a troca iônica, uma vez que se apresenta como um processo

com baixo custo operacional, além de possuir uma alta eficiência na desintoxicação de efluentes (JIANLONG et al., 2000).

Dentre os processos industriais que utilizam a bioadsorção estão a remoção de íons metais pesados (LISTER et al., 2001; VALDMAN et al., 2001; KHOO et al., 2001; YAN et al., 2001), e também o tratamento de efluentes industriais contaminados com poluentes orgânicos (AKSU et al., 2000; SUSU, 2000).

5.3. Biomassas

Biomassa é um termo utilizado para designar uma série de materiais orgânicos como árvores, plantas aquáticas, resíduos agrícolas, entre outros, que podem ser queimados diretamente ou transformados em outros elementos capazes de serem utilizados como combustível, como o etanol, metanol, biogás, carvão ativo, óleos, etc. (MCKENDRY, 2002a).

Em geral, as biomassas representam uma fonte de energia limpa, ou seja, não produzem poluição, nem se esgotam, pelo contrário, podem até eliminar parte da poluição devido ao uso produtivo, que forma lixo e outros detritos.

Atualmente, crescem as possibilidades de desenvolvimento para converter a biomassa em formas mais nobres de energia, como a eletricidade e o combustível (líquido e gasoso), com processos mais eficientes. Esses usos poderão contribuir para uma maior diversificação das fontes de energia (MCKENDRY, 2002b).

Provavelmente, as principais fontes de energia do século XXI serão de origem biológica, produzida, a partir, da biotecnologia. A Agência Internacional de

Energia (AIE), calcula que dentro de mais ou menos 20 anos, cerca de 30,0% do total de energia consumida pela humanidade será proveniente de biomassas.

A abundância das fontes de biomassas disponíveis, como os resíduos agrícolas que são descartados diariamente, a vasta gama de processos de transformação utilizados para a sua valorização e a diversidade de produtos energéticos obtidos para o uso dos consumidores, levam o país a desenvolver um amplo espectro de atividades no campo da biomassa.

A energia advinda das biomassas é considerada durável a partir do momento em que se pode, através do manejo correto, garantir seu ciclo, por exemplo, garantindo reflorestamento ou o replantio. É renovável no sentido de que toda a energia obtida da biomassa, vem de processos biológicos, que aproveitam a energia solar. Essa energia, se não aproveitada, acaba retornando ao ambiente através da digestão e da putrefação das plantas (MCKENDRY, 2002c).

As biomassas produzidas ou colhidas, em estado metabólico ativo ou inativo, podem ser imobilizadas por algumas técnicas como: encapsulamento, empacotamento, formação de biofilmes, etc., ou ainda, utilizadas na forma granular, para a formação de partículas de bioadsorventes. Estas possuem um comportamento similar ao das resinas de troca iônica. Estas partículas de bioadsorventes, geralmente, são utilizadas em reatores de leito fixo, formando unidades de tratamento contínuo de efluentes (HATZIKIOSEYIAN et al., 2001).

De acordo com TSAI et al., (2000), os materiais citados anteriormente, são bastante abundantes e podem ser utilizados como matéria-prima para a fabricação de novos produtos adsorventes, como o carvão ativo, bem como, empregados na sua forma natural, diminuindo assim o custo operacional do processo. Estudos recentes com a biomassa seca de diversas espécies de plantas aquáticas, com alta capacidade de reprodução e abundantes em diversos locais do Brasil, mostram que algumas espécies são ótimos adsorventes, em especial a biomassa da *Salvinia sp.* (popularmente conhecida como sambabaia

aquática, erva-de-sapo, murerê), que se mostra importante para a remoção de compostos orgânicos do meio aquoso (COSSICH et al., 2000).

5.3.1. Adsorção de metais pesados

O rápido aumento das atividades industriais e, conseqüentemente, a poluição gerada por seus processos tem causado sérios problemas ambientais, entre estes, pode-se citar, a descarga de íons metais pesados para o meio ambiente. (CHEN et al., 2004; SHUDA et al., 2001; KADIRVELU et al., 2003; RAO et al. 2002)

A crescente preocupação da contaminação do meio ambiente, por íons metais pesados tem sua origem nos numerosos riscos, que estes podem causar à saúde de seres humanos e animais.

Os íons metais pesados são introduzidos nas águas residuárias, através do descarte destes íons metais pelas indústrias de baterias, de fertilizantes, das indústrias de ligas metálicas, de petróleo entre outras (MOZAMMEL et al., 2002; KADIRVELU et al., 2003).

Vários métodos físico-químicos, tais como precipitação, oxidação ou redução química, tratamentos eletroquímicos, separação por membranas, evaporação, troca iônica, têm sido amplamente utilizados, para a remoção de íons metais pesados, presentes em efluentes industriais. Estes processos, além de caros, muitas vezes são ineficientes para a remoção de íons metais, dependendo da concentração do mesmo no efluente, além de apresentar o problema do resíduo final que será depositado, (SUH et al, 2001; KADIRVELU et al., 2003). Outro ponto negativo nos processos convencionais é que estes não reduzem

suficientemente o contaminante, para que se possa atingir os padrões legais estabelecidos (SHUKLA et al., 2002; KESENCI et al, 2002).

Desta forma, a bioadsorção de íons metais pesados, por biomassa, tem-se tornado uma alternativa potencial aos métodos físico-químicos para o tratamento de efluentes (SUDHA et al., 2001), sendo aplicados com sucesso na remoção de íons metais pesados, tais como cobalto, cádmio, mercúrio, zinco e chumbo. (SUH et al, 2001)

A utilização de biomassas para a bioadsorção de íons metais pesados presentes em efluentes, tem sido feita, cada vez mais nas últimas duas décadas em função da sua performance e baixo custo apresentados. O de processo separação por bioadsorção para o tratamento de efluentes possui reconhecidas vantagens sobre os métodos de tratamento convencionais, uma vez que a biomassa pode ser reutilizada; os íons metais podem ser removidos da solução e assim recuperados, tempos depois da operação, após o equilíbrio ser alcançado (CHOJNACKA et al., 2004).

A bioadsorção de íons metais segue mecanismos complexos, que quantitativamente e qualitativamente, diferem de acordo com a espécie de biomassa utilizada, sua origem e processamento.

Reatores em leito fixo são bastante utilizados para a remoção de íons metais presentes em efluentes, como também, na remoção de compostos orgânicos (CHEN et al., 2004).

A adsorção em carvão ativo é altamente eficiente na remoção de íons metais pesados que se encontram presentes em efluentes industriais. Este material pode ser obtido da casca do amendoim, caroços de amêndoa, de oliva e de pêssego como também obtidos do coco (MOZAMMEL et al., 2002; KADIRVELU et al., 2003).

O alto custo do carvão inibe, porém, o seu uso, em grande escala, de modo que, para uma remoção eficiente e econômica, necessita-se de pesquisas para a

busca de materiais econômicos, que possam ser úteis nestes processos de remoção de contaminantes.

A utilização de resíduos agrícolas para este fim, tem despertado um grande interesse de pesquisadores, uma vez que estes materiais são desperdiçados e representam assim mais um problema ambiental devido a fatores de eliminação (SHUKLA et al., 2002).

As usinas de álcool e açúcar produzem uma grande quantidade de resíduos, como o bagaço de cana. Este resíduo gerado tem sido utilizado na eliminação de íons metais pesados como cádmio e níquel. Este fato comprova que um material barato pode ser utilizado, com grande eficiência, na eliminação destes íons metais, os quais seriam descartados no meio ambiente (GUPTA et al., 2003; RAO et al., 2002; GUPTA et al., 2004)

5.4. Adsorventes pesquisados

5.4.1. Sabugo de Milho

O milho tem sido o alimento de sustentação do crescimento mundial da população, sendo considerando, juntamente com o arroz e o trigo as três principais culturas de cereais do mundo. Este produto, em função do seu potencial produtivo, composição química e valor nutritivo constitui-se num dos mais importantes cereais cultivados e consumidos no planeta.

O milho tem mostrado números crescentes de produção, chegando a alcançar 30 milhões de toneladas por ano, enquanto o arroz e o trigo seguem estáveis.

O milho é o cereal mais cultivado no Brasil, com uma produção média, nos últimos dois anos de 34,8 milhões de toneladas, o que corresponde a aproximadamente 40% do total de grãos produzidos. Sua produção se distribui por todos os estados brasileiros. Grande parte do milho produzido no Brasil, cerca de 27% permanece nas propriedades para uso próprio. Do total consumido, 60% é destinado para alimentação animal, sendo o setor avícola o maior consumidor (12 milhões de toneladas de grãos), o que corresponde a um total de 33% do milho consumido no país. Apenas 13% do milho consumido, (cerca de 4700 milhões de toneladas), foi destinado para uso industrial e humano.

A utilização deste material para a fabricação de carvão ativado tem aumentado bastante (TSAI et al 2001, 2000 e 1998).

5.4.2. Serragem de madeira

As indústrias do ramo madeireiro, como as serrarias, indústrias moveleiras e cooperativas são responsáveis pela geração de uma quantidade apreciável de resíduos, como serragem, maravalha, lascas, entre outros. Estes resíduos, são utilizados como fonte de matéria-prima para outras indústrias como material de base para aviários, como combustível na geração de vapor para estufas de secagem. Geralmente estes resíduos são depositados em determinados locais, causando vários problemas de poluição ambiental.

A madeira é um material heterogêneo que apresenta grandes variações nas suas composições físicas, químicas e anatômicas. Estas diferenças de composição ocorrem tanto de árvore para árvore como também dentro da própria espécie química, em função da idade, fatores genéticos e ambientais. Deste modo torna-se difícil avaliar as suas propriedades.

A composição química da madeira é bastante complexa. Os tecidos das madeiras são constituídos por muitos componentes químicos que são distribuídos desuniformemente em função da sua estrutura anatômica. A maioria das substâncias da madeira são compostos por materiais que apresentam alto peso molecular, como a celulose, a hemicelulose e a lignina.

Os resíduos da madeira constituem uma forma de biomassa, ou seja, são materiais orgânicos compostos basicamente de carbono e hidrogênio.

5.4.3. Mesocarpo do coco

O consumo de água de coco verde, em qualquer estação do ano, é crescente e vem se destacando como um produto bastante promissor no mercado brasileiro, apresentando um crescimento de consumo estimado em 20,0% ao ano. Atualmente o Brasil é líder mundial na produção de coco verde, com uma área de aproximadamente 57 mil hectares.

O que não se poderia imaginar é que o consumo desta fruta pode gerar uma grande quantidade de resíduos sólidos. Estima-se que apenas na Grande Rio, por exemplo, são mais de 400 toneladas de cascas de coco depositadas nos lixões. No Nordeste brasileiro, estes resíduos representam quase 70% dos lixos gerados nas praias. Para se ter uma idéia da quantidade de resíduos gerados, para cada 250 ml de água de coco são produzidos 1 kg de resíduo.

A casca de coco verde, sub produto do uso e da industrialização da água de coco, é depositada em lixões nas margens de estradas. É um material de difícil decomposição, uma vez que este produto demora de 8 a 12 anos para se decompor. Pesquisas revelam que 80 a 85 % do peso bruto do coco é descartado como lixo (CARRIJO et al, 2004).

O coco se desenvolve a partir de uma semente chamada de drupa (fruto carnoso provido de núcleo muito duro, como pêssego e manga). O fruto apresenta a forma ovóide, dependendo da variedade, o que também delimita o seu tamanho.

O coco é formado de várias partes que são ilustradas na Figura 12: exocarpo, mesocarpo, endocarpo e endosperma. O exocarpo ou epicarpo, que é uma camada muito fina que cobre o mesocarpo fibroso. Estes dois elementos formam a casca de coco (aproximadamente 5 cm de espessura, dependendo da variedade). Por baixo desta camada, encontra-se o endocarpo, lenhoso, muito duro, denominado de casquilho ou quenga.

Os frutos verdes encontram-se quase que totalmente preenchido por uma substância conhecida como água de coco, cuja quantidade e composição mudam à medida que o fruto amadurece. Nos frutos completamente maduros, esta água desaparece, quase que completamente e aparece e forma-se o endosperma sólido, de cor branca.

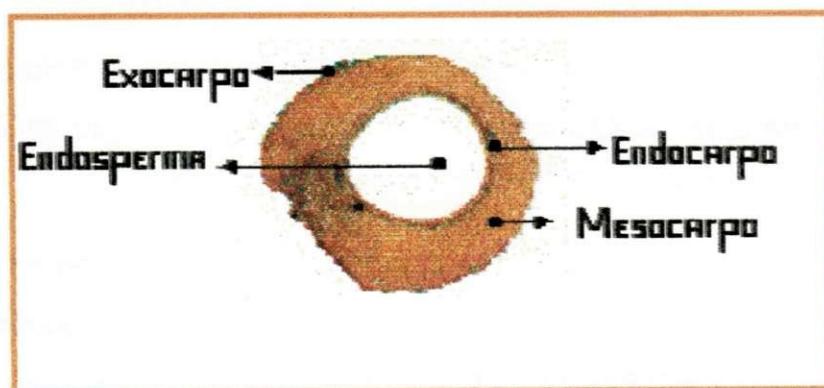


Figura 12. Partes do coco.

Vários métodos alternativos têm sido estudados para a utilização da casca de coco verde processada, que além dos aspectos sociais e econômicos apresentados, possui grande importância do ponto de vista ambiental.

A casca de coco tem sido a utilização como substrato de plantas (CARRIJO et al., 2004) e para a fabricação de carvão ativo, utilizado na remoção de íons metais pesados e no tratamento de efluentes (KADIRVELU et al., 2003 e MOZAMMELA et al., 2002). Neste trabalho, será utilizado como adsorvente para compostos orgânicos provenientes do petróleo.

5.4.4. Bagaço de cana de açúcar

A cana de açúcar é, historicamente, um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo cultivada desde a época da colonização.

O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, sendo então responsável por 24% do total, o que equivale a aproximadamente 4,0 milhões de hectares produzidos.

A cana de açúcar é a cultura de maior importância no Estado de Alagoas, ocupando uma área de 420 mil hectares, com uma produção de 25 milhões de toneladas. Deste total 30 a 33% se transforma em bagaço.

O bagaço de cana de açúcar é o resultado da extração do caldo após o esmagamento nas moendas. É um produto rico em conteúdo celular o que possibilita a sua utilização na fabricação de açúcar e álcool.

O bagaço de cana de açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira. Estima-se que, a cada ano, sobrem de 5 a 12 milhões de toneladas deste material, que corresponde a aproximadamente 30% da cana moída.

As próprias usinas utilizam 60 a 90 % deste bagaço como fonte de energia (substituindo o óleo combustível no aquecimento de caldeiras) e na geração de

energia elétrica. O bagaço, como combustível, veio substituir a lenha, que foi a fonte energética utilizada durante vários anos.

Existem alguns usos potencialmente não energéticos para o bagaço de cana, alguns deles já viabilizados comercialmente. Entre eles tem-se o seu emprego como matéria-prima na indústria de papel e papelão, na fabricação de aglomerados, na indústria química, como material alternativo da construção civil, como ração animal e na produção de biomassa microbiana.

Mesmo assim, ainda existe um excedente deste material que não é utilizado, causando sérios problemas de estocagem e poluição ambiental. Alguns autores afirmam que este excedente pode chegar a 10% em usinas com destilaria em anexo ou a 30 % com destilarias autônomas.

Como a quantidade de bagaço produzida é muito grande, cerca de 30% da cana moída, criou-se um grande potencial para a geração de energia elétrica, para fins comerciais. A tecnologia já existente permite, gerar 100 quilowatts – hora por tonelada de bagaço. A maior disponibilidade ocorre entre os meses de maio e setembro, precisamente durante o período de chuvas escassas na maior parte do Brasil.



VI Materiais utilizados

6.0. Introdução

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e os equipamentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. Também serão descritas todas as informações, referentes aos equipamentos utilizados e informações sobre as biomassas utilizadas.

6.1. Tratamento dos adsorventes

As biomassas selecionadas para o desenvolvimento deste trabalho foram: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana de açúcar. Estas foram escolhidas devido à grande facilidade de adquiri-las, uma vez que, são abundantes na Região Nordeste.

O fluxograma ilustrado na Figura 13 descreve, de forma geral o tratamento a que cada biomassa foi submetida.

Antes de serem submetidos a qualquer tratamento, os adsorventes adquiridos foram triturados e peneirados para obtenção de uma granulometria entre 1,00 a 2,00 mm. Esta granulometria foi obtida, passando-se a biomassa triturada em um conjunto de peneiras da Série Tyler em um vibrador, aproveitando-se o resíduo que se encontrava entre as peneiras de malha 8 e 14 mesh. Essa mesma granulometria foi utilizada por TSAI et al., (2000).

Os adsorventes foram testados de duas maneiras: em sua forma natural seca, e com um pré-tratamento ácido, com a finalidade de comparar os valores de capacidade de adsorção da biomassa com e sem tratamento ácido.

Para as biomassas selecionadas, na forma "in natura" e com o pré-tratamento ácido, foram determinadas algumas características químicas como: teor de umidade, matéria volátil, teor de cinzas, carbono fixo, de acordo com o procedimento experimental descrito por ADAD (1982).

Também foram determinadas as porosidades do leito, utilizando o equipamento porosímetro e testes em leito fixo.

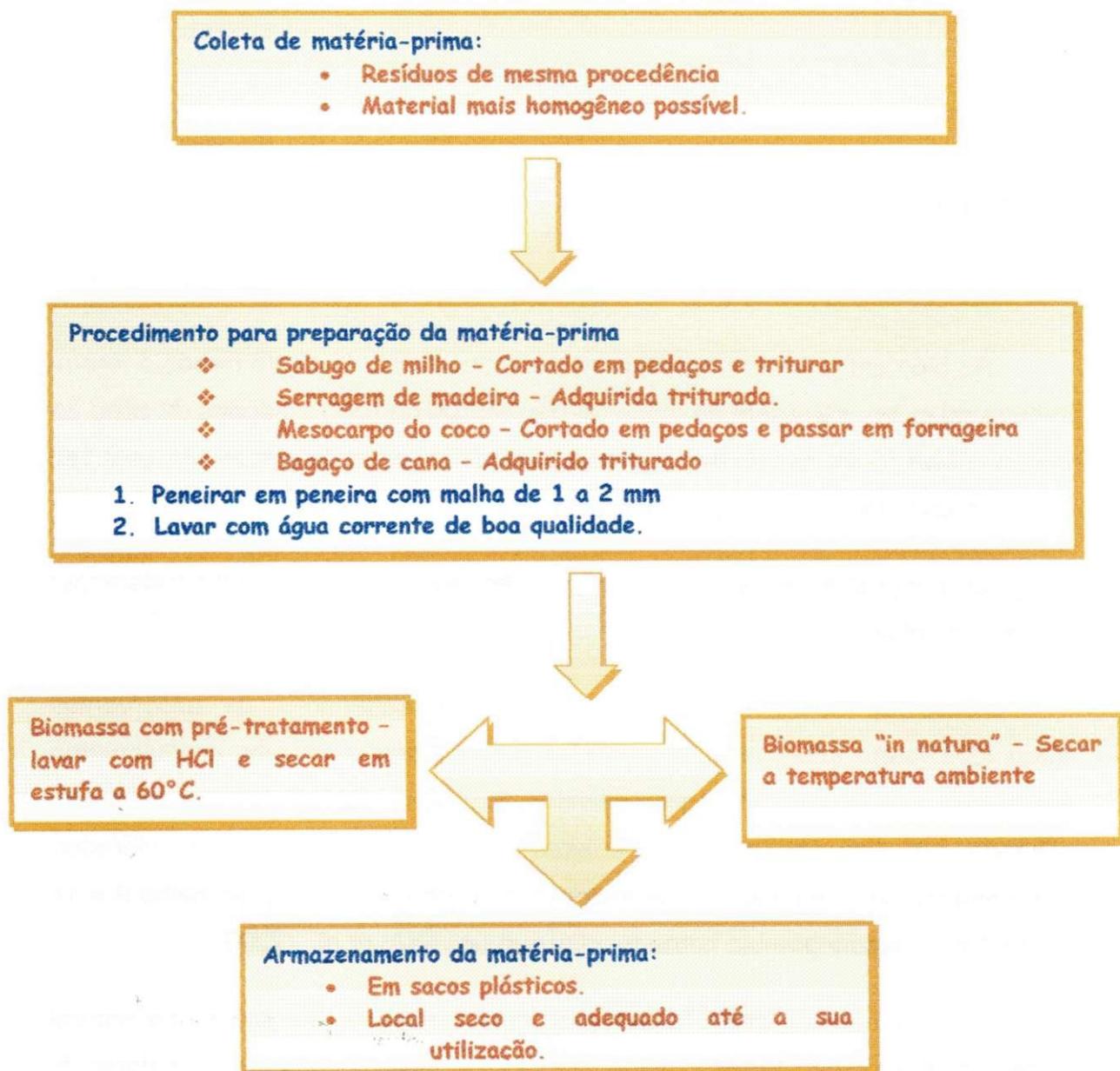


Figura 13. Processo para aquisição e tratamento das biomassas

6.1.1. Adsorventes sem pré-tratamento

Para a realização dos testes com a biomassa sem tratamento químico efetuou-se inicialmente a lavagem do material com água destilada suficiente para encharcar o material, em um funil de separação, sob agitação manual por 10 minutos, segundo a metodologia de PETRONI et al., (1999).

Este procedimento permitiu a remoção de materiais indesejáveis, tais como açúcares, taninos, lignina, entre outros, que de alguma forma prejudicariam os resultados experimentais. Logo em seguida, estes materiais adsorventes foram submetidos à secagem em temperatura ambiente.

6.1.2. Adsorventes com pré-tratamento ácido

Para a biomassa submetida ao pré-tratamento ácido, após a lavagem do material, como anteriormente descrito no item 6.1.1, esta foi submetida a um tratamento ácido.

Este tratamento consistia em lavagem do material com uma solução de ácido HCl, 0,5 M, em um reator agitado por 30 minutos com agitação constante de 600 rpm.

Este tratamento teve a finalidade de disponibilizar os sítios de adsorção, eliminando materiais que poderiam estar fixados na estrutura do material adsorvente.

6.2. Adsorventes utilizados

6.2.1. Sabugo de milho

O sabugo de milho, utilizado em todos os experimentos realizados, foi adquirido de agricultores residentes na Zona Rural do Município de Campina Grande, PB, os quais encontravam-se lançados no meio ambiente.

A caracterização física e química deste material está mostrada na Tabela 5.

Tabela 5. Características físicas e químicas do sabugo de milho

Sabugo de Milho		
Análises realizadas	Sem tratamento ácido	Com pré-tratamento ácido.
Umidade (%)	27,0 ± 0,20	26,0 ± 0,20
Matéria volátil (%)	25,7 ± 0,15	25,4 ± 0,20
Teor de cinzas (%)	27,0 ± 0,22	26,3 ± 0,15
Carbono fixo (%)	20,3 ± 0,15	22,1 ± 0,15
Granulometria (mm)	1,00 - 2,00	1,00 - 2,00
Porosidade do leito	0,412	0,415

Este material foi submetido aos procedimentos anteriormente descritos no item 6.1, e testados com e sem tratamento ácido.

6.2.2. Serragem de madeira

A serragem de madeira foi adquirida da madeireira “MAPA – MÓVEIS RÚSTICOS”, sediada em Campina Grande – PB, e era constituída de resíduos obtidos da fabricação de móveis, os quais se encontravam espalhados por todo o estabelecimento.

Este material foi submetido aos tratamentos descritos no item 6.1, e testado com e sem pré-tratamento ácido.

A caracterização física e química da serragem de madeira, tanto com e sem o pré-tratamento ácido está ilustrada na Tabela 6.

Tabela 6. Características físicas e químicas da serragem de madeira

Serragem de madeira		
Análises realizadas	Sem tratamento	Com pré-tratamento ácido.
Umidade (%)	15,0 ± 0,22	12,8 ± 0,21
Matéria volátil (%)	83,2 ± 0,18	83,2 ± 0,15
Teor de cinzas (%)	91,4 ± 0,22	87,6 ± 0,20
Carbono fixo (%)	89,6 ± 0,16	83,4 ± 0,15
Granulometria (mm)	1,00 - 2,00	1,00 - 2,00
Porosidade do leito	0,425	0,426

6.2.3. Mesocarpo do coco

As cascas de coco obtidas para a realização dos testes eram pertencentes aos agricultores do Município de Campina Grande, Pb, e estavam dispostos no meio ambiente.

Para esta pesquisa utilizou-se apenas o mesocarpo, o qual foi submetido ao mesmo tratamento empregado para as outras biomassas com e sem pré-tratamento ácido.

A caracterização do mesocarpo do coco, tanto sem pré-tratamento como com o pré-tratamento ácido, estão ilustradas na Tabela 7.

Tabela 7. Características físicas e químicas do mesocarpo do coco.

Mesocarpo do coco		
Análises realizadas	Sem tratamento	Com pré-tratamento ácido.
Umidade (%)	15,9 ± 0,18	14,6 ± 0,20
Matéria volátil (%)	87,0 ± 0,17	91,0 ± 0,15
Teor de cinzas (%)	76,04 ± 0,22	85,4 ± 0,21
Carbono fixo (%)	78,94 ± 0,15	91,0 ± 0,15
Granulometria (mm)	1,00 - 2,00	1,00 - 2,00
Porosidade do leito	0,356	0,353

6.2.4. Bagaço de cana de açúcar

O bagaço de cana de açúcar foi adquirido da Destilaria GIASA, a qual se localizada no município de Pedras de Fogo, no Estado da Paraíba.

Este material foi adquirido após ter sido submetido a todos os processos utilizados na destilaria para obtenção do álcool e do açúcar.

O bagaço de cana de açúcar foi submetido aos tratamentos descritos anteriormente no item 6.1, e testado com e sem o pré-tratamento ácido.

A caracterização do bagaço de cana utilizado está ilustrada na Tabela 8:

Tabela 8. Características físicas e químicas do bagaço de cana.

Bagaço de cana		
Análises realizadas	Sem pré-tratamento	Com pré-tratamento ácido.
Umidade (%)	13,5 ± 0,21	13,0 ± 0,22
Matéria volátil (%)	73,1 ± 0,21	51,5 ± 0,20
Teor de cinzas (%)	74,5 ± 0,15	74,0 ± 0,18
Carbono fixo (%)	61,1 ± 0,17	38,5 ± 0,20
Granulometria (mm)	1,00 - 2,00	1,00 - 2,00
Porosidade do leito	0,41	0,42

6.3. Efluentes utilizados

Para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, foram realizados diversos ensaios experimentais com vários efluentes orgânicos.

Todos estes ensaios foram realizados com o objetivo de, inicialmente obter os valores da capacidade de adsorção das biomassas selecionadas, como também, otimizar o nosso sistema experimental, a coluna de leito fixo, para os testes com um efluente real, produzido em campos de petróleo. Procurou-se, com isso, tornar o experimento o mais real possível.

6.3.1. Gasolina comercial dispersa em água

Para os primeiros ensaios experimentais, com o objetivo de verificar se as biomassas selecionadas possuíam uma capacidade de adsorção para compostos orgânicos, simulou-se o efluente mediante uma dispersão de gasolina comercial em água.

A gasolina comercial utilizada foi adquirida do Posto Texaco, localizado na Avenida Aprígio Veloso, no bairro de Bodogongó, Campina Grande, PB, e contém em sua composição, 23 % de álcool.

Foram preparadas dispersões de gasolina em água, em concentrações variadas de gasolina, as quais foram utilizadas para a obtenção de curvas cinéticas e de equilíbrio.

A partir da análise das curvas cinéticas e de equilíbrio com as biomassas selecionadas anteriormente, sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, nas formas sem e com o pré-tratamento ácido, foram

escolhidas as biomassas que mais se adequavam para serem utilizadas em uma coluna de leito fixo, de acordo com os valores de capacidade de adsorção obtidos.

Para os testes em leito fixo, utilizou-se a mesma gasolina comercial, vendida no Posto antes mencionado. Estes testes servirão para otimizar o equipamento experimental, com as seguintes variáveis de entrada: concentração inicial de contaminante orgânico, vazão de operação e altura do leito fixo.

6.3.2. Efluente sintético

Após a otimização do equipamento experimental, coluna de leito fixo, utilizando gasolina comercial dispersa em água, foi então preparado um efluente sintético, formado por hidrocarbonetos e água.

Este efluente era composto de hidrocarbonetos, cujas concentrações foram obtidos mediante a estimativa de valores encontrados em campos de petróleo, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos (COOLES et al, 1991; MANGO, 1997).

Os hidrocarbonetos utilizados foram:

- Pentano P. A;
- Hexano P.A (formado por uma mistura de isômeros)
- Heptano P.A, e
- Iso-octano P.A.

6.3.3. Efluentes de campos de petróleo

6.3.3.1. Pólo Industrial de Guamaré

O Pólo de Guamaré foi construído pela PETROBRÁS para beneficiar o óleo e o gás natural provindos dos campos marítimos de Ubarana e Agulha, e dos campos terrestres de todo o Estado. Está localizado a 180 Km da cidade de Natal, no Rio Grande do Norte. É considerado o primeiro produtor de petróleo em terra, sendo o terceiro produtor nacional.

O pólo é constituído de:

- Estação de tratamento de óleo: Recebe e trata cerca de 115 mil barris de petróleo diariamente. Esta produção é enviada para refino através de navios que utilizam o Porto de Guamaré.
- Estação de compressores: recebe 2.200.000 m³ de gás natural por dia, e os comprime para que possam ser fracionados. É a maior estação de compressores da América Latina.
- Unidade de Processamento de Gás Natural: fraciona o gás natural, produzindo GLP, C 5+ e gás industrial. A produção local de GLP é de cerca de 310 ton/dia (26.000 botijões/dia), enquanto que a de gás industrial é de 730.000 m³/dia.
- Estação de Tratamento de Efluentes: trata toda a água e resíduos do processo, segundo as normas ambientais vigentes, antes desta ser descartada no mar.

Durante uma visita ao Pólo Industrial de Guamaré, foi possível conhecer as instalações industriais onde são desenvolvidas as atividades de tratamento e processamento de petróleo e gás natural.

Foi possível conhecer também o terminal de armazenamento e transferência de petróleo, as duas unidades de processamento do gás natural, a planta de produção de diesel e as duas estações de tratamento de efluentes, que tratam da água, separada do petróleo, antes de ser descartada no meio ambiente, em emissários submarinos.

A Estação de Tratamento de Efluentes recebe 80.000 m³/dia de líquidos, destes, 60.000 m³/dia são de água e apenas 20.000 m³/dia são de óleo.

A Estação de Tratamento de Efluentes recebe o óleo com aproximadamente 100 ppm de óleo na água. Dentre as etapas de tratamento empregadas para condicionar este efluente tem-se a separação física, a termoquímica, a floculação, entre outras. Após o condicionamento, o efluente com 10 ppm de óleo em água, aproximadamente, e é descartado em um emissário submarino.

Nesta pesquisa foram analisadas duas amostras de efluentes do Pólo Industrial de Guamaré. Uma amostra com 100 ppm de óleos e graxas (efluente 1), sendo esta amostra coletada logo após o recebimento na ETE. A outra amostra, chamada de efluente 2, foi coletada na entrada do tanque de floculação e continha 50 ppm de óleo em água.

6.4. Equipamentos utilizados

Os equipamentos, aqui descritos foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho de Tese, por ocasião das várias etapas experimentais realizadas.

A maioria dos ensaios experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Alguns ensaios experimentais foram realizados fora do Campus Universitário. Entre estes ensaios têm-se as análises por cromatografia gasosa, que foram realizados na Empresa FELINTO LTDA. Os ensaios por espectroscopia foram realizados no Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco e algumas análises foram realizadas também na Universidade Federal da Paraíba, UFPB - Campus III, na cidade de Areia PB.

6.4.1. Reator agitado

A Figura 14 ilustra o esquema de um reator agitado utilizado para a realização dos primeiros ensaios em laboratório em temperatura ambiente.

O agitador mecânico possui uma hélice e um visor digital, com o qual torna-se possível controlar a rotação.

Para a realização dos experimentos, o agitador mecânico foi colocado dentro de um Becker de 1000 litros onde então foram colocados os efluentes em estudo. Como se trabalhou com componentes voláteis, o Becker foi coberto com

um filme plástico durante a realização dos ensaios experimentais.

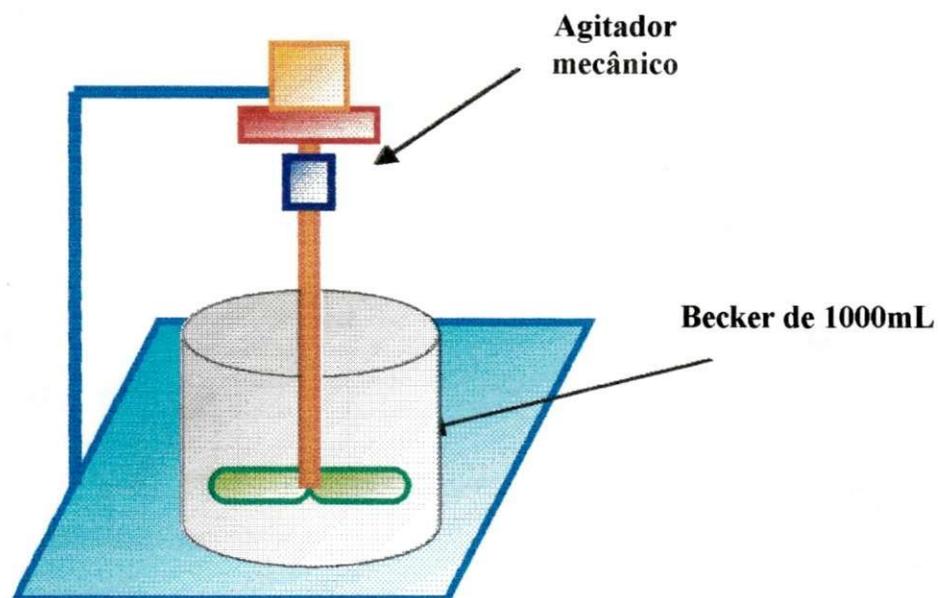


Figura 14. Esquema do reator agitado

Este equipamento foi utilizado para a seleção dos materiais adsorventes, ou seja, escolha das biomassas mais apropriadas para serem utilizadas como recheio em um leito fixo, mediante a obtenção das curvas cinéticas e de equilíbrio.

6.4.2. Coluna de leito fixo

A Figura 15 ilustra o esquema do equipamento experimental, utilizado para os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo.

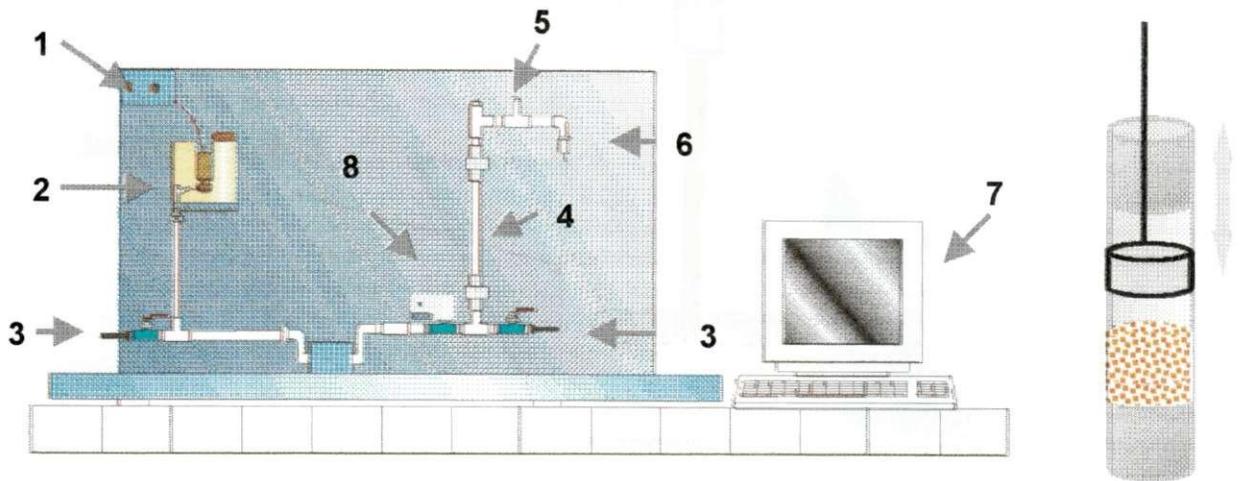


Figura 15. Esquema do equipamento experimental II: Coluna de Leito Fixo.

1. Válvula de controle de vazão
2. Tanque de armazenamento
3. Válvulas para a retirada da emulsão remanescente
4. Coluna de leito fixo
5. Recipiente para a retirada de alíquotas
6. Saída da solução do leito fixo
7. Computador para o registro dos dados de temperatura
8. Válvula de regulagem fina que impede a passagem da emulsão antes do início da corrida experimental.

A saída da emulsão do tanque de armazenamento se dá pelo fundo do recipiente, que se encontra acoplado a uma bomba, cuja vazão é controlada manualmente. A emulsão entra pela parte inferior da coluna de leito fixo e no topo da mesma ocorre a retirada das alíquotas que devem ser analisadas.

Este equipamento é composto basicamente por um tanque de armazenamento fabricado de PVC, com capacidade para 1,5 L, e por uma coluna de vidro, que contém o leito fixo de biomassa. Esta coluna possui uma altura de 30,0 cm e um diâmetro interno de 2,94 cm. Tanto o tanque de armazenamento como a coluna de leito fixo, estão conectados entre si por tubos de PVC.

6.4.3. Capela para exaustão de gases

Os equipamentos descritos anteriormente, o reator agitado e a coluna de leito fixo, foram colocados dentro de uma capela para exaustão de gases. Este equipamento tem como finalidade evitar a inalação de vapores tóxicos, durante a execução dos experimentos.

A Capela para Exaustão de Gases possui as seguintes dimensões mínimas: 120 cm de largura, 65cm de altura e 56cm de profundidade, e está instalada no Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química da UFCG.

6.4.4. Cromatógrafo

O cromatógrafo utilizado para a análise dos hidrocarbonetos foi da marca CG 90, com detector de condutividade térmica e iônica, utilizando uma coluna do tipo POROPAK Q, e está localizado na Empresa FELINTO LDTA. O processo inicial consistiu em construir e cadastrar curvas de calibração para cada hidrocarboneto individual, pentano, hexano, heptano e octano.

Após cadastrar cada curva padrão de hidrocarboneto, foi realizada a análise das amostras de hidrocarbonetos. Para esta análise, a amostra era colocada em uma seringa de 1 μ L e injetada em um orifício de borracha, localizado na parte frontal do equipamento. Após este procedimento, a amostra era transportada por um gás de arraste através de uma coluna empacotada por um sólido. O tempo de análise de cada amostra demorava em média 40 minutos

Para as análises realizadas por cromatografia, as amostras devem estar isentas de água, desta forma, foi realizada uma extração por solvente, em cada amostra, de modo a obter apenas hidrocarbonetos.

6.4.5. Espectrofotômetro

O espectrofotômetro utilizado para a realização das análises das amostras colhidas no topo do leito fixo, encontra-se no Laboratório Químico para o Tratamento de Efluentes no Centro Nacional de Tecnologia do Couro e do Calçado, Albano Franco, na cidade de Campina Grande PB.

É um microprocessador controlador, modelo Hach 2000. Simples e de fácil uso é utilizado para testes colorimétricos realizados tanto em laboratório como em campo. Este aparelho é pré-calibrado para leituras de 120 medidas colorimétricas de diferentes substâncias dentro de faixas determinadas de concentração com comprimento de onda específico. Possui também uma memória provisória para adaptação de 50 novas curvas de calibração ou outros métodos adaptados.

O procedimento experimental para a realização destas análises, consistiu, em inicialmente, acidificar a amostra com ácido sulfúrico até pH 2 e armazenar em refrigerador, até a realização das análises.

Inicialmente, realizava-se uma extração por solvente utilizando o 1,1,1 tricloroetano. A amostra a ser analisada, 25 ml, era colocada em um funil de separação juntamente com o solvente, após 20 minutos, transferia-se o decantado para uma cubeta e fazia-se a leitura do teor de óleos e graxas no equipamento.

Os resultados obtidos podem ser mostrados em percentagem de transmitância, absorvância ou concentração nas unidades apropriadas de medidas. O instrumento oferece também uma série automática de parâmetros programados, como mudança de linguagem, erros de mensagens no procedimento do equipamento ou erro de calibração, como também mensagens de alguns problemas. Possui um tempo de trabalho que ajuda o operador a observar reações específicas, avisando assim ao final de cada procedimento experimental. Este tempo pode também ser utilizado para análises manuais.

6.4.6. Espectroscopia de absorção atômica

Um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo Spectr AA – 2000 foi utilizado para a realização das análises de metais presentes nos efluentes de campo, antes e depois dos experimentos em coluna leito fixo. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da Universidade Federal da Paraíba, UFPB - Campus III, na cidade de Areia PB.

Na espectroscopia atômica, as amostras são evaporadas a 2000 – 6000 K e as concentrações atômicas são determinadas pelas medições dos comprimentos de onda característicos de absorção e emissão. A espectroscopia atômica é a principal ferramenta da química analítica, especialmente nas indústrias, devido à sua alta sensibilidade, capacidade de distinguir um elemento do outro, em uma amostra complexa, capacidade de executar análises multielementares simultaneamente e à facilidade com que várias amostras podem ser analisadas automaticamente.

VII

Testes preliminares para a
seleção das biomassas

7.0. Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante os experimentos para a análise e seleção das biomassas inicialmente escolhidas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana de açúcar.

Os experimentos foram realizados com as biomassas com e sem pré-tratamento ácido, cuja preparação para os testes foi anteriormente descrito no Capítulo VI.

Ao final deste capítulo serão apresentadas as conclusões parciais destes experimentos.

7.1. Metodologia

7.1.1. Equipamento experimental utilizado

O equipamento experimental utilizado para a seleção das biomassas foi o reator agitado, já descrito no Capítulo VI e ilustrado na Figura 14.

7.1.2. Procedimento experimental

A metodologia aplicada para o estudo da capacidade de adsorção das biomassas selecionadas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, para compostos orgânicos pode ser mostrada através do fluxograma a seguir, ilustrado na Figura 16.

Para a realização do procedimento experimental, submeteu-se a dispersão (água + gasolina) a uma rotação definida, onde então, colocava-se a biomassa a ser estudada. O sistema permaneceu em agitação constante por tempo determinado à temperatura ambiente e foi coberto com um filme plástico para evitar a evaporação da gasolina com o tempo.

Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, a qual sofreu variações entre 25°C e 28°C.



Figura 16. Fluxograma para a obtenção da capacidade de adsorção de cada biomassa.

Após completar o tempo de agitação de cada experimento, a emulsão foi filtrada em um filtro de porcelana, acoplado a um kitassato, com o auxílio de uma bomba a vácuo. Logo em seguida a emulsão água gasolina final foi transferida para uma proveta e através da análise volumétrica (quantidade inicial de gasolina

– quantidade final de gasolina), determinou-se a quantidade de gasolina retida pela biomassa.

Paralelamente a estes experimentos foram realizados também um teste em branco, com quantidades de gasolina dispersa em água, sem material adsorvente, com a finalidade de verificar a confiabilidade do método aplicado. Este mostrou que, dentro das condições laboratoriais aplicadas, as perdas por evaporação foram consideradas desprezíveis.

Os valores da quantidade inicial de gasolina, quantidade de biomassa, proporção gasolina/biomassa, concentração de gasolina no efluente e rotação, para os adsorventes utilizados, foram diferentes devido às diferenças de densidade dos materiais, o que implicou em limitações de volume ocorridas durante a realização dos experimentos.

O procedimento experimental foi realizado sempre da mesma forma, a fim de diminuir os possíveis desvios provocados pelo experimentador.

7.2. Obtenção das curvas cinéticas

Após o tratamento das biomassas, foram preparadas as dispersões de água e gasolina. Estas foram obtidas com uma quantidade fixa de água (500 mL) e quantidades variáveis de gasolina, como ilustrado na Tabela 9.

Para a realização do procedimento experimental, submeteu-se inicialmente a dispersão água gasolina a uma rotação definida de 400 rpm para o sabugo de milho e serragem de madeira, e de 800 rpm para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, onde em seguida, colocou-se a quantidade de biomassa, determinada na Tabela 9. O sistema permaneceu em agitação constante em intervalos de tempo que variavam de 5 a 60 minutos.

Tabela 9. Condições de operação para determinação da capacidade de adsorção das biomassas.

	Sabugo de milho e serragem de madeira com e sem pré-tratamento ácido				Mesocarpo do coco com e sem pré-tratamento ácido				Bagaço de cana com e sem pré-tratamento ácido			
Quantidade inicial de gasolina (mL)	50	75	100	75	25	35	50	75	25	50	75	100
Quantidade de Biomassa (g)	20	20	20	20	5	5	5	5	10	10	10	10
Proporção de gasolina/biomassa (mL/g)	2,5	3,75	5,0	3,75	5	7	10	15	2,5	5,0	7,5	10
Concentração de gasolina em água (%)	10	15	20	15	5	7	10	15	50	10	15	20

Nas Figuras 17, 18, 19 e 20 são apresentados as curvas cinéticas, para o sabugo de milho, a serragem de madeira, o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, em suas formas sem pré-tratamento e com o pré-tratamento ácido utilizado.

Os dados experimentais da cinética de adsorção da gasolina nas biomassas utilizadas estão ilustrados no Anexo B.

As curvas cinéticas foram apresentadas na forma de capacidade de adsorção das biomassas, ou seja, quantos mL de gasolina foram retirados por cada g de biomassa, em função do tempo de contato.

Observando as Figuras 17, 18, 19 e 20, verifica-se que a cinética de adsorção da gasolina dispersa em água é bastante influenciada pela proporção gasolina/biomassa. Verificou-se também, que quanto maior o valor de P, ilustrado na Tabela 9, maior o valor obtido para a taxa de adsorção, tanto para as biomassas sem e com o pré-tratamento ácido utilizado.

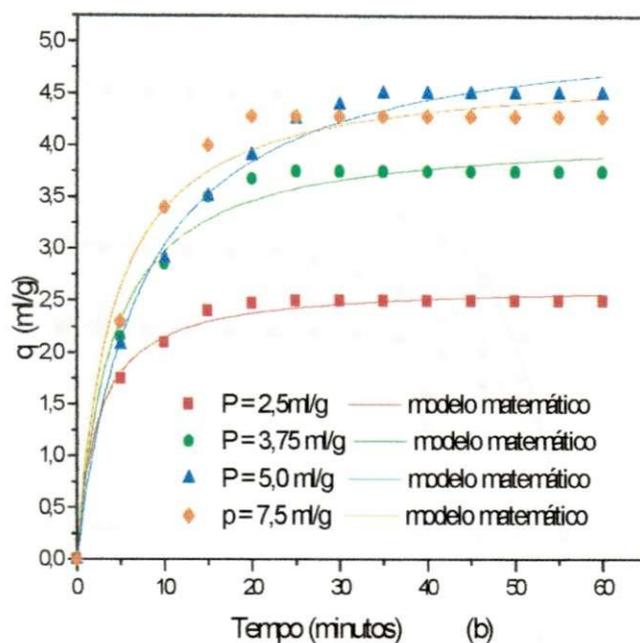
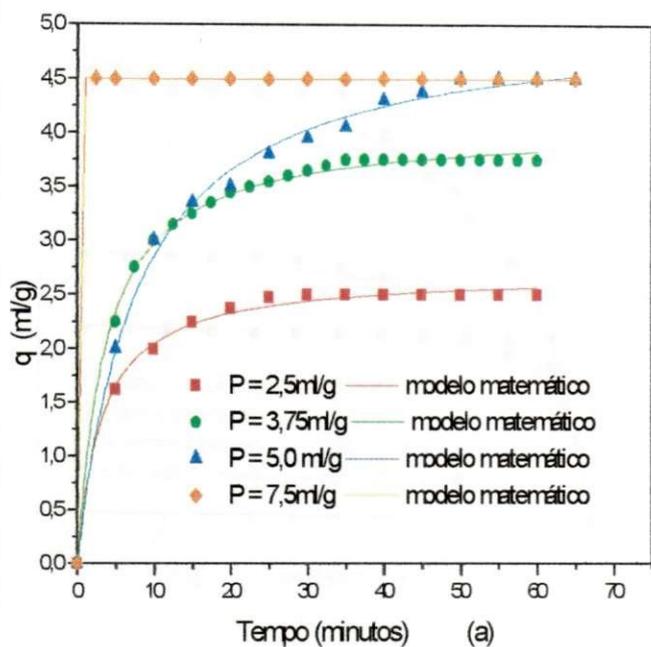


Figura 17. Cinética de adsorção da gasolina em sabugo de milho para uma rotação de 400rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.

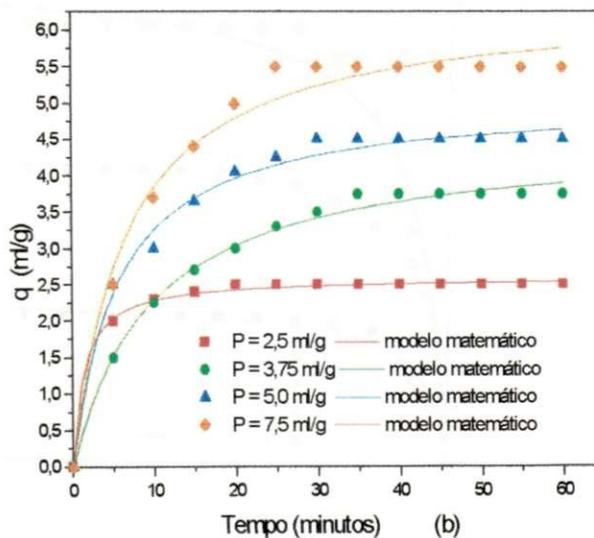
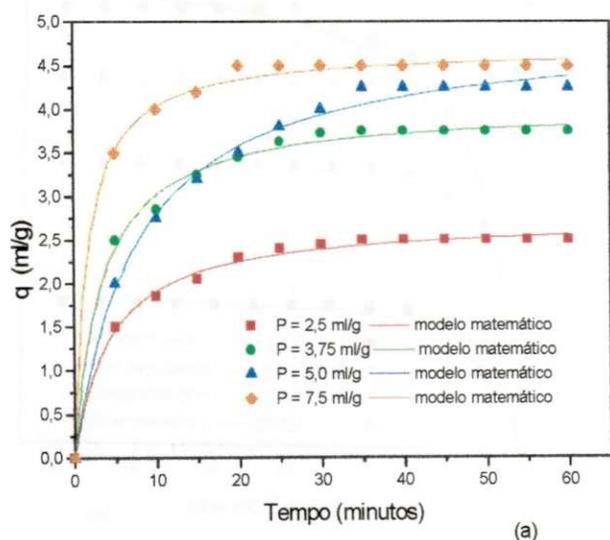


Figura 18. Cinética de adsorção da gasolina em serragem de madeira para uma rotação de 400rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.

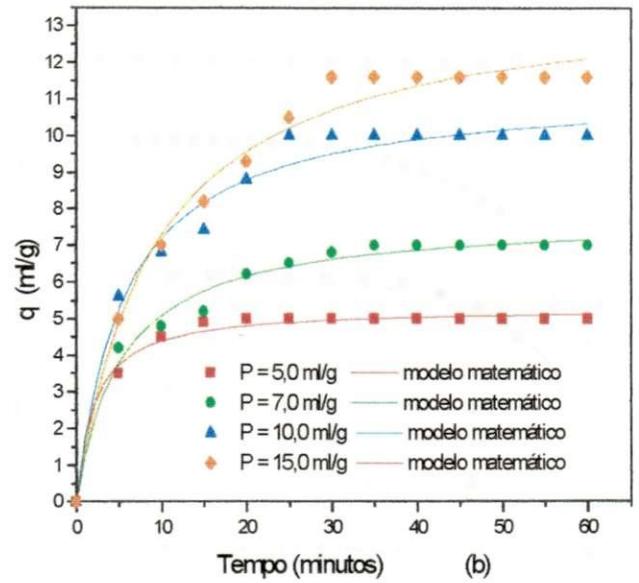
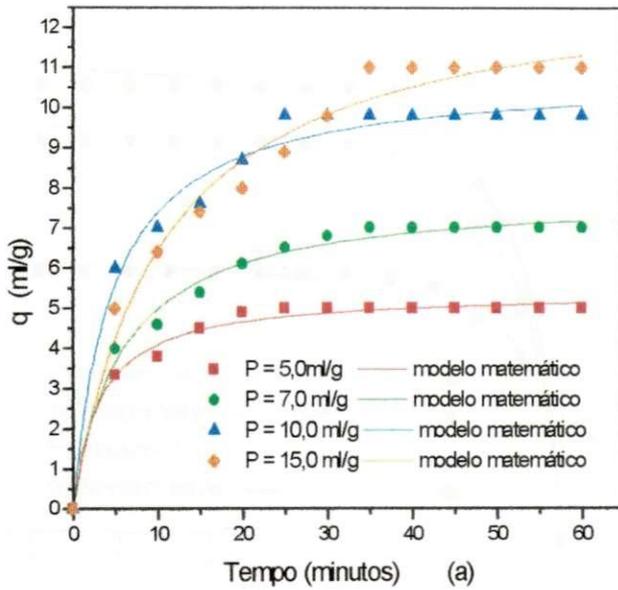


Figura 19. Cinética de adsorção da gasolina em mesocarpo do coco para uma rotação de 800rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.

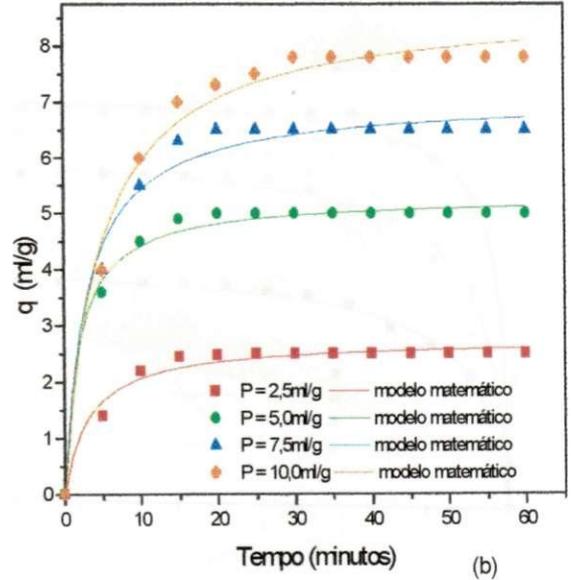
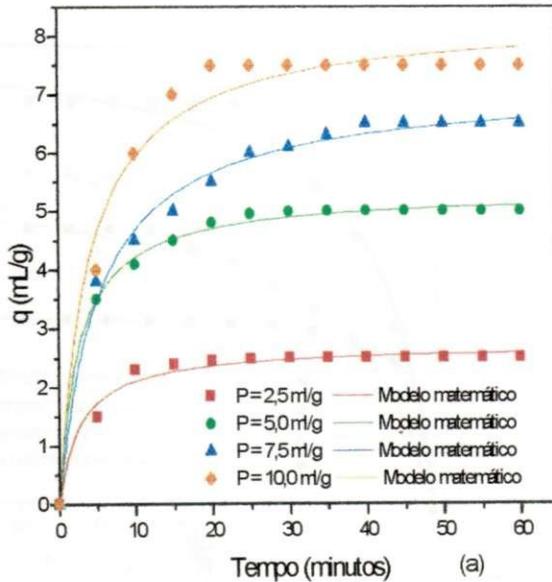


Figura 20. Cinética de adsorção da gasolina em bagaço de cana para uma rotação de 800rpm. (a) sem pré-tratamento, (b) com pré-tratamento ácido.

Pode-se observar também que para tempos acima de 30 minutos, o valor máximo da capacidade de adsorção foi atingido para todas as proporções de gasolina/biomassa empregadas.

Pelas Figuras 17 e 18 obtidas para o sabugo de milho e a serragem de madeira, observou-se que para valores de $P = 2,75 \text{ mL/g}$ e $P = 3,75 \text{ mL/g}$, o valor da capacidade de adsorção foi muito pequeno devido à não saturação do adsorvente, tanto com como sem o pré-tratamento ácido utilizado.

Este mesmo comportamento foi verificado para o mesocarpo do coco, com valores de $P = 2,5 \text{ mL/g}$ e $P = 5,0 \text{ mL/g}$, e para o bagaço de cana, com $P = 5,0 \text{ mL/g}$ e $P = 7,0 \text{ mL/g}$, sem e com o pré-tratamento ácido, ilustrado nas Figuras 19 e 20 respectivamente.

Os dados experimentais obtidos nas Figuras 17, 18, 19 e 20 foram ajustados, tendo como base a equação de Michaelis – Menten, ilustrada na Equação 30, que foi adaptada para representar a cinética de adsorção da gasolina nas biomassas utilizadas.

$$q = \frac{q_s t}{K + t} \quad (31)$$

Na equação 31, q_s representa o valor da saturação em mL de gasolina/g de biomassa, e a relação q_s/K representa o limite para $t \rightarrow 0$, e corresponde à taxa inicial de adsorção. Os valores de K e q_s foram obtidos mediante ajuste utilizando um programa computacional e estão ilustrados na Tabela 10, a seguir.

Através das curvas ajustadas, ilustradas nas Figuras 17, 18, 19 e 20, pode-se verificar que os dados experimentais obtidos ajustaram-se bem ao modelo matemático, equação de Michaelis – Menten, calculados através da equação 31.

Tabela 10. Valores dos parâmetros cinéticos obtidos pela Equação de Michaelis – Menten.

Biomassas	P = (gasolina/biomassa mL/g)	Sem pré-tratamento		Pré-tratamento	
		q _s (mL/g)	K (min)	q _s (mL/g)	K (min)
Sabugo de milho	2,5	2,69	3,15	2,26	2,36
	3,75	4,05	3,65	4,14	3,93
	5,0	5,07	7,75	5,25	7,27
	7,5	4,49	4,8 x 10 ⁻⁴	4,75	4,03
Serragem de madeira	2,5	2,74	4,34	2,59	1,35
	3,75	4,03	3,36	4,54	9,81
	5,0	4,93	7,62	5,07	5,54
	7,5	4,69	1,64	6,40	6,65
Mesocarpo do coco	5,0	5,40	3,16	5,31	2,08
	7,0	7,86	5,76	7,76	5,25
	10,0	10,83	4,65	11,33	5,76
	15,0	13,32	10,65	13,98	9,24
Bagaço de cana	2,5	2,70	2,81	2,73	3,25
	5,0	5,32	2,61	5,28	1,94
	7,5	7,16	5,30	7,05	2,98
	10,0	8,33	4,03	8,72	4,69

Os desvios médios padrões entre o modelo e os dados experimentais obtidos foram inferiores a 1,0% em torno da média.

Observou-se também, com os dados ilustrados na Tabela 10, que os valores da capacidade de adsorção do sabugo de milho foram em torno de 4,5 mL de gasolina por cada g de biomassa e para a serragem de madeira, este valor ficou entre 4,5 mL/g e 6,5 mL/g, sem e com o pré – tratamento ácido aplicado, dependendo da proporção de gasolina/biomassa utilizada.

Os valores para a capacidade de adsorção para o mesocarpo do coco estiveram em torno de 13,32 mL/g e 10,83mL/g para as biomassas com e sem tratamento ácido. Para o bagaço de cana, estes valores ficaram entre 8,3 mL/g e 8,7 ml/g.

Para os experimentos realizados com proporções de gasolina/biomassa pequenas, como 2,5 mL/g e 3,75 mL/g, para o sabugo de milho e a serragem de madeira, de 5,0 mL/g e 7,0 mL/g para o mesocarpo do coco e de 2,5 mL/g e 5,0 mL/g para o bagaço de cana, para as biomassas com e sem tratamento ácido, os baixos valores de q_s se devem às pequenas quantidade de gasolina utilizada, uma vez que esta quantidade foi insuficiente para atingir a saturação.

Quanto à curva experimental obtida para $P = 5,0$ mL de gasolina / g de biomassa, para o sabugo de milho, sem e com o pré-tratamento ácido, os valores elevados de q_s devem-se ao método de ajuste do modelo matemático aplicado, já que, como se observa na Figura 17, após 50 minutos, os ponto de ambos os experimentos praticamente coincidiram com os dados experimentais obtidos para $P = 7,5$ mL/g.

Este mesmo comportamento pode também ser observado para a serragem de madeira sem pré-tratamento, para $P = 5,0$ mL/g, como ilustrado na Figura 18 (a).

A curva experimental obtida com $P = 3,75$ mL de gasolina por g de sabugo de milho apresentou um valor aparentemente de parâmetro q_s inferior aos demais, uma vez que a quantidade de gasolina empregada foi insuficiente para atingir a saturação

7.3. Obtenção das isotermas de adsorção.

Para a obtenção das isotermas de adsorção de cada biomassa em gasolina dispersa em água, seguiu-se o mesmo procedimento descrito anteriormente.

A diferença no procedimento foi que para a obtenção dos dados experimentais para a construção das isotermas, aumentou-se, periodicamente, a quantidade inicial de gasolina na emulsão, mantendo-se fixa a quantidade de água (500 mL), de biomassa utilizada e da rotação, de acordo com a Tabela 11 a seguir.

O sistema permaneceu em agitação constante por um período de 1 hora, onde em seguida foi filtrado e a concentração final de gasolina foi determinada.

Tabela 11. Quantidade de biomassa utilizada nas isotermas de adsorção sem e com pré-tratamento ácido.

Biomassas	Quantidade utilizada (g)	Rotação (rpm)
Sabugo de milho	20,0	400
Serragem de madeira	20,0	400
Mesocarpo do coco	5,0	800
Bagaço de cana	10,0	800

A Figura 21 apresenta as isotermas de equilíbrio realizadas a 25°C para a adsorção da gasolina nas biomassas estudadas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, sem e com o pré-tratamento ácido utilizado.

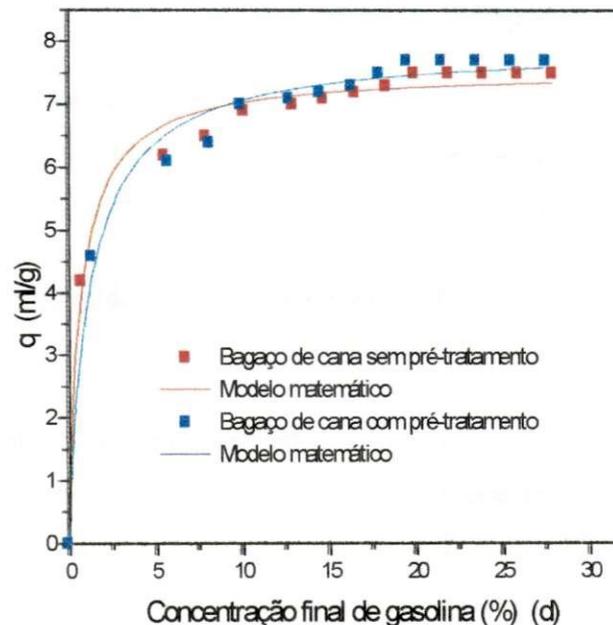
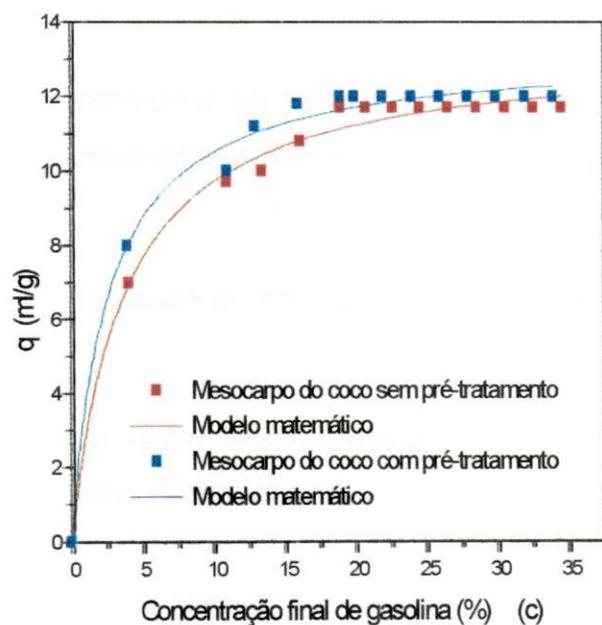
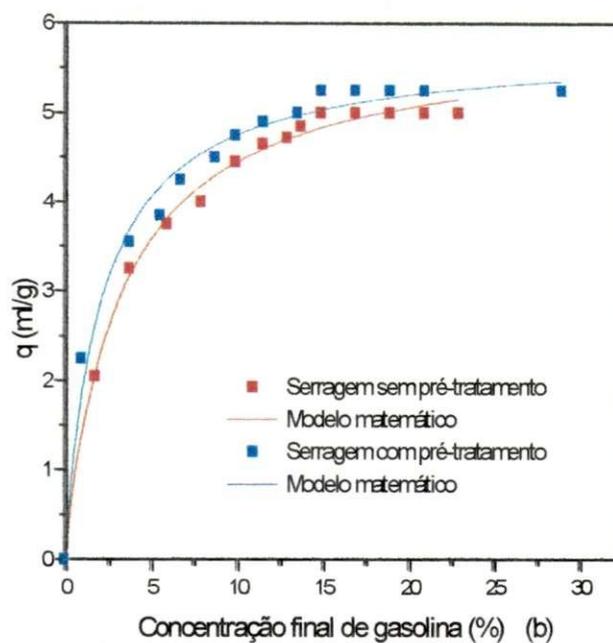
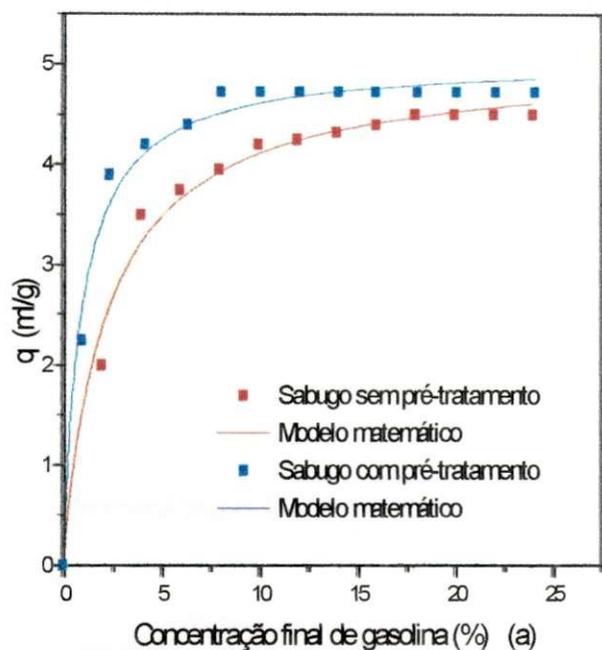


Figura 21. Isothermas de adsorção a 25°C da gasolina nas biomassas sem e com pré-tratamento. (a) sabugo de milho, (b) serragem de madeira, (c) mesocarpo do coco e (d) bagaço de cana.

Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo da isoterma de Langmuir, Equação 32, mostrada a seguir:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1 + bC} \quad (32)$$

onde q_s representa a capacidade máxima de adsorção em mL/g e b é o parâmetro de Langmuir.

Pode-se observar na Figura 21 que os dados experimentais obtidos apresentaram um bom ajuste aos dados calculados pelo modelo da isoterma de Langmuir.

Os dados da isoterma de Langmuir foram obtidos através do programa Computacional Microcal Software Origin 5.0. Pelo comportamento apresentado pelas isotermas obtidas, verificou-se que estas são do tipo favorável.

A Tabela 12 mostra os valores de q_s e b encontrados através da equação 31.

Os valores da capacidade máxima de adsorção, q_s encontrados para as biomassas sem e com o pré-tratamento ácido foram próximos aos obtidos através dos experimentos cinéticos.

Pelos valores experimentais obtidos, verificou-se que o mesocarpo do coco, sem e com o pré-tratamento ácido aplicado, foi a biomassa que apresentou os melhores valores de capacidade de adsorção, em torno de 13,0 mL de gasolina por cada grama de biomassa.

Os valores obtidos para as isotermas de adsorção estão ilustrados no Anexo C

Tabela 12. Valores dos parâmetros de equilíbrio.

Biomassas	q_s (ml/g)	b (100ml de efluente/ml de gasolina)
Sabugo de milho sem pré-tratamento	5,046	0,437
Sabugo de milho com pré- tratamento	5,047	1,045
Serragem de madeira sem pré- tratamento	5,89	0,31
Serragem de madeira com pré- tratamento	5,74	0,47
Mesocarpo do coco sem pré- tratamento	13,307	0,268
Mesocarpo do coco com pré- tratamento	13,225	0,384
Bagaço de cana sem pré- tratamento	7,535	1,362
Bagaço de cana com pré- tratamento	7,927	0,807

7.4. Obtenção das superfícies de resposta

Tendo como objetivo obter um estudo mais abrangente das variáveis de entrada sobre a capacidade de adsorção das biomassas, de uma maneira organizada, com um número mínimo de experimentos, foi elaborado também um planejamento experimental fatorial.

As variáveis de entrada estudadas para a seleção das biomassas foram: concentração inicial do produto orgânico (gasolina), quantidade de biomassa utilizada e a rotação do sistema. Como variável resposta, tinha-se o valor da capacidade de adsorção, ou seja, quanto de gasolina cada biomassa foi capaz de reter.

O planejamento fatorial utilizado foi do tipo 2^3 com a realização de três experimentos no ponto central, de forma a garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, uma vez que as repetições fidedignas dos experimentos permitem a obtenção de uma estimativa da variabilidade em função do erro experimental.

Desta forma, para cada biomassa sem e com pré-tratamento ácido foram realizados 11 experimentos.

A Tabela 13 mostra os valores reais para a concentração inicial de gasolina, a quantidade de biomassa e a rotação do sistema, com os níveis dos fatores utilizados nos experimentos, para a obtenção dos dados para o sabugo de milho, a serragem de madeira, o mesocarpo do coco e o bagaço de cana respectivamente, para as formas sem e com o pré-tratamento ácido aplicado.

Tabela 13. Valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 para dispersões aquosas de gasolina para as biomassas estudadas.

Variáveis de entrada	Sabugo de milho e Serragem de madeira			Mesocarpo do coco e Bagaço de cana		
	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
	Concentração inicial de gasolina (%)	10,0	15,0	20,0	10,0	15,0
Quantidade de biomassa (g)	10,0	20,0	30,0	5,0	10,0	15,0
Rotação (rpm)	200	400	600	600	800	1000

A Tabela 14, a seguir, mostra a matriz do planejamento experimental fatorial utilizado para cada biomassa estudada.

Através do emprego de um planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 mais a realização de 3 experimentos repetidos no ponto central, foi possível verificar a influência das variáveis de entrada: concentração inicial de gasolina no efluente, quantidade de biomassa e rotação aplicada, sobre a variável resposta: capacidade de adsorção das biomassas estudadas.

Tabela 14. Matriz de Planejamento Experimental Fatorial do tipo $2^3 + 3$ experimentos no ponto central.

Experimentos realizados	Concentração de gasolina (%)	Quantidade de biomassa (g)	Rotação (rpm)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Os resultados experimentais obtidos estão ilustrados no Anexo D.

Os valores obtidos para a análise de variância (ANOVA), para cada biomassa utilizada, tanto com como sem o pré-tratamento ácido, foram calculados mediante o auxílio de um programa estatístico e estão listados na Tabela 15.

Uma análise de significância estatística dos valores observados na Tabela 15 é um fator importante, uma vez que os dados experimentais obtidos são utilizados para produzir um modelo empírico, através da regressão.

Pelos resultados observados na Tabela 15, verifica-se que todas as biomassas inicialmente selecionadas, tanto com como sem o pré-tratamento ácido apresentaram elevados valores de % de variância explicada, ou seja, uma menor quantidade de resíduos, sendo o mesocarpo do coco, com o pré-tratamento ácido, a biomassa que apresentou um maior valor de % de variância

Pode-se verificar ainda que os parâmetros da ANOVA (Tabela 15) apresentaram valores estatisticamente significativos para todas as biomassas estudadas, ao nível de 95% de confiança.

Através da regressão dos dados experimentais obtidos, foi possível obter um modelo matemático codificado para os sistemas experimentais analisados, referentes às biomassas estudadas.

Os modelos matemáticos para as biomassas na forma sem e com o pré-tratamento ácido podem ser representados por uma equação empírica, como mostrada pela Equação 33.

$$q = A + A1.Cg + A2.Qb + A3.R + A4.CgQb + A5CgR + A6QbR \quad (33)$$

onde q representa a capacidade de adsorção de cada biomassa, Cg a concentração inicial de gasolina, Qb a quantidade de biomassa utilizada e R a rotação do sistema utilizada.

Os valores dos coeficientes A , $A1$, $A2$, $A3$, $A4$, $A5$ e $A6$ estão listados na Tabela 16 a seguir para cada biomassa.

Tabela 16. Valores dos coeficientes das equações empíricas para cada biomassa estudada

Biomassas	Tratamento	A	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Sabugo de milho	Sem tratamento	4,18	1,60	-1,84	0,196	-0,646	-0,211	0,46
	Pré-tratamento	3,91	1,67	-1,92	0,05	-0,80	-0,075	-0,17
Serragem de madeira	Sem tratamento	4,16	1,79	-1,91	0,012	-0,98	0,012	-0,01
	Pré-tratamento	3,73	1,95	-1,81	0,31	-0,94	0,062	-0,31
Mesocarpo do coco	Sem tratamento	7,5	1,85	-2,61	0,061	-0,203	0,02	-0,08
	Pré-tratamento	7,088	1,99	-2,61	0,221	-0,604	0,06	-0,18
Bagaço de cana	Sem tratamento	6,94	1,812	-2,26	0,537	-237	0,112	-0,46
	Pré-tratamento	6,97	2,08	-2,412	0,087	-0,487	0,087	-0,01

Os valores em negrito, ilustrados na Tabela 16, representam os valores estatisticamente significativos ao nível de 95 % de confiança, para os sistemas experimentais estudados.

Como esperado e observado na Tabela 16, a variável rotação, parâmetro A3, não apresentou influência significativa sobre os valores da capacidade de adsorção para as biomassas estudadas, tanto com como sem o pré-tratamento ácido. Os valores da capacidade de adsorção indicam apenas quanto de soluto, ou seja, de gasolina, uma determinada quantidade de biomassa pode reter.

Mesmo sem apresentar influência sobre a capacidade de adsorção das biomassas utilizadas, a variável rotação pode apresentar efeitos cinéticos.

A Figura 22 ilustra os valores calculados para a capacidade de adsorção, utilizando as equações empíricas do modelo matemático, para cada biomassa empregada.

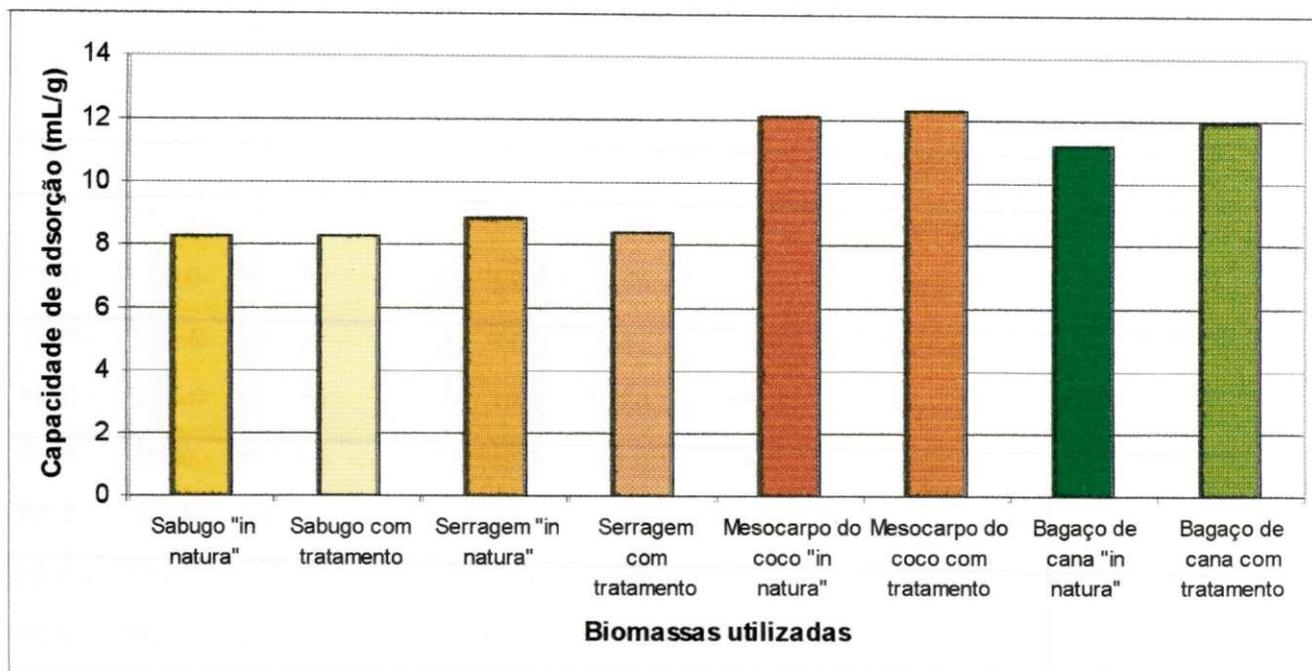


Figura 22. Valores de capacidade de adsorção para cada biomassa com e sem pré-tratamento ácido.

Pode-se observar, pelos valores ilustrados na Figura 22, que a capacidade de adsorção do sabugo de milho e da serragem de madeira, tanto sem como com o pré-tratamento ácido aplicado, foi praticamente equivalente, em torno de 8,0 mL de gasolina/g de biomassa utilizada.

Já com relação aos valores encontrados para o mesocarpo do coco e para o bagaço de cana sem e com o pré-tratamento ácido, foram torno de 10,0 mL/g e 12,0 mL/g respectivamente.

7.5. Efeito do pré-tratamento ácido

Para verificar se o pré-tratamento ácido apresentava alguma influência sobre os valores da capacidade de adsorção, foi utilizado um planejamento experimental do tipo 2^4 sem repetições no ponto central, sendo então realizados 16 experimentos.

Para este novo planejamento foi necessário introduzir uma nova variável de entrada, além das demais variáveis de entrada já utilizadas. Desta forma têm-se as seguintes variáveis de entrada: concentração inicial de gasolina no efluente (C_g), quantidade de biomassa utilizada (Q_b), rotação do sistema (R) e biomassa com e sem tratamento ácido (Tr).

A variável resposta, contudo, permaneceu a mesma, ou seja, o valor da capacidade de adsorção para cada adsorvente, sem e com o pré-tratamento ácido empregado.

As equações empíricas do modelo matemático obtido através da regressão dos dados experimentais foram da forma como ilustrado na equação 34.

$$q = B + B1.C_g + B2.Q_b + B3.R + B4.Tr + B5.C_g.Q_b + B6.C_g.R + B7.C_g.Tr + B8.Q_b.R + B9.Q_b.Tr + B10.R.Tr \quad (34)$$

Os coeficientes B , $B1$, $B2$, $B3$, $B4$, $B5$, $B6$, $B7$, $B8$, $B9$ e $B10$, estão ilustrados na Tabela 16, para cada biomassa utilizada.

Os valores em negrito, ilustrados na Tabela 17, representam os valores estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança, para os sistemas experimentais estudados.

A Figura 23 ilustra os valores da capacidade de adsorção para cada biomassa estudada, calculada a partir do modelo matemático codificado apresentado pela Equação 32.

Tabela 17. Valores dos coeficientes das equações empíricas para cada biomassa estudada. Efeito do tratamento ácido.

	Biomassas			
	Sabugo de milho	Serragem de madeira	Mesocarpo do coco	Bagaço de cana
B	4,230	4,086	7,411	6,875
B1	1,539	1,866	1,921	1,950
B2	- 1,980	- 1,864	- 2,6137	- 2,337
B3	0,148	0,162	0,1412	0,3125
B4	- 0,181	- 0,274	- 0,1250	- 0,0375
B5	- 0,723	- 0,9587	- 0,4037	- 0,362
B6	- 0,0181	- 0,0250	- 0,0412	0,0125
B7	0,135	0,071	0,075	0,1375
B8	- 0,189	- 0,162	- 0,1337	- 0,225
B9	0,056	0,051	0,0	- 0,075
B10	- 0,098	0,150	0,080	- 0,225

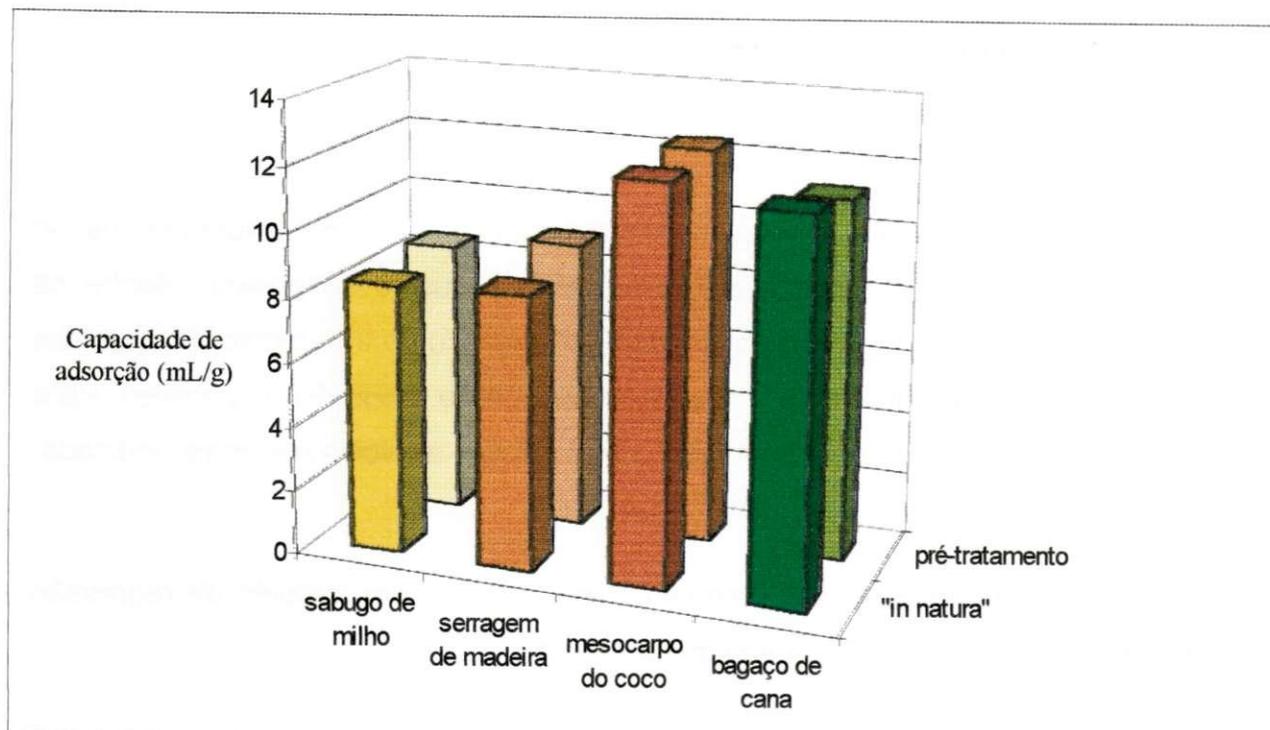


Figura 23. Comparação entre os valores de capacidade de adsorção para cada biomassa com e sem pré-tratamento ácido.

Os resultados ilustrados na Figura 23 confirmaram os resultados anteriores, mostrando que o sabugo de milho e a serragem de madeira não apresentaram variações dos valores obtidos para a capacidade de adsorção, estando estes valores em torno de 8,0 mL de gasolina por cada grama de biomassa, sem e com o pré-tratamento ácido aplicado.

O bagaço de cana apresentou valores de 10,0 mL/g quando testado sem pré-tratamento enquanto que com o pré-tratamento, este valor ficou praticamente igual ao do obtido para o mesocarpo do coco, ou seja, de 12,0 mL/g.

Verifica-se também, na Figura 23, que o tratamento ácido aplicado não apresentou influência significativa sobre os valores da capacidade de adsorção para as biomassa estudadas, quando comparadas entre si, sem e com o pré-tratamento ácido utilizado.

7.6. Adsorvente mais indicado

Um planejamento fatorial experimental do tipo 2^4 sem experimentos no ponto central também foi utilizado para verificar qual o adsorvente, dentre os estudados, o, (os) mais indicado (s) para ser utilizado no tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo. Para tanto, foi introduzida como variável de entrada, a biomassa mais indicada, representado por (Tb).

A equação empírica do modelo matemático, obtido através da regressão dos dados experimentais foi da seguinte forma.

$$q = C + C1.Cg + C2. Qb + C3.R + C4. Tb + C5. Cg.Qb + C6. Cg.R + C7.Cg.Tb + C8.Qb.R + C9.Qb.Tb + C10.R.Tb \quad (35)$$

Os valores dos coeficientes C, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9 e C10 estão ilustrados nas Tabelas 18 e 19 ilustradas a seguir.

Para os sistemas experimentais estudados, os valores em **negrito**, apresentado nas Tabelas 18 e 19, representam os valores estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança.

As Figuras 24 e 25 ilustram os valores da capacidade de adsorção obtido para cada biomassa estudada sem e com o pré-tratamento ácido utilizado, calculados a partir do modelo matemático empírico, calculado pela equação 35.

Pelos valores ilustrados nas Figuras 24 e 25, verificou-se que o sabugo de milho e a serragem de madeira, sem e com o pré-tratamento ácido apresentaram valores de capacidade de adsorção em torno de 8,0 mL/g, como já obtido nos

resultados anteriores. Estes valores foram bem inferiores quando comparados com os valores obtidos para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana.

Observando a Figura 24 para as biomassas sem tratamento, verificou-se que o mesocarpo do coco foi a biomassa que apresentou os maiores valores de capacidade de adsorção, aproximadamente de 12,4 mL/g.

Para os resultados obtidos na Figura 25, para os adsorventes com o pré-tratamento ácido utilizado, constatou-se que, tanto o mesocarpo do coco como o bagaço de cana, foram as biomassas que apresentaram os maiores valores de capacidade de adsorção, ou seja, de 12,3 mL/g para o bagaço de cana e de 12,6 mL/g para o mesocarpo do coco.

Tabela 18. Valores dos coeficientes da equação empírica para cada biomassa sem pré-tratamento ácido.

	Sabugo ou Serragem	Sabugo ou Mesocarpo	Sabugo ou Bagaço	Serragem ou Mesocarpo	Serragem ou Bagaço	Mesocarpo ou Bagaço
C	4,38	5,97	5,62	5,94	5,59	7,18
C1	1,59	1,62	1,68	1,82	1,80	1,82
C2	- 1,97	- 2,32	- 2,15	- 2,26	- 2,08	- 2,44
C3	0,13	0,15	0,39	0,036	0,27	0,29
C4	- 0,25	1,56	1,21	1,58	1,24	0,35
C5	- 0,81	- 0,42	- 0,44	-0,59	-0,61	-0,22
C6	0,025	0,030	- 0,075	0,016	0,06	0,06
C7	0,19	0,22	0,024	0,025	0,008	-0,016
C8	- 0,11	- 0,14	- 0,33	-0,051	-0,23	-0,27
C9	0,062	- 0,28	- 0,11	-0,349	-0,17	0,17
C10	- 0,12	- 0,09	0,145	+0,024	0,26	0,24

Tabela 19. Valores dos coeficientes das equações empíricas para as biomassas com pré-tratamento ácido.

	Sabugo ou Serragem	Sabugo ou Mesocarpo	Sabugo ou Bagaço	Serragem ou Mesocarpo	Serragem ou Bagaço	Mesocarpo ou Bagaço
C	3,93	5,6	5,48	5,5	5,36	7,09
C1	1,81	1,83	1,88	1,96	2,01	2,04
C2	- 1,87	- 2,27	-2,16	-2,21	- 2,11	- 2,51
C3	0,18	0,13	0,068	0,26	0,20	0,154
C4	- 0,12	1,62	1,43	1,73	1,55	0,187
C5	- 0,87	- 0,70	-0,643	-0,77	- 0,712	- 0,545
C6	- 0,07	- 0,007	-0,081	-0,0006	- 0,075	- 0,013
C7	0,13	0,16	0,206	0,03	0,075	- 0,045
C8	- 0,24	-0,17	-0,081	-0,24	- 0,15	- 0,083
C9	0,05	- 0,34	-0,244	-0,40	- 0,30	- 0,100
C10	0,13	0,08	0,018	-0,045	- 0,11	0,067

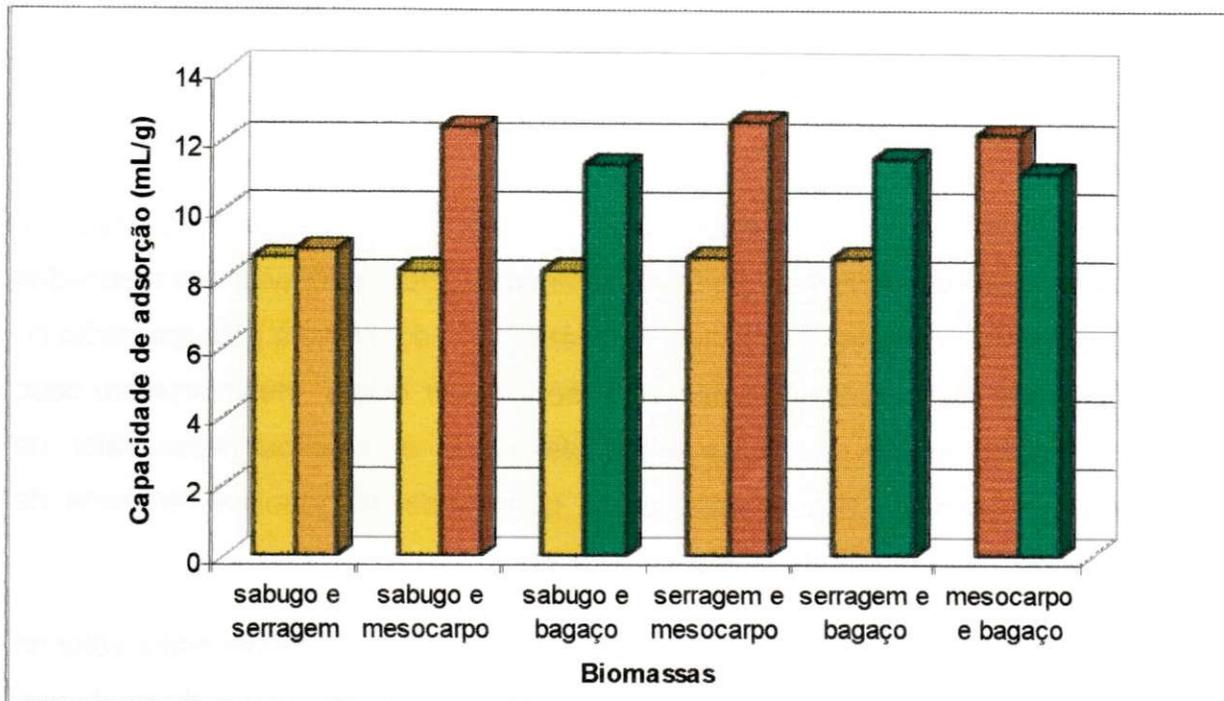


Figura 24. Biomassas sem pré-tratamento ácido.

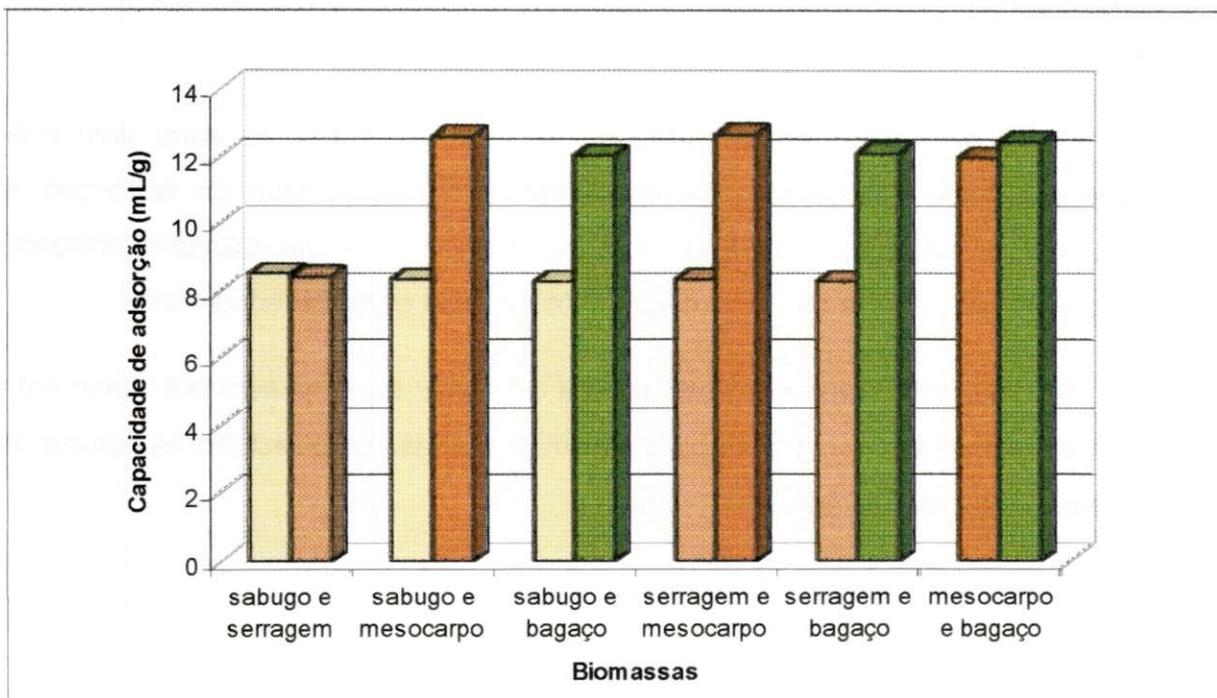


Figura 25. Biomassas com pré-tratamento.

7.7. Conclusão

Através dos ensaios experimentais realizados neste capítulo, para as biomassas estudadas sem e com o pré-tratamento ácido, e através dos resultados obtidos e analisados através dos testes cinéticos, de equilíbrio e pela aplicação do planejamento fatorial experimental, pode-se concluir que o mesocarpo do coco com o pré-tratamento ácido foi a biomassa que apresentou maior valor de capacidade de adsorção, ou seja, maior quantidade de gasolina removida da emulsão por cada grama de biomassa utilizada.

Como o objetivo foi selecionar a biomassa que apresentasse maior valor de capacidade de adsorção, constatou-se também que o mesocarpo do coco sem pré-tratamento possui um valor considerável. Tendo em vista o custo que o pré-tratamento ácido aplicado possa representar em um processo industrial, decidiu-se optar por utilizar, também, este material como recheio em uma coluna de leito fixo.

Outro fato considerado, também, foi que o bagaço de cana sem pré-tratamento ácido apresentou valores elevados de capacidade de adsorção, e devido à possibilidade do bagaço de cana ser encontrado em grande quantidade nas regiões, decidiu-se também utilizar este material como bioadsorvente.

Em resumo: o mesocarpo do coco e o bagaço de cana sem pré-tratamento foram as biomassas escolhidas para serem utilizadas como recheio na coluna de leito fixo, pelas razões aqui apresentadas.

8.0. Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados sobre os estudos da dinâmica de adsorção coluna de leito fixo. Para estes testes foram utilizadas as biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana, anteriormente selecionadas no Capítulo VIII e um efluente sintético de gasolina comercial dispersa em água, simulando um efluente real.

Os resultados obtidos foram submetidos a alguns modelos matemáticos encontrados na literatura para representar a dinâmica de adsorção do contaminante orgânico no leito fixo das biomassas estudadas.

Ao final deste Capítulo serão descritas algumas conclusões parciais sobre os resultados alcançados nestes experimentos.

8.1. Metodologia

Após a realização dos testes com as biomassas previamente selecionadas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana, e analisar todos os resultados obtidos para cada adsorvente, foi feita a escolha dos bioadsorventes mais adequados, de acordo com os valores de capacidade de adsorção obtidos no Capítulo VII.

Os bioadsorventes selecionados nos testes anteriores foram o mesocarpo do coco e o bagaço de cana e serão utilizados como recheio na coluna de leito fixo.

Para os estudos sobre a dinâmica na coluna de leito fixo, o efluente foi simulado utilizando gasolina comercial, com 23% de álcool em sua composição, dispersa em água.

8.1.1. Equipamento experimental utilizado

O equipamento experimental utilizado para o estudo da dinâmica de adsorção do contaminante orgânico nas biomassas selecionadas foi a coluna de leito fixo, descrito anteriormente no Capítulo VI e ilustrada na Figura 15.

8.1.2. Procedimento experimental

A metodologia aplicada para o estudo da dinâmica de adsorção das biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana, para compostos orgânicos, em uma coluna de leito fixo, pode ser mostrado através do fluxograma, ilustrado na Figura 26.

Após o tratamento dos bioadsorventes, descrito anteriormente no Capítulo VI, estes eram transferidos para a coluna de leito fixo com o auxílio de um funil até a altura desejada. Este procedimento foi realizado sempre da mesma forma, a fim de garantir que, para cada biomassa, o leito obtivesse o mesmo empacotamento em todas as corridas experimentais.

As corridas experimentais eram iniciadas com a coluna de leito fixo preenchida apenas com a biomassa selecionada.

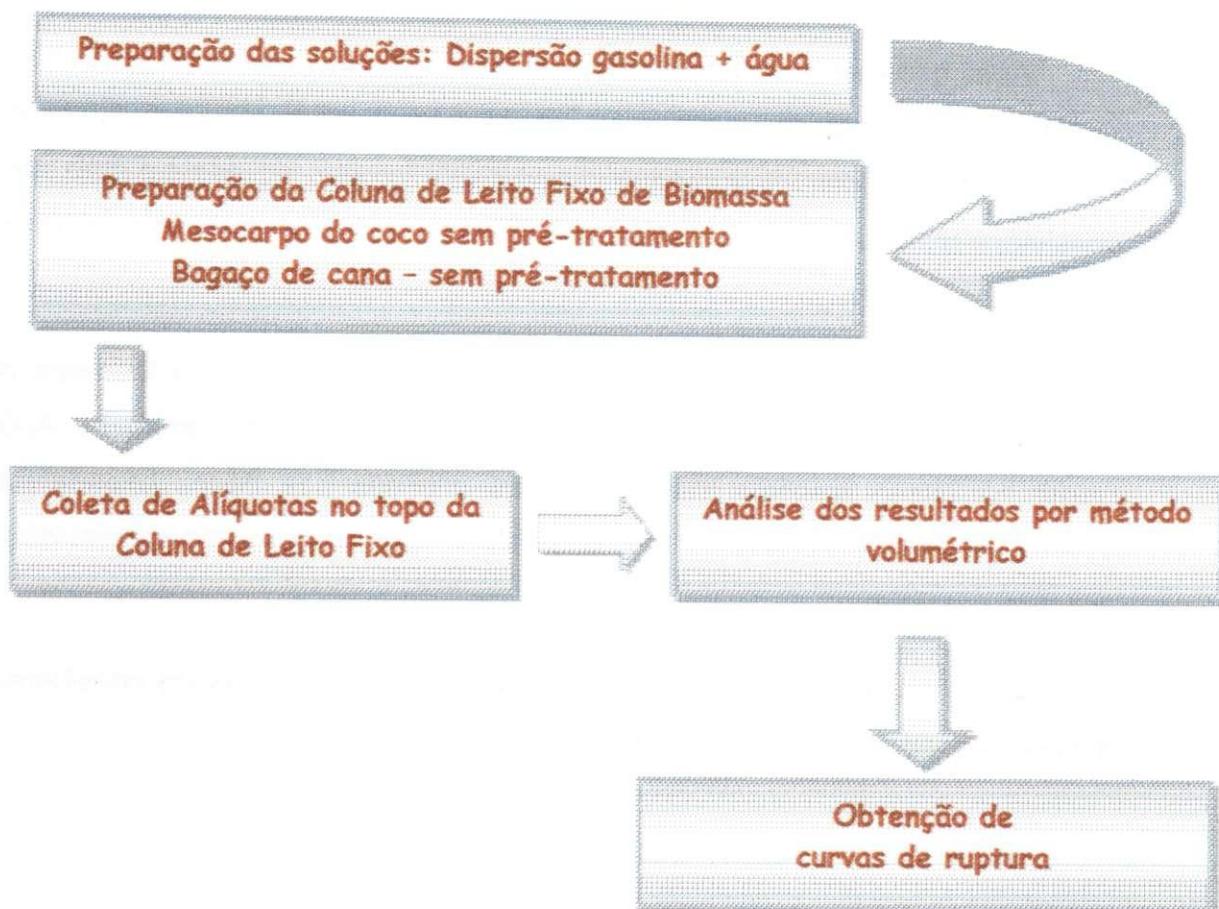


Figura 26. Fluxograma para a realização dos experimentos em coluna de leito fixo.

A gasolina comercial dispersa previamente em água, mediante a agitação, com um agitador mecânico, colocado no tanque de armazenamento da coluna de leito fixo, Figura 15, a uma rotação de 600 rpm, por 20 minutos, de modo a se obter uma emulsão de concentração conhecida, C_0 , para simular o efluente aquoso contaminado com compostos orgânicos. Os experimentos foram realizados na temperatura ambiente, que variou entre 25 e 28°C.

O tanque de armazenamento era fechado com um filme plástico para evitar a vaporização da gasolina, e conseqüentemente, a mudança do valor da concentração na entrada do leito.

Após escolher a vazão de operação desejada, ligou-se a bomba e abriu-se a válvula entre o tanque de armazenamento e a coluna de leito fixo. No topo da coluna eram retiradas alíquotas em intervalos de tempos regulares o mais rápido possível, a fim de se obter uma grande quantidade de amostras para a construção da curva de ruptura.

As amostras eram coletadas em recipientes, em seguida lacradas com tampa apropriada, a fim de evitar perdas da concentração por evaporação. Após a coleta da última amostra, procedia-se as análises dos dados experimentais através da análise volumétrica dos resultados, após a separação da emulsão de gasolina em água.

Para estes experimentos as perdas por evaporação foram consideradas desprezíveis, através da realização de testes em branco.

8.2. Planejamento fatorial experimental

Para esta etapa do trabalho, também foi realizado um planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 mais configuração estrela com 3 repetições no ponto central. Este planejamento foi utilizado para cada biomassa, mesocarpo do coco e o bagaço de cana, totalizando então 17 corridas experimentais para cada bioadsorvente, com ilustrado na Tabela 21.

As variáveis de entrada estudadas foram: concentração inicial do contaminante orgânico (gasolina), vazão de operação e quantidade de biomassa utilizada (altura da coluna de leito fixo).

A Tabela 20 apresenta os valores reais e os níveis codificados utilizados para as variáveis de entrada utilizadas.

Tabela 20. Valores reais e os níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial experimental 2^3 mais configuração estrela.

Variáveis de Entrada	Nível (-1,682)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível (+1,682)
Concentração de gasolina (%)	6,6	10,0	15,0	20,0	23,6
Vazão de operação (cm ³ /s)	2,5	4,4	7,5	10,0	12,0
Altura do leito fixo (cm)	6,6	10,0	15,0	20,0	23,6

Os valores utilizados para a concentração de entrada de gasolina no efluente sintético foram obtidos mediante a estimativa de valores encontrados em efluentes produzidos em campos de petróleo, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos (COOLES, 1991 e MANGO, 1997).

Os valores da vazão de operação e da altura do leito fixo foram obtidos de acordo com as condições operacionais do equipamento experimental utilizado.

A Tabela 21 mostra a matriz planejamento experimental utilizada para a realização dos experimentos na coluna de leito fixo, para cada biomassa.

Tabela 21. Matriz planejamento fatorial experimental do tipo $2^3 +$ configuração estrela.

Experimentos	Concentração de gasolina (%)	Vazão de operação (cm^3/s)	Altura do leito fixo (cm)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	$-2^{3/4}$	0	0
13	0	$-2^{3/4}$	0
14	0	0	$-2^{3/4}$
15	$+2^{3/4}$	0	0
16	0	$+2^{3/4}$	0
17	0	0	$+2^{3/4}$

8.3. Resultados

8.3.1. Reprodutibilidade dos dados experimentais

Os resultados experimentais, obtidos para os ensaios realizados no ponto central do planejamento fatorial experimental empregado, estão ilustrados nas Figuras 27 (a) e (b), para os sistemas com o mesocarpo do coco e o bagaço de

cana, respectivamente. Nestas figuras é possível observar as concentrações de saída, parametrizados pela concentração de entrada do efluente sintético, em função do tempo de efluência.

Pelo comportamento das curvas obtidas, verifica-se que os dados experimentais possuem uma excelente reprodutibilidade. Os valores dos desvios relativos médios entre as curvas, para os sistemas mesocarpo do coco e bagaço de cana, foram de 0,18% e 0,20%, respectivamente.

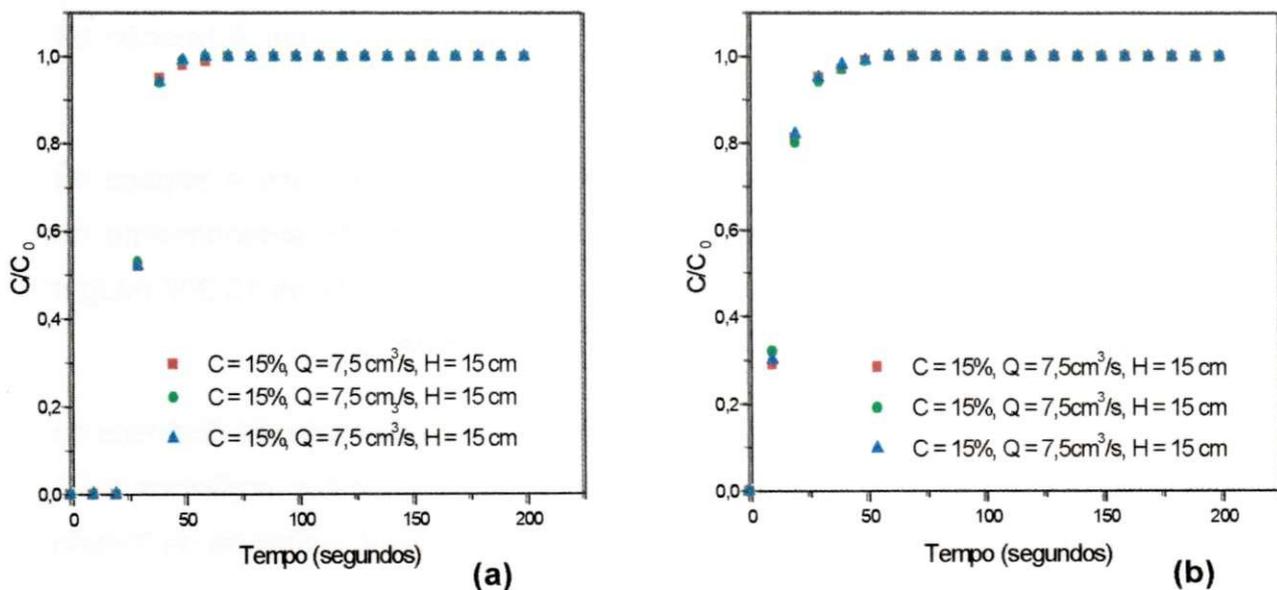


Figura 27. Reprodutibilidade dos dados experimentais para uma concentração inicial de gasolina, $C_0 = 15,0 \%$, uma vazão de operação, $Q = 7,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo, $H = 15,0 \text{ cm}$. (a) mesocarpo do coco e (b) bagaço de cana.

8.3.2. Modelagem dos dados experimentais

Estudos anteriores realizados por AKSU e YENER (1998) e AKSU (2000) mostraram que os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich são freqüentemente utilizados para a determinação da capacidade de adsorção de um material adsorvente, em diferentes poluentes e, portanto, podem ser geralmente aplicadas no tratamento de águas residuárias.

Os resultados apresentados anteriormente, no Capítulo VII, mostraram que as isotermas obtidas para os sistemas experimentais que utilizaram o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, sem pré-tratamento obedeceram à relação de equilíbrio de Langmuir.

As isotermas para estes dois sistemas: mesocarpo do coco e bagaço de cana, em gasolina, foram realizados a 25°C, como descrito anteriormente no Capítulo VII, apresentando valores de capacidade de adsorção de 13,307 mL/g e de 7,535 mL/g respectivamente, como ilustrado na Tabela 12.

Desta forma o modelo matemático escolhido para a análise da dinâmica de adsorção de um efluente sintético contaminado por compostos orgânicos foi o modelo matemático de Thomas, apresentado no Capítulo IV, e através da Tabela 4.0.

Para a modelagem dos dados experimentais obtidos para cada biomassa foram necessárias algumas considerações, como:

- Sistema isotérmico;
- Solução diluída;
- Concentração de soluto (contaminante) uniforme dentro de cada poro do adsorvente e na seção transversal da coluna;
- Acúmulo de contaminante nos poros desprezíveis;

- Velocidade do fluido constante através do leito de biomassa.

As Tabelas 22 e 23 apresentam os valores das variáveis de entrada utilizados no sistema experimentais, para o mesocarpo do coco e para o bagaço de cana. Para estimativa do valor da inicialização para o coeficiente de transferência de massa, k foi utilizada a relação de Glueckauf, mostrada anteriormente na Equação 25, onde foram considerados, apenas o valor na resistência no filme externo, e o valor de k^* , obtido dos resultados experimentais. São apresentados também, os valores do fator de separação, β , descrito por RUTHVEN (1984), para sistemas que apresentaram relações de equilíbrio de Langmuir, Equação 2, para o mesocarpo do coco e para o bagaço de cana, respectivamente.

Outros modelos matemáticos que utilizam força impulsora linear foram utilizados para a modelagem dos dados experimentais, mas não forneceram resultados favoráveis.

O valor do coeficiente efetivo de transferência de massa utilizado na modelagem dos dados experimentais dos dois sistemas estudados, mesocarpo do coco e bagaço de cana, k^* , foi encontrado pelo método das tentativas, com o auxílio de um programa computacional.

Este método consistiu em acrescentar ao valor de k , calculado pela relação de Glueckauf, referente à força impulsora linear, um incremento que tornasse mínimos os desvios entre os valores de C/C_0 experimentais e os calculados pelo modelo de Thomas.

Pode-se notar pelos valores obtidos nas Tabelas 22 e 23, que os valores de k^* , utilizados na modelagem dos dados experimentais diferem em uma ordem de grandeza dos valores calculados pela equação de Glueckauf. Este fato não é inesperado, uma vez que o parâmetro k , coeficiente de transferência de massa, calculado pela relação de Glueckauf é utilizado para força impulsora linear, enquanto que o parâmetro utilizado no modelo matemático de Thomas

corresponde a uma força impulsora cinética, baseada em uma equação de pseudo-segunda ordem.

Tabela 22. Parâmetros utilizados para a modelagem dos dados experimentais utilizando o mesocarpo do coco.

Mesocarpo do coco									
Variáveis de entrada			Parâmetros						
C (%)	Q (cm ³ /s)	H (cm)	K	K	k*	β	q	q*	
10	10	10	3,385	0,37	3,705	0,27	9,69	9,32	
10	10	20	3,385	0,37	3,705	0,27	9,69	10,63	
10	4,4	10	3,385	0,284	2,84	0,27	9,69	10,82	
10	4,4	20	3,385	0,284	2,84	0,27	9,69	11,9	
15	12	15	3,297	0,404	4,04	0,199	10,65	9,14	
15	2,5	15	3,297	0,242	2,42	0,199	10,65	9,73	
15	7,5	15	3,297	0,342	3,42	0,199	10,65	9,75	
15	7,5	23,6	3,297	0,342	3,42	0,199	10,65	9,83	
15	7,5	6,6	3,297	0,342	3,42	0,199	10,65	10,32	
20	10	10	3,214	0,39	3,902	0,157	11,216	9,97	
20	10	20	3,214	0,39	3,902	0,157	11,216	10,31	
20	4,4	10	3,214	0,298	2,98	0,157	11,216	9,31	
20	4,4	20	3,214	0,298	2,98	0,157	11,216	11,12	
23,6	7,5	15	3,157	0,357	3,572	0,134	11,49	10,93	
6,6	7,5	15	3,447	0,357	3,572	0,361	8,503	7,69	

Tabela 23. Parâmetros utilizados para a modelagem dos dados experimentais utilizando o bagaço de cana.

Bagaço de cana								
Variáveis de entrada			Parâmetros					
C (%)	Q (cm ³ /s)	H (cm)	K	k	k*	β	q	q*
10	10	10	7,957	0,128	1,28	0,068	7,024	6,93
10	10	20	7,957	0,128	1,28	0,068	7,024	6,09
10	4,4	10	7,957	0,0973	0,973	0,068	7,024	6,13
10	4,4	20	7,957	0,0973	0,973	0,068	7,024	7,7
15	12	15	7,081	0,153	1,526	0,046	7,184	6,4
15	2,5	15	7,081	0,0899	0,899	0,046	7,184	9,65
15	7,5	15	7,081	0,128	1,288	0,046	7,184	7,68
15	7,5	23,6	7,081	0,128	1,288	0,046	7,184	6,81
15	7,5	6,6	7,081	0,128	1,288	0,046	7,184	7,23
20	10	10	6,342	0,161	1,608	0,035	7,269	7,26
20	10	20	6,342	0,161	1,608	0,035	7,269	7,22
20	4,4	10	6,342	0,122	1,220	0,035	7,269	6,81
20	4,4	20	6,342	0,122	1,220	0,035	7,269	7,69
23,6	7,5	15	5,881	0,155	1,551	0,030	7,308	8,1
6,6	7,5	15	8,643	0,155	1,055	0,10	6,781	7,36

Pode-se observar também, nestas tabelas que os valores do coeficiente efetivo de transferência de massa, k^* , obtido dos resultados experimentais, varia com vazão de operação, aumentando e diminuindo com o aumento e a diminuição desta variável respectivamente. Este fato sugere, como dito anteriormente, forte influência da resistência do filme externo.

Os valores do coeficiente efetivo de transferência de massa, como ilustrado nas Tabelas 22 e 23, não apresentaram variações com a altura do leito fixo. Este fato mostra que não ocorreu interferência dos parâmetros de entrada, como variação da porosidade, mesmo para colunas curtas.

Como esperado, de acordo com o modelo de Thomas, o valor de k^* independe da concentração de entrada. O efeito da forma da isoterma e da concentração é contemplado no fator de separação β , que integra a força impulsora não linear.

O efeito da variação das variáveis de entrada (concentração, vazão de operação e altura do leito fixo) sobre o valor de k^* podem ser visualizados através das superfícies de resposta, ilustradas no Anexo D.

Para os valores da quantidade adsorvida na saturação do leito fixo, q^* , observa-se que apresentaram em geral, uma boa concordância com os valores calculados pela equação de Langmuir, Equação (2), utilizando os dados de equilíbrio, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana. Os pequenos desvios obtidos poderão ser atribuídos ao empacotamento da coluna, uma vez que a biomassa é colocada seca, possuindo uma porosidade e durante a corrida experimental, ocorre uma mudança da porosidade do leito.

As curvas de ruptura dos dados experimentais obtidos para o mesocarpo do coco e para o bagaço de cana, utilizando gasolina dispersa em água como contaminante, bem como as curvas preditas pelo modelo de Thomas ajustado são discutidos nos tópicos a seguir.

8.3.3. Influência da concentração de entrada sobre as curvas de ruptura

As Figuras 28 (a) e (b) ilustram a influência da concentração de entrada do efluente sintético sobre as curvas de ruptura, obtidas para os sistemas que utilizaram o mesocarpo do coco e o bagaço de cana como recheio do leito fixo. Estas curvas foram obtidas, variando-se os valores da concentração de entrada do efluente sintético e mantendo-se fixos os valores da vazão de operação e altura do leito fixo.

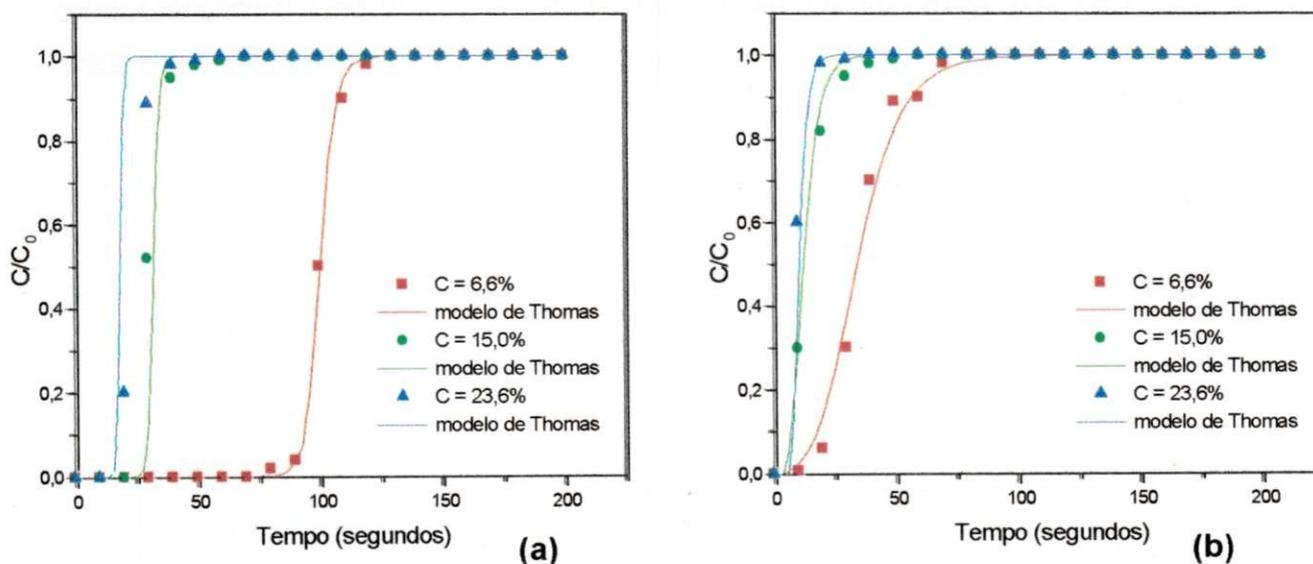


Figura 28. Modelagem dos dados experimentais para uma vazão de operação de $7,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura do leito fixo de $15,0 \text{ cm}$. (a) mesocarpo do coco, (b) bagaço de cana.

Para o mesocarpo do coco, ilustrado na Figura 28 (a), pode-se verificar que o sistema experimental que utilizou uma concentração de entrada de efluente sintético de 6,6%, apresentou uma maior zona de adsorção, sendo a concentração de saída do efluente, nos primeiros 75 segundos, inferior a 1,0% do valor inicial. Esta concentração aumenta rapidamente, à medida que ocorre a saturação do leito adsorvente. As curvas obtidas com concentrações de entrada de efluente sintético de 15,0% e 23,6% foram praticamente equivalentes, apresentando tempos de ruptura menores que o apresentado pela curva obtida com uma concentração de entrada de 6,6%, em torno de 25 segundos e 13 segundos, respectivamente.

Para o bagaço de cana, ilustrado na Figura 28 (b), verificou-se que as zonas de adsorção para os diferentes valores de concentração de entrada de efluente sintético foram praticamente equivalentes, ou seja, apresentaram um menor tempo de quebra da curva de ruptura e conseqüentemente, a saturação do leito adsorvente ocorreu rapidamente, antes de 50 segundos de corrida experimental.

De modo geral, as curvas de ruptura obtidas, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana apresentaram, um bom ajuste ao modelo matemático de Thomas utilizado.

8.3.4. Influência da vazão de operação sobre as curvas de ruptura

O efeito da vazão de operação sobre as curvas de ruptura obtidas foi observado, mantendo-se os valores da concentração de entrada do efluente sintético no sistema e a altura do leito fixo adsorvente constantes. Isto pode ser observado nas Figuras 29 (a) e (b) para o mesocarpo do coco e para o bagaço de cana, respectivamente.

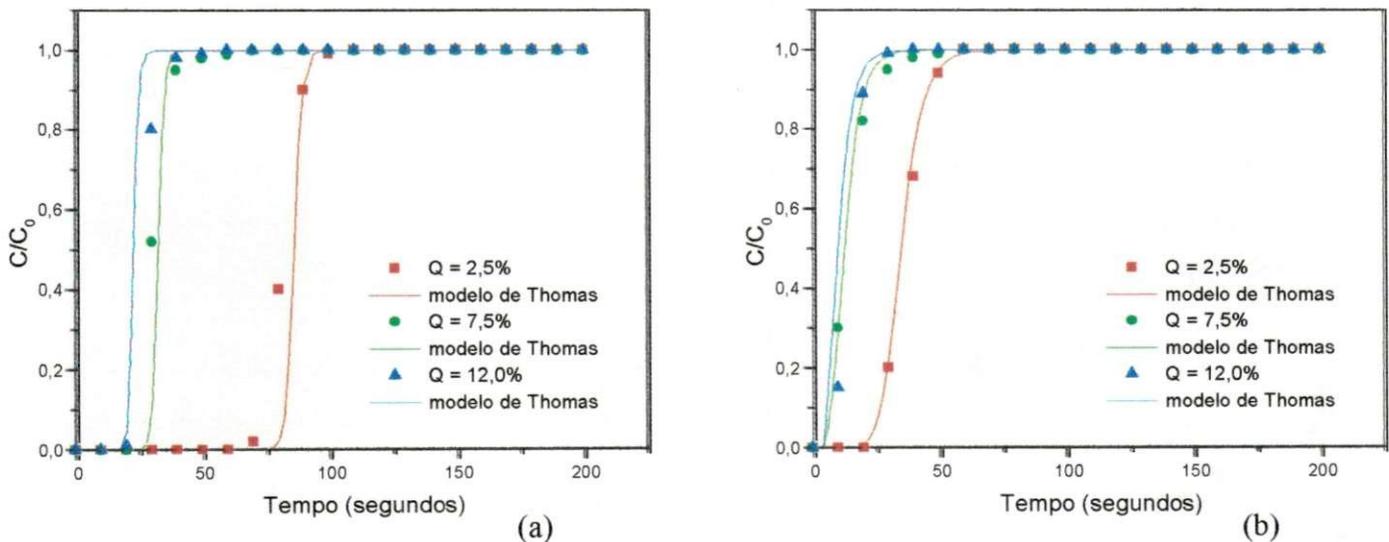


Figura 29. Modelagem dos dados experimentais para uma concentração de entrada de efluente sintético de 15,0 % e uma altura do leito fixo de 15,0 cm. (a) mesocarpo do coco, (b) bagaço de cana.

Pode-se verificar, na Figura 29 (a), para o mesocarpo do coco, que os experimentos realizados com uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, o tempo de quebra da curva de ruptura foi maior do que aqueles obtidos para os experimentos realizados com vazões de operação de $7,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $12,0 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Este mesmo comportamento pode ser verificado para o bagaço de cana, ilustrado na Figura 29 (b).

Verifica-se nestas Figuras que os experimentos realizados com vazões de operação de $7,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $12,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ apresentaram curvas de ruptura praticamente equivalentes, com a saturação do leito fixo ocorrendo logo nos primeiros 25 segundos de funcionamento do equipamento.

Observa-se também, nestas Figuras que os dados experimentais e os ajustes do modelo matemático de Thomas se ajustaram bem, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana.

8.3.5. Influência da altura do leito fixo sobre as curvas de ruptura

A influência da altura do leito fixo de biomassa está ilustrada nas Figuras 30 (a) e (b), para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, respectivamente, onde foram realizados experimentos, mantendo-se a concentração de entrada do efluente sintético e a vazão de operação, constantes, variando-se apenas a altura do leito fixo.

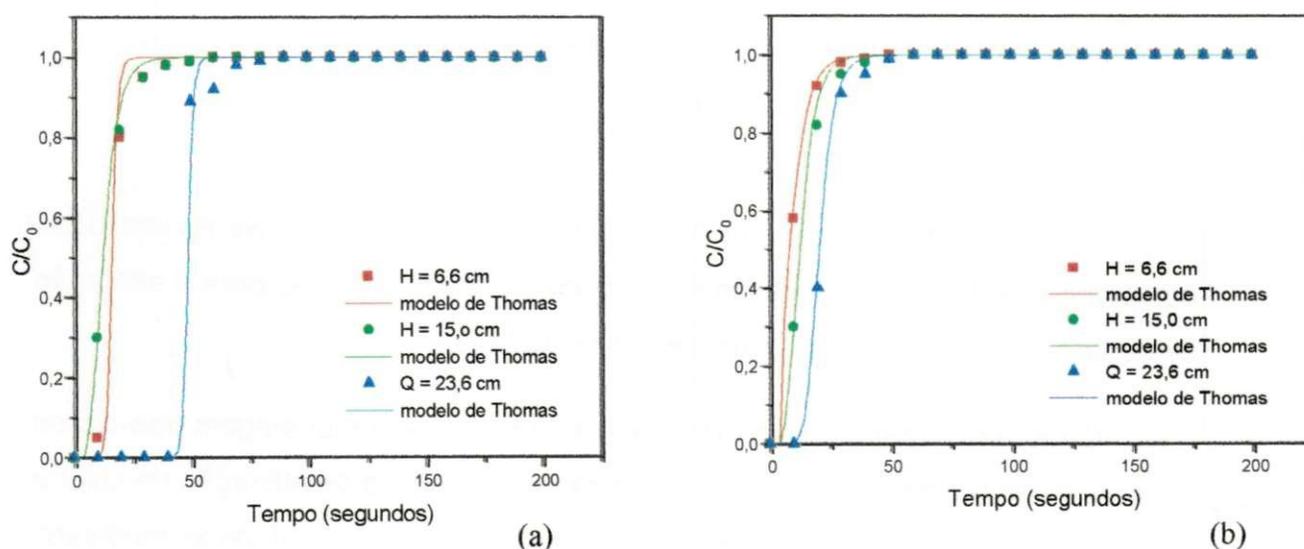
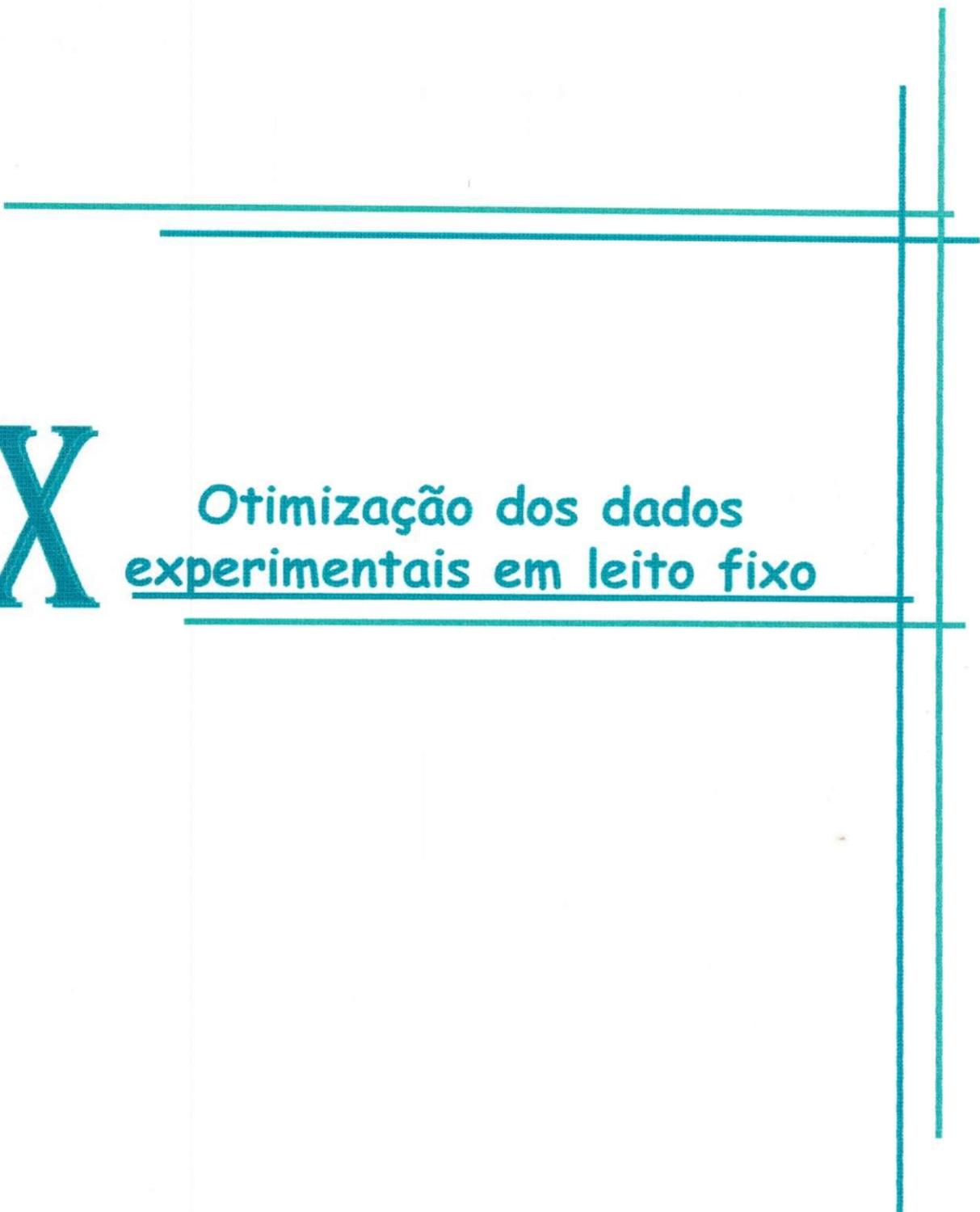


Figura 30. Modelagem dos dados experimentais para uma concentração de entrada de efluente sintético de 15,0 % e uma vazão de operação de 7,5 cm³/s. (a) mesocarpo do coco, (b) bagaço de cana.

Observa-se na Figura 30 (a), utilizando o mesocarpo do coco sem pré-tratamento, que os experimentos realizados com alturas de leito fixo de 6,6 cm, 15,0 cm e 23,6 cm não apresentaram alterações significativas nas curvas de ruptura obtidas.



IX

Otimização dos dados experimentais em leito fixo

9.0. Introdução

Neste Capítulo, são descritos os processos utilizados para a otimização do equipamento experimental, coluna de leito fixo. Com isso, espera-se, ao final deste procedimento, determinar as condições mais favoráveis e menos favoráveis para os experimentos realizados na coluna de leito fixo em escala de laboratório.

9.1. Planejamento experimental

Como o interesse é obter um efluente final com baixo teor de contaminante orgânico, a gasolina, foi escolhida como variável resposta, o valor da concentração média ($C_{\text{médio}}$) na solução efluente final, para diversos tempos de operação do leito fixo de biomassa.

A partir das curvas de ruptura obtidas para as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana, sem pré-tratamento foi possível calcular os valores da concentração média de saída para cada experimento realizado. Os valores das concentrações médias de saída, obtidas para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, em função dos tempos de funcionamento do leito fixo, durante a adsorção do efluente sintético foram calculados pela seguinte equação:

$$\frac{C'_{\text{médio}}}{C_0} = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{C}{C_0} dt \quad (36)$$

Através de um Software estatístico, foi possível obter os valores da análise da variância para o ajuste do modelo quadrático. As Tabelas 24 e 25 ilustram os valores da variância (ANOVA) para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, para os diversos tempos de funcionamento do leito fixo, com 95 % de confiança.

Observando a Tabela 24, pode-se verificar que o % de variância explicada foi entre 91,151% a 98,632% para os diversos tempos de funcionamento do leito fixo.

Para o bagaço de cana, Tabela 25, verifica-se que este valor ficou entre 94,435% e 96,518%.

Comparando-se as Tabela 24 e 25, observa-se que, os valores do teste F calculado sobre do teste F tabelado (F_c/F_t), para o mesocarpo do coco, com tempos de funcionamento do leito fixo acima de 70 segundos são maiores que os obtidos para o bagaço de cana, estando os valores do teste F calculado acima de 3 vezes o valor do teste F tabelado, mostrando que para o mesocarpo do coco, o modelo empírico de 2ª ordem encontrado é, além de estatisticamente significativo, preditivo.

Tabela 24. Análise de variância (ANOVA) para o mesocarpo do coco com 95% de confiança.

Tempo de funcionamento do leito fixo (segundos)	% de variância explicada	Coefficiente de correlação	Teste F calculado (F_c)	Teste F tabelado (F_t)	Teste F_c/F_t
30	91,151	0,9547	10,3007	3,44	2,9943
50	96,372	0,9817	20,6604	3,18	6,4969
70	98,632	0,9931	56,0773	3,18	17,6344
100	98,449	0,9922	63,4745	3,44	18,4518
150	98,118	0,9905	40,5494	3,18	12,7514

Tabela 25. Análise de variância (ANOVA) para o bagaço de cana com 95 % de confiança.

Tempo de funcionamento do leito fixo	% de variância explicada	Coefficiente de correlação	Teste F calculado (Fc)	Teste F tabelado (Ft)	Teste Fc/Ft
30	94,435	0,9717	13,1985	3,18	4,1504
50	96,465	0,9821	21,224	3,18	6,6743
70	96,518	0,9824	21,5593	3,18	6,7796
100	96,511	0,9824	21,5145	3,18	6,7655
150	96,503	0,9823	21,463	3,18	6,7495

Para o bagaço de cana, os valores do teste F calculado sobre do teste F tabelado (Fc/Ft), embora baixos, para todos os tempos de funcionamento, o modelo empírico de 2ª ordem é estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança.

Através da regressão dos dados experimentais obtidos, foi possível obter um modelo matemático codificado para os sistemas experimentais analisados referentes às biomassas estudadas.

Os modelos matemáticos para as biomassas, mesocarpo do coco e bagaço de cana, sem tratamento para a adsorção em leito fixo podem ser representados por uma equação empírica.

O modelo matemático codificado de 2ª ordem está representado na Equação 37.

$$C_m/C_0 = (\text{global média}) + C + Q + H + C^2 + Q^2 + H^2 + CQ + QH + QH \quad (37)$$

As Tabelas 26 e 27 apresentam os efeitos globais médios, os efeitos principais e os efeitos de interação de 2ª ordem da regressão não linear dos dados experimentais. Os parâmetros em negrito são os estatisticamente significativos, ao nível de 95% de confiança.

Tabela 26. Variáveis do planejamento fatorial mais configuração estrela na dinâmica de adsorção para o mesocarpo do coco.

Efeitos	C_{médio} 30s	C_{médio} 50s	C_{médio} 70s	C_{médio} 100s	C_{médio} 150s
Global médio	8,95389	39,4193	56,4003	69,2866	79,46517
Principais					
C	7,42840	15,5033	18,6442	18,6002	13,27284
Q	7,19217	14,0375	15,7603	14,6886	-9,54448
H	- 8,44247	- 12,7804	11,5801	- 10,3081	- 7,31854
2º ordem					
C ²	0,10787	- 5,5461	- 8,3540	- 9,9245	- 6,85994
Q ²	- 1,28867	- 6,5361	- 9,0358	- 7,7590	- 6,16344
H ²	3,52497	- 1,4626	- 0,7543	0,1164	0,26949
CQ	7,33625	5,6438	0,9561	- 3,0363	- 2,77875
CH	- 3,74625	- 1,1313	2,3811	5,3612	4,55375
QH	- 5,00375	- 4,3063	- 2,7411	1,6862	2,10375

Tabela 27. Variáveis do planejamento fatorial mais configuração estrela na dinâmica de adsorção para o bagaço de cana.

Efeitos	C _{médio} 30s	C _{médio} 50s	C _{médio} 70s	C _{médio} 100s	C _{médio} 150s
Global médio	52,7536	70,3888	78,7645	85,1379	90,0864
Principais					
C	13,1514	11,5625	8,7632	6,1541	4,1036
Q	12,710	11,0440	8,1354	5,7017	3,8010
H	- 10,4540	- 7,6814	- 5,6777	- 3,9823	- 2,6544
2º ordem					
C ²	- 4,7226	- 4,5975	- 3,6447	- 2,5684	- 1,7113
Q ²	- 8,6011	- 7,0830	- 5,0784	- 3,5548	- 2,3689
H ²	- 1,500	- 0,5953	- 0,3892	- 0,2667	- 0,1768
CQ	- 2,1825	- 3,5875	- 2,8937	- 2,0375	- 1,3575
CH	4,3175	4,5625	3,5712	2,5125	1,6750
QH	1,100	2,3125	1,9662	1,3875	0,9250

Observando-se as Tabelas 26 e 27, verifica-se que os valores dos efeitos principais, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana, para os tempos de funcionamento do leito fixo de 30 a 150 segundos, praticamente apresentaram o mesmo perfil, ou seja, as três variáveis de entrada; concentração de entrada de contaminante, a vazão de operação e a altura do leito fixo de biomassa apresentaram influência significativa sobre a dinâmica de adsorção do contaminante orgânico. Observa-se que a variável H apresentou influência negativa sobre a dinâmica de adsorção estudada, com o aumento do nível de -1 (altura do leito fixo de 10,0cm) para o nível de + 1 (altura do leito fixo de 20,0 cm). As outras duas variáveis C e Q exerceram influências positivas, ou seja, com o aumento do nível -1 para +1, ocorreu o aumento na razão $C_{médio}/C_0$.

Nas Figuras 31, 32, 33, 34, 35 e 36 são ilustradas as superfícies de resposta construídas a partir dos modelos empíricos de 2ª ordem.

Através das superfícies de resposta obtidas foi possível observar a influência das variáveis de entrada; concentração inicial de gasolina (C), vazão de operação (Q) e altura do leito fixo de biomassa (H), sobre a dinâmica de adsorção da gasolina nas biomassas; mesocarpo do coco e bagaço de cana, utilizando o valor da concentração média de efluente final ($C_{\text{médio}}/C_0$), como variável resposta.

Nas Figuras 31 e 32 pode-se observar o efeito da concentração de entrada de gasolina e da vazão de operação, sobre a concentração média do efluente final, para valores fixos de altura de leito fixo, para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, respectivamente.

As Figuras 33 e 34 representam, para o mesocarpo do coco e para o bagaço de cana, respectivamente, a influência da concentração de entrada de gasolina e da altura do leito fixo, sobre os valores da concentração média de efluente final, estando os valores de vazão de operação fixos no ponto central.

Nas Figuras 35 e 36 observa-se o efeito da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre os valores da concentração média de gasolina no efluente final, estando os valores de concentração de entrada de gasolina fixos no ponto central.

Pode-se observar na Figura 31, que para valores de altura de leito de biomassa fixo no ponto central (15,0cm), é possível se obter um efluente final com valores de até 15% de contaminante, desde que se trabalhe com concentrações de entrada de gasolina abaixo de 15% e valores de vazão de operação entre $2,5\text{cm}^3/\text{s}$ e $7,5\text{cm}^3/\text{s}$, para os tempos de funcionamento do leito fixo até 100 segundos. Acima deste tempo de funcionamento, mesmo que se tenha pouco contaminante na concentração de entrada e uma vazão de operação lenta, a concentração média de saída do efluente possui acima de 15% de gasolina.

Quando se utiliza o bagaço de cana como recheio do leito fixo, Figura 32, observa-se que para tempos de funcionamento de 50 segundos, nas mesmas faixas de concentração de entrada de gasolina e de vazão de operação utilizadas para o mesocarpo do coco, ainda é possível obter um efluente final com concentração média de gasolina inferior a 15%. Para tempos acima de 50

segundos, o efluente final já possui uma grande quantidade de contaminante orgânico, chegando acima de 56% nos 150 segundos.

Na Figura 33, observa-se para o mesocarpo do coco que foi possível se obter valores de concentração média de efluente sintético um pouco acima de 17%, para os 150 segundos de funcionamento do leito fixo, quando se opera com concentrações de entrada de gasolina abaixo de 10% e altura do leito fixo acima de 15 cm, estando a vazão de operação fixada em $7,5 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Já para o bagaço de cana, Figura 34, nas mesmas condições operacionais do mesocarpo do coco, observa-se que para se ter uma concentração média de gasolina no efluente final inferior a 15%, necessita-se operar com concentrações de entrada inferior a 6,6% de gasolina e uma altura do leito fixo acima de 20 cm, logo nos primeiros 50 segundos de operação do leito fixo.

Na Figura 35 pode-se verificar, para o mesocarpo do coco, que foi possível obter concentrações médias de efluente abaixo de 28,0%, em aproximadamente 150 segundos de funcionamento do leito, quando se opera com vazões de operação abaixo de $4,4 \text{ cm}^3/\text{s}$ e alturas de leito fixo acima de 20 cm, estando os valores da concentração de entrada de gasolina fixos em 15%.

Para o bagaço de cana, Figura 36, concentrações médias de gasolina no efluente final, inferiores a 27% só foi possível se obter nos primeiros 70 segundos de funcionamento do leito fixo, mesmo assim, utilizando uma vazão de operação menor que $4,4 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de biomassa superior a 20 cm.

Pelas superfícies de resposta obtidas e ilustradas nas Figura 31, 32, 33, 34, 35 e 36, observa-se que quando se utiliza o mesocarpo do coco como recheio do leito fixo, é possível se trabalhar com faixas maiores de concentração de entrada de gasolina e vazão de operação e menores alturas de leito fixo, quando comparado com o bagaço de cana.

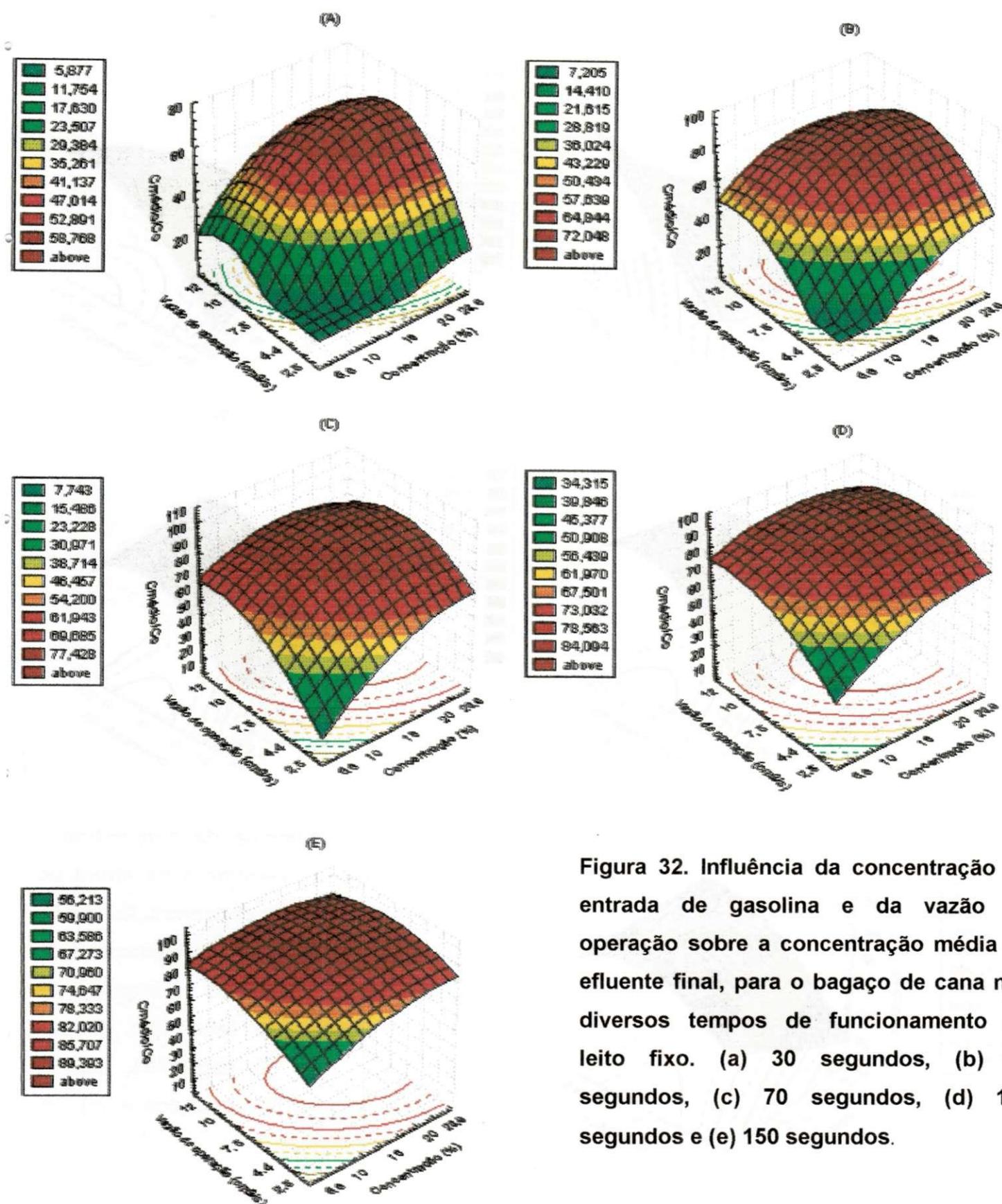


Figura 32. Influência da concentração de entrada de gasolina e da vazão de operação sobre a concentração média de efluente final, para o bagaço de cana nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.

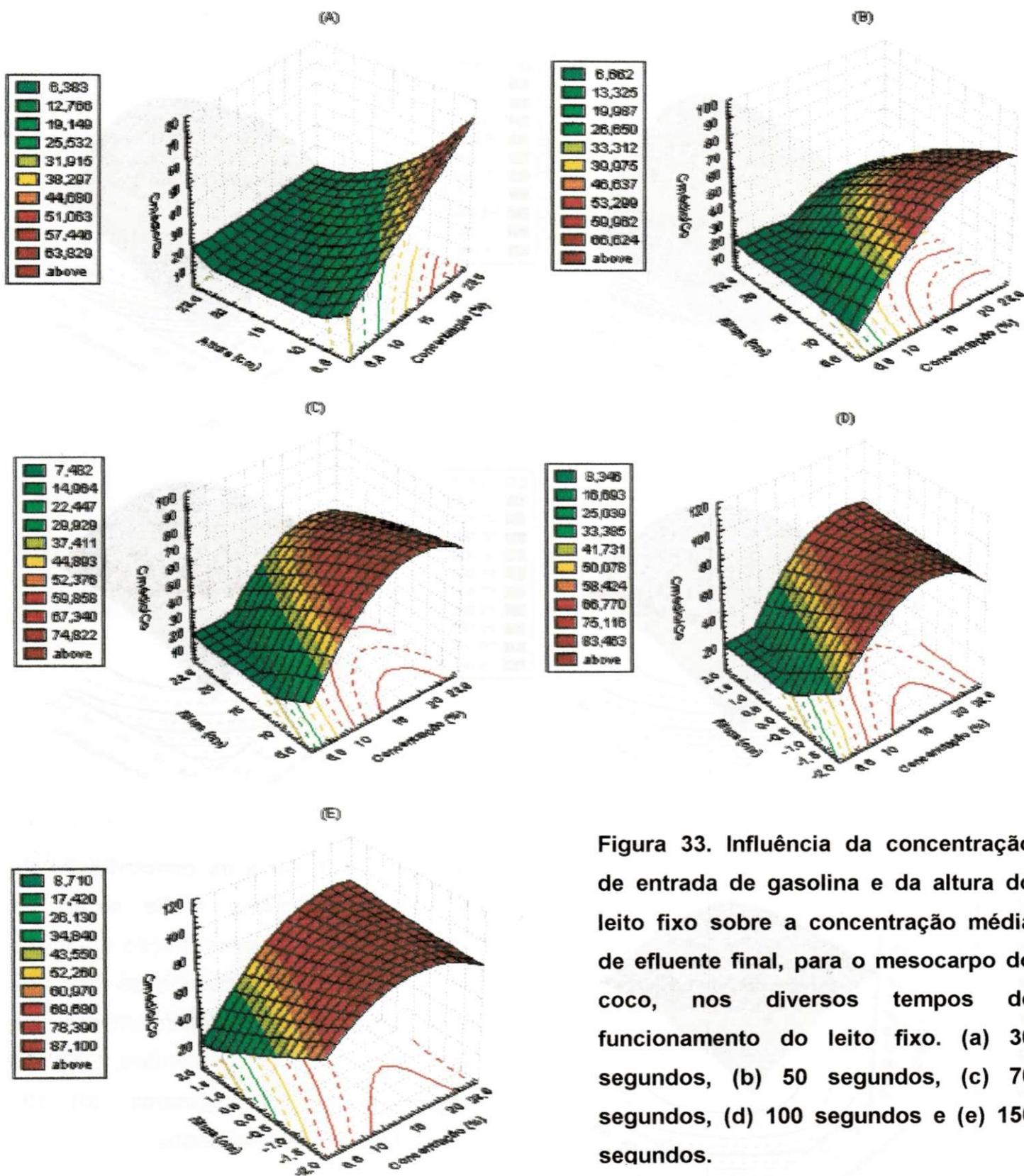


Figura 33. Influência da concentração de entrada de gasolina e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o mesocarpo do coco, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.

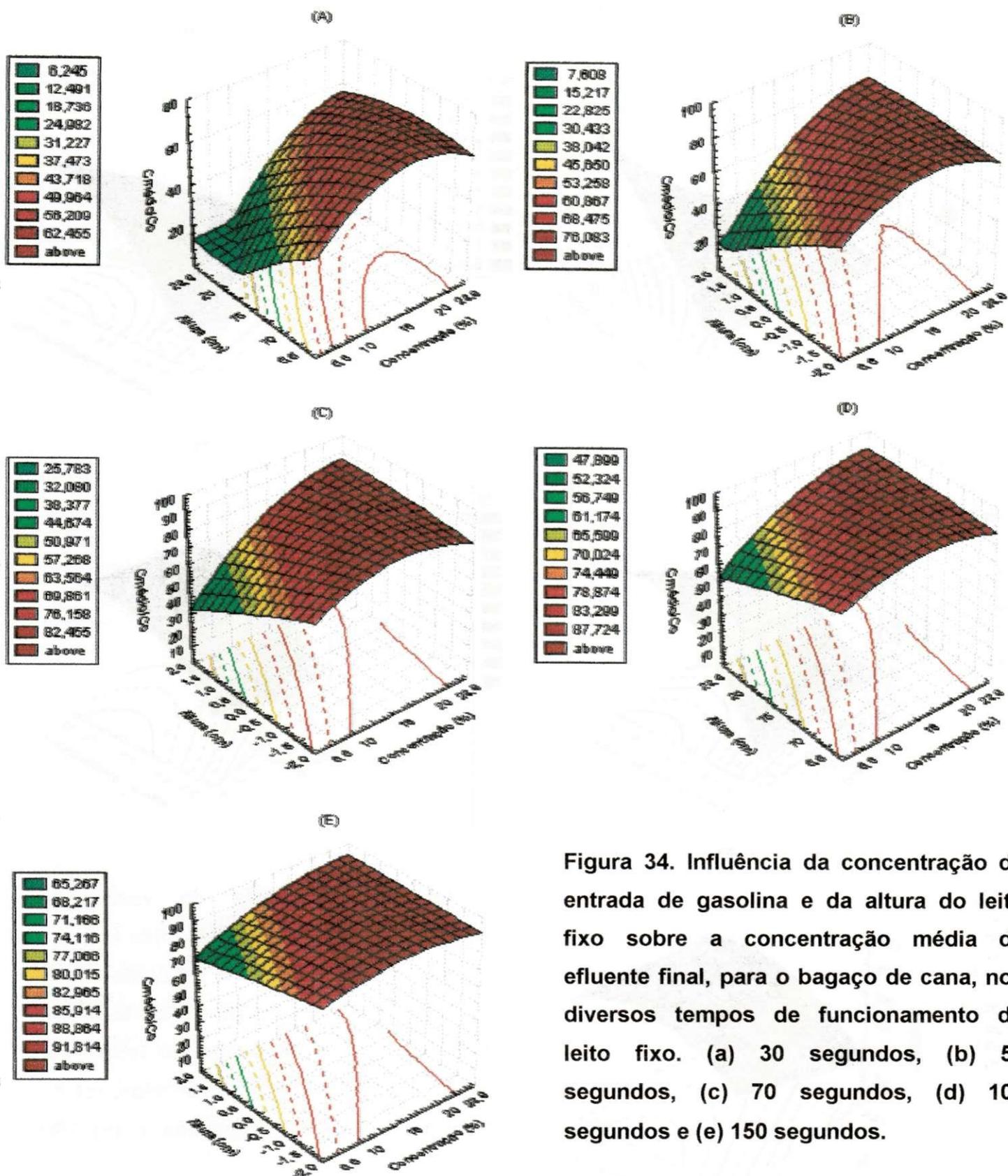


Figura 34. Influência da concentração de entrada de gasolina e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o bagaço de cana, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.

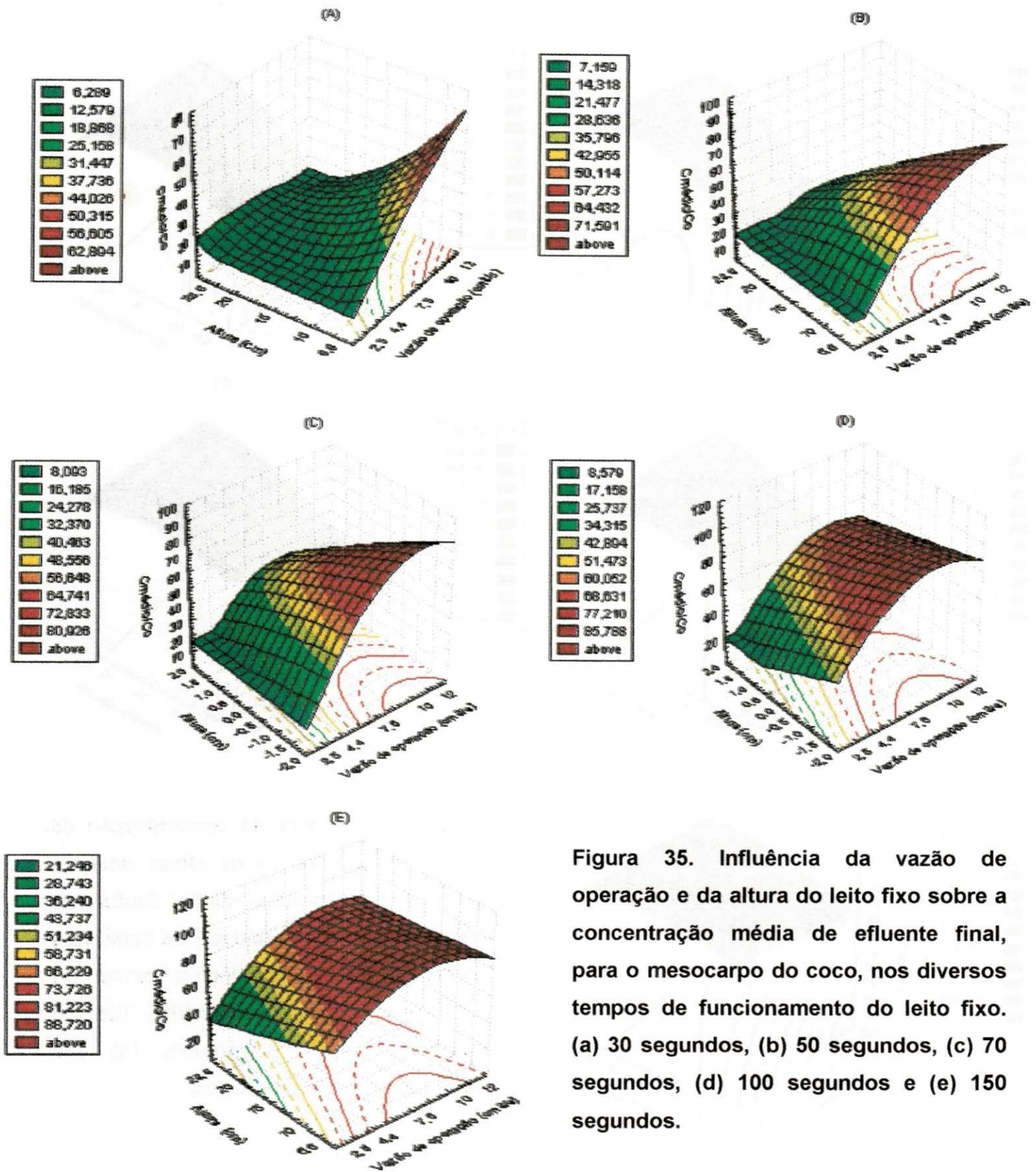


Figura 35. Influência da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o mesocarpo do coco, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.

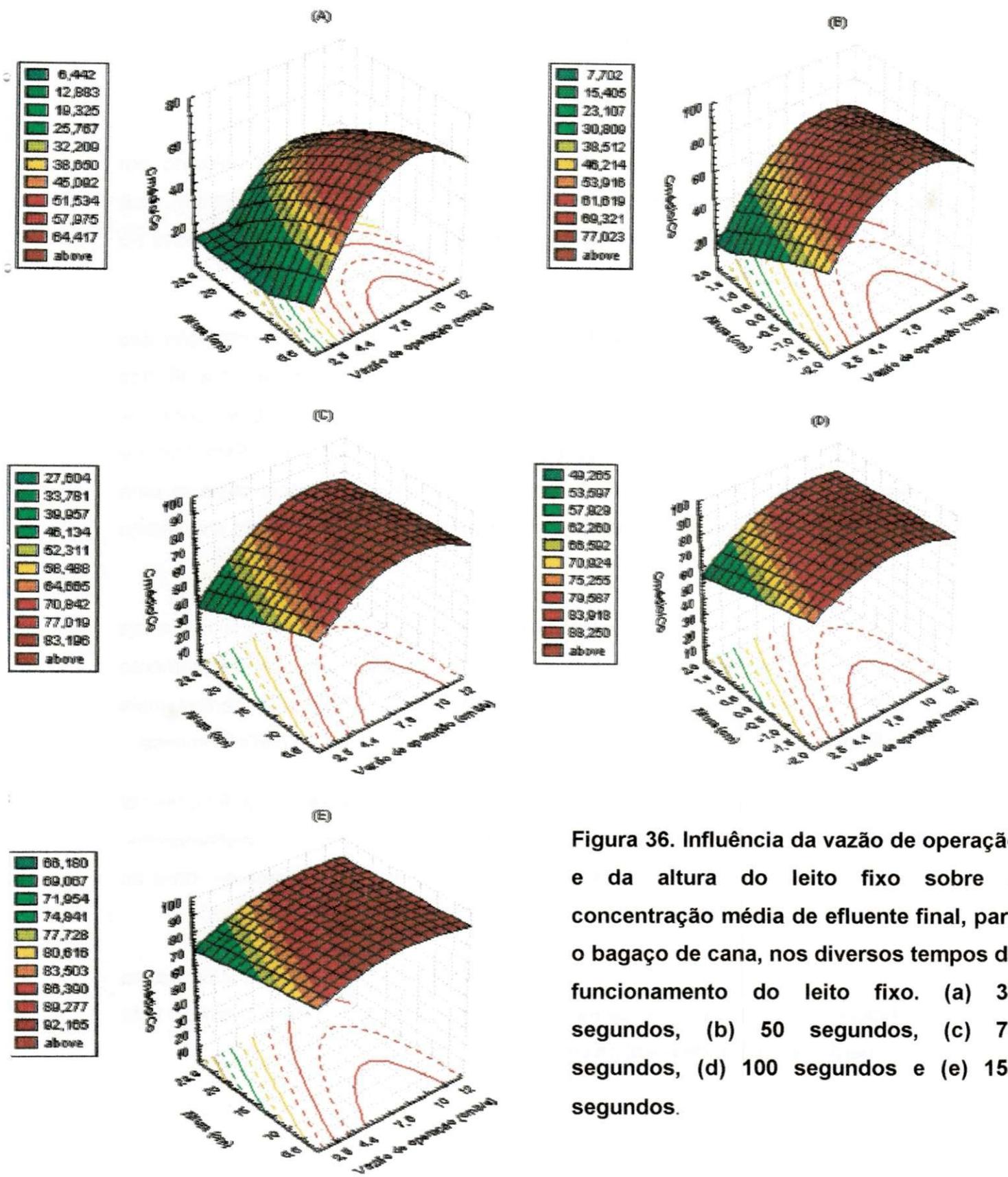


Figura 36. Influência da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre a concentração média de efluente final, para o bagaço de cana, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo. (a) 30 segundos, (b) 50 segundos, (c) 70 segundos, (d) 100 segundos e (e) 150 segundos.

9.2. Otimização dos dados experimentais

O Planejamento Fatorial Experimental tem sido bastante utilizado em pesquisas de várias áreas tecnológicas, onde as variáveis de interesse, que realmente apresentam influências significativas nas respostas são avaliadas ao mesmo tempo.

A interpretação dos resultados pode ser facilitada com a utilização das superfícies de resposta, como ilustradas anteriormente nas Figuras 31 a 36, nas quais estão representadas graficamente as respostas obtidas para os experimentos realizados como função das variáveis estudadas. Este tipo de representação é bastante utilizado e tem como objetivo principal oferecer uma visão global de como as variáveis estudadas atuam sobre a resposta do sistema em questão.

Para a realização dos experimentos em leito fixo, para cada biomassa utilizada: mesocarpo do coco e bagaço de cana, foi utilizado um Planejamento Fatorial Experimental do tipo 2^3 com 3 experimentos no ponto central, mais configuração estrela, totalizando 17 corridas experimentais para cada biomassa.

Com os resultados obtidos através das superfícies de resposta, foi possível determinar as condições operacionais mais favoráveis e as mais desfavoráveis, dentro dos limites dos níveis estudados para as variáveis em estudo, para as duas biomassas utilizadas.

As Tabelas 28 a 31 mostram, dentro da faixa de planejamento utilizada, as condições mais favoráveis e as menos favoráveis na qual se deve operar o leito fixo, para a adsorção de gasolina comercial.

Tabela 28. Condições mais favoráveis de operação para o mesocarpo do coco

Variáveis de entrada	30 segundos	50 segundos	70 segundos	100 segundos	150 segundos
C e Q	Menor que 15% e entre 2,5 e 7,5 cm ³ /s	Menor que 15% e entre 2,5 e 7,5 cm ³ /s	Menor que 15% e abaixo de 4,4 cm ³ /s	Menor que 10% e abaixo de 4,4 cm ³ /s	Menor que 10% e abaixo de 2,5 cm ³ /s
C e H	Abaixo de 15 % e acima de 15 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 15 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 20 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 20 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 23,6 cm
Q e H	Entre 2,5 e 4,4 cm ³ /s e acima de 10 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 15 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 20 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 20 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 23,6 cm

Tabela 29. Condições menos favoráveis de operação para o mesocarpo do coco

Variáveis de entrada	30 segundos	50 segundos	70 segundos	100 segundos	150 segundos
C e Q	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s
C e H	Acima de 20 % e abaixo de 10 cm	Acima de 20 % e abaixo de 10 cm	Acima de 15 % e abaixo de 10 cm	Acima de 10 % e abaixo de 10 cm	Acima de 10 % e abaixo de 10 cm
Q e H	Acima de 10 cm ³ /s e abaixo de 10 cm	Acima de 10 cm ³ /s e abaixo de 10 cm	Acima de 10 cm ³ /s e abaixo de 10 cm	Qualquer vazão e abaixo de 10 cm	Qualquer vazão e abaixo de 10 cm

Tabela 30. Condições mais favoráveis de operação para o bagaço de cana

Variáveis de entrada	30 segundos	50 segundos	70 segundos	100 segundos	150 segundos
C e Q	Abaixo de 10 % e abaixo de 4,4 cm ³ /s	Abaixo de 6,6 % e abaixo de 4,4 cm ³ /s	Abaixo de 6,6 % e abaixo de 2,5 cm ³ /s	Abaixo de 6,6 % e abaixo de 2,5 cm ³ /s	Abaixo de 6,6 % e abaixo de 2,5 cm ³ /s
C e H	Abaixo de 6,6 % e acima de 20 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 23,6 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 23,6 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 23,6 cm	Abaixo de 6,6 % e acima de 23,6 cm
Q e H	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 20 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 23,6 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 23,6 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 23,6 cm	Abaixo de 2,5 cm ³ /s e acima de 23,6 cm

Tabela 31. Condições menos favoráveis de operação para o bagaço de cana

Variáveis de entrada	30 segundos	50 segundos	70 segundos	100 segundos	150 segundos
C e Q	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s	Acima de 20% e acima de 10 cm ³ /s	Acima de 15% e acima de 7,5 cm ³ /s	Acima de 15% e acima de 7,5 cm ³ /s	Acima de 15% e acima de 7,5 cm ³ /s
C e H	Acima de 15 % e abaixo de 10 cm	Acima de 10 % e abaixo de 10 cm	Acima de 10 % e abaixo de 10 cm	Acima de 10 % e abaixo de 10 cm	Acima de 10 % e abaixo de 10 cm
Q e H	Acima de 7,5 cm ³ /s e abaixo de 10 cm	Acima de 7,5 cm ³ /s e abaixo de 10 cm	Acima de 7,5 cm ³ /s e abaixo de 10 cm	Qualquer vazão e abaixo de 10 cm	Qualquer vazão e abaixo de 10 cm

9.3 Tempo de funcionamento do leito fixo

Dado que o interesse era obter um efluente final com baixo teor de contaminante orgânico, foi escolhida como variável resposta o valor da concentração média de gasolina, na solução efluente final, para diversos tempos de operação do leito fixo de biomassa.

A partir do modelo matemático codificado, ilustrado nas Tabelas 26 e 27, para as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana, sem tratamento, foi possível calcular os valores da concentração média de saída, para os diversos tempos de funcionamento do leito fixo para cada experimento realizado.

Os resultados obtidos foram ilustrados na Figura 37.

As variações da concentração média do efluente contaminado foram obtidas nas seguintes condições operacionais: concentração de entrada de efluente sintético (15,0%), vazão de operação (7,5 cm³/s) e altura do leito fixo (20,0 cm).

Pode-se observar, pelos resultados ilustrados na Figura 37, que os valores da concentração média de gasolina no efluente final, para o mesocarpo do coco foram menores que os obtidos para o bagaço de cana, nos mesmos tempos de funcionamento do leito fixo.

Estes resultados mostraram que quando se utilizou o mesocarpo do coco como material adsorvente, foi possível se ter um maior tempo de funcionamento do leito fixo, sem que ocorresse a saturação do mesmo, logo nos primeiros instantes.

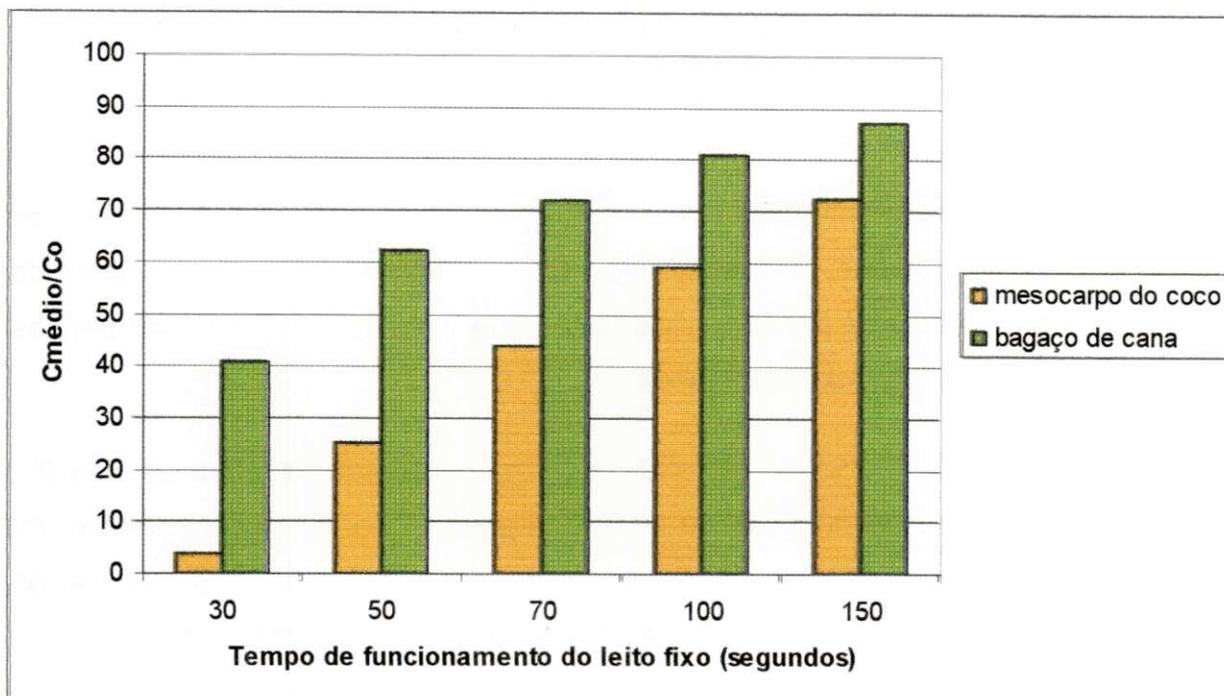
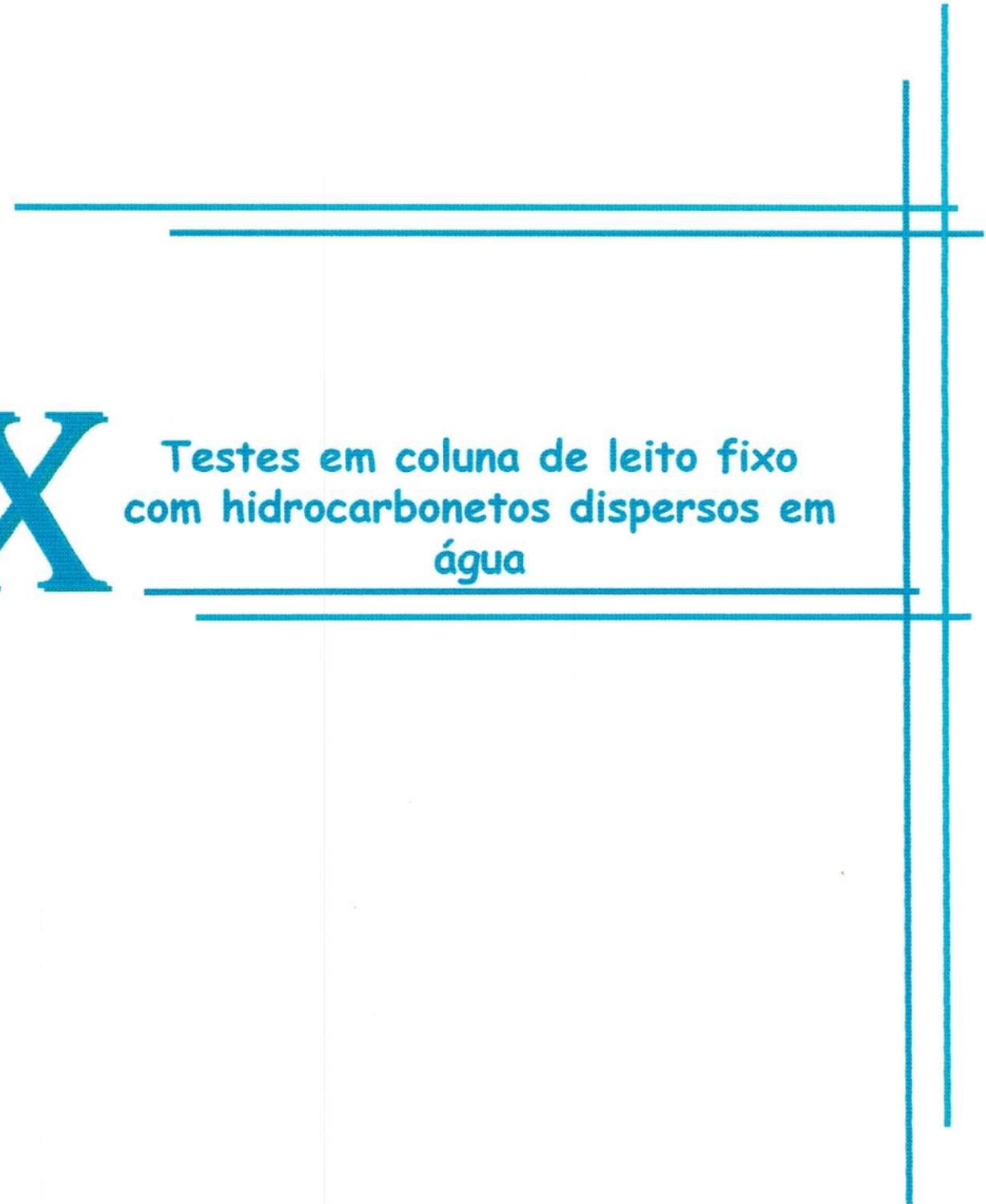


Figura 37. Concentração média de saída de gasolina em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana.

9.4. Conclusão

Com os resultados obtidos e ilustrados nas tabelas anteriores, utilizando gasolina como efluente sintético e mesocarpo do coco e bagaço de cana como recheio do leito fixo, respectivamente, verificou-se que as condições mais favoráveis para se operar o leito fixo, dentro das variáveis de entrada utilizadas foram: concentração de contaminante de efluente sintético abaixo de 6,6%, vazão de operação abaixo de 2,5 cm³/s e uma altura de biomassa no leito fixo de 23,6 cm.

As condições menos favoráveis de operação do leito fixo, ou seja, aquelas em que ocorre a saturação do mesmo, logo nos primeiros instantes de funcionamento foram: concentração de contaminante no efluente superior a 23,6%, vazão de operação de 12,0 cm³/s e uma altura do leito fixo de 6,6 cm.



X

Testes em coluna de leito fixo
com hidrocarbonetos dispersos em
água

10.0. Introdução

Com os resultados obtidos e ilustrados no Capítulo anterior, utilizando gasolina como efluente sintético e mesocarpo do coco e bagaço de cana como recheio do leito fixo, respectivamente, determinaram-se, as condições operacionais para o leito fixo.

Diante dos resultados obtidos utilizando a gasolina como efluente sintético, formulou-se um efluente sintético, onde os contaminantes e as suas concentrações são conhecidos. Os contaminantes do efluente sintético foram: pentano, hexano, heptano e octano.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos do planejamento experimental, para os experimentos em coluna de leito fixo, utilizando as biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana, anteriormente selecionadas no Capítulo V. Ao final deste Capítulo serão descritas algumas conclusões parciais sobre os resultados alcançados nestes experimentos.

10.1. Metodologia

10.1.1. Curvas de equilíbrio

A metodologia aplicada, para a obtenção dos dados experimentais, pode ser mostrada através do fluxograma, ilustrado na Figura 38.

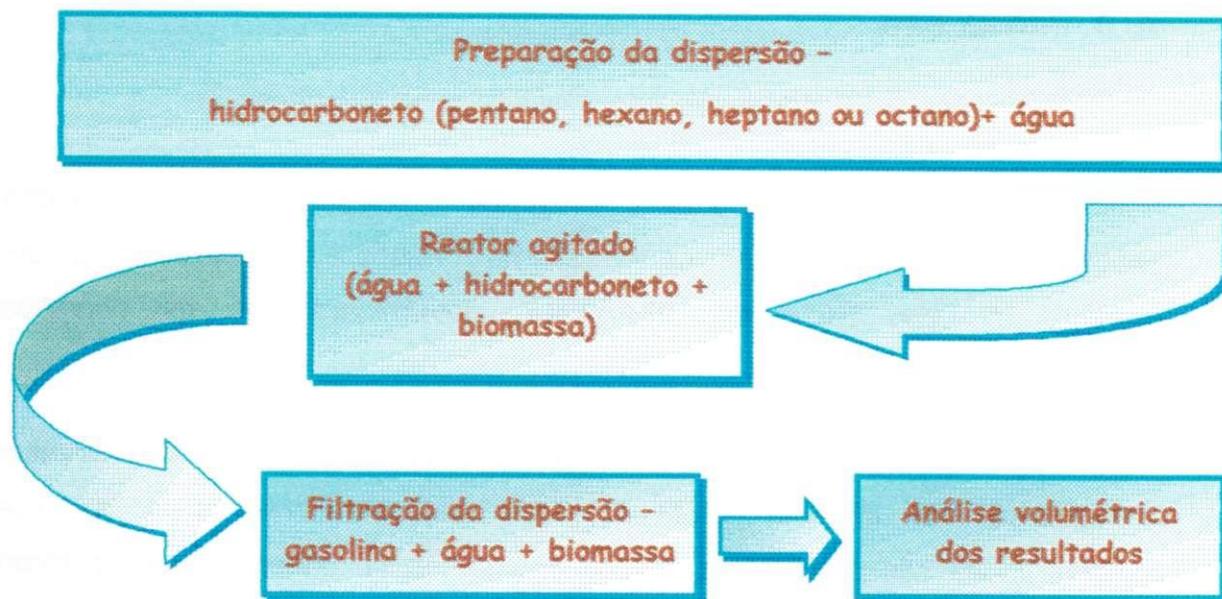


Figura 38. Fluxograma para a obtenção da capacidade de adsorção dos hidrocarbonetos nas biomassas estudadas.

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio do efluente sintético de cada hidrocarboneto individual (pentano, hexano, heptano e octano), nas biomassas selecionadas: mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento, foram realizados experimentos em um reator agitado com controle de rotação, ilustrado na Figura 18, onde quantidades variáveis de efluente sintético e quantidades fixas de biomassa foram colocados em um becker de 100ml e submetidos a uma rotação determinada de 200rpm para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana.

As concentrações de cada um dos quatro hidrocarbonetos, dispersos em água variaram de 5.0 a aproximadamente 45% e a quantidade de cada biomassa foi fixada em 0,5g.

Após 1 hora de agitação, a emulsão era filtrada em um filtro de porcelana e através da análise volumétrica, determinou-se a quantidade de efluente sintético final presente na emulsão pelo método volumétrico.

A Tabela 32 apresenta os valores reais e os níveis para quantidade de hidrocarbonetos, vazão de operação e altura do leito fixo, com os níveis dos fatores utilizados, para a obtenção de curvas de “breakthrough”.

Tabela 32. Valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2³ mais configuração estrela.

Variáveis	Nível (- 1,682)	Nível (+1,682)
Concentração de hidrocarboneto no efluente sintético (%)	6,6	23,6
Vazão de operação (cm ³ /s)	2,5	12,0
Altura do leito fixo (cm)	6,6	23,6

Os dados empregados para os valores de hidrocarbonetos no efluente sintético foram obtidos mediante a estimativa de valores encontrados em campos de petróleo, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos, e os hidrocarbonetos utilizados, foram os hidrocarbonetos que estão presentes em maiores proporções em óleos leves (COOLES, 1991; MANGO, 1997).

Os valores da vazão de operação e da altura do leito fixo foram obtidos de acordo com as condições de operação do equipamento experimental, mostrado na Figura 15.

A Tabela 33 mostra os valores das concentrações dos hidrocarbonetos utilizadas. A metodologia a ser aplicada está apresentada através do fluxograma, mostrado, na Figura 39.

Tabela 33. Valores reais e os níveis codificados dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 mais configuração estrela.

Quantidade de hidrocarbonetos (%)	Condições mais favoráveis	Condições menos favoráveis
Pentano	0,86	3,06
Hexano	1,40	5,06
Heptano	2,14	7,66
Octano	2,36	7,91
Total	6,76	23,69

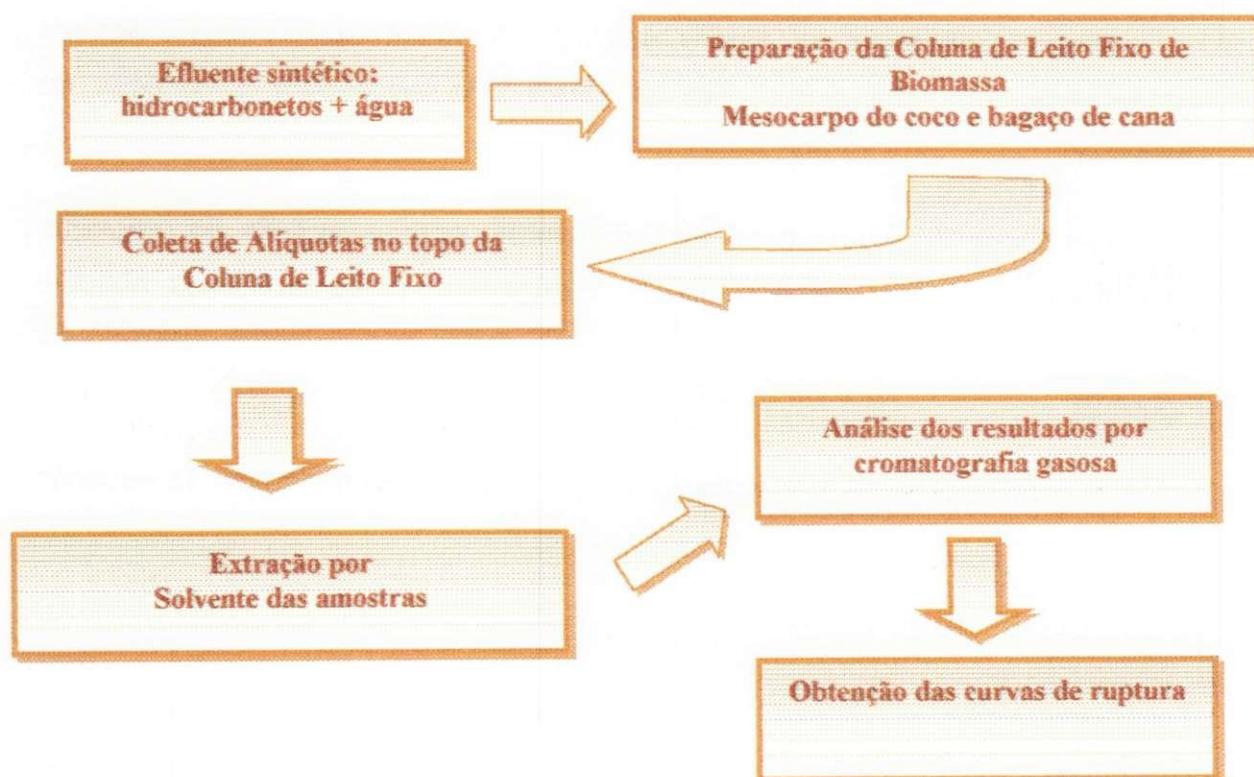


Figura 39. Fluxograma para a realização dos experimentos com hidrocarbonetos, em coluna de leito fixo, com as biomassas selecionadas.

10.2. Resultados

10.2.1. Obtenção das isotermas de adsorção

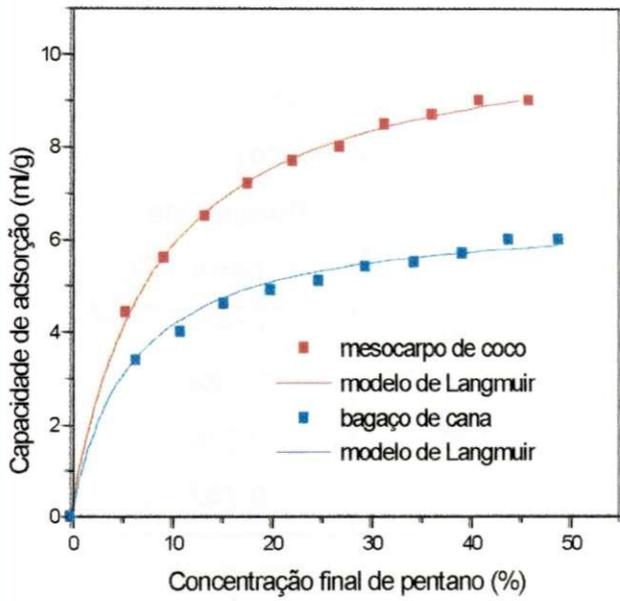
As Figuras 40 (a), (b), (c) e (d) apresentam as isotermas de adsorção realizada a 25°C para a adsorção dos hidrocarbonetos: pentano, hexano, heptano e octano, nas biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana, sem pré-tratamento ácido.

Os dados experimentais obtidos foram ajustados pelo modelo da isoterma de Langmuir, descrita pela equação 2, ilustrada anteriormente no Capítulo VIII.

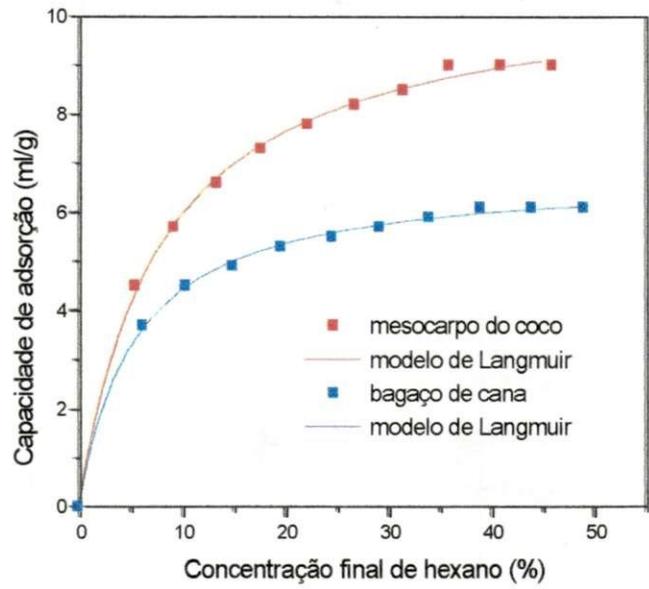
Pode-se observar na Figura 40 que os dados experimentais obtidos apresentaram um bom ajuste com os dados calculados para a isoterma de Langmuir.

Os dados da isoterma de Langmuir foram obtidos através do programa Computacional e pelo comportamento apresentado pelas isotermas obtidas, verificou-se que estas são do tipo favorável, como anteriormente ilustrado na Figura 21.

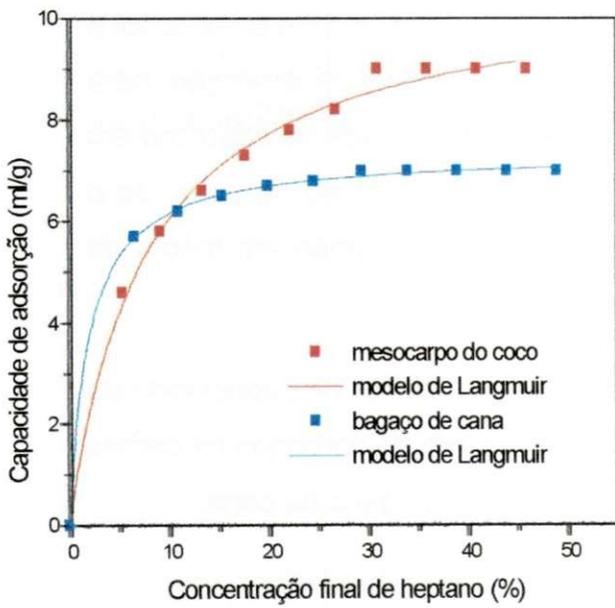
A Tabela 34 mostra os valores de q_s e b encontrados através da equação 32.



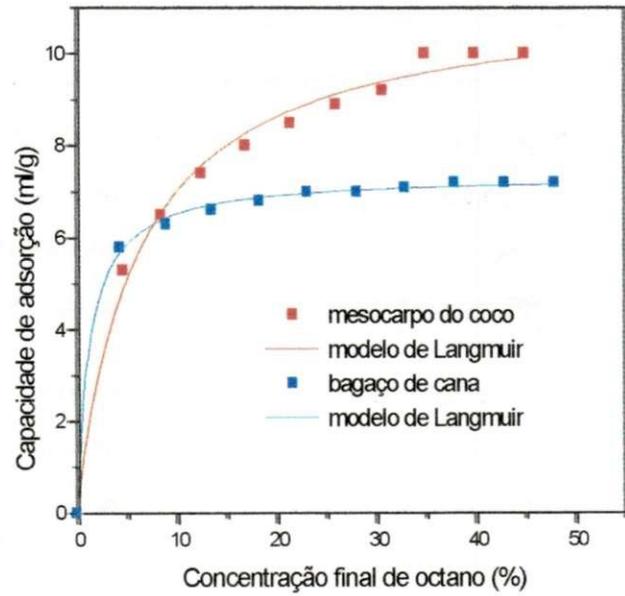
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 40. Isotermas de adsorção realizadas a 25°C para a adsorção dos hidrocarbonetos: (a) pentano, (b) hexano, (c) heptano e (d) octano.

Tabela 34. Valores dos parâmetros de equilíbrio calculados pelo modelo de Langmuir.

Componentes	q_0 (ml/g)		b (100 ml de efluente de hidrocarboneto)	
	Mesocarpo do coco	Bagaço de cana	Mesocarpo do coco	Bagaço de cana
Pentano	10,680	6,573	0,118	0,1675
Hexano	10,705	6,810	0,124	0,184
Heptano	10,732	7,346	0,128	0,516
Octano	11,258	7,3593	0,162	0,767

Pelos valores experimentais obtidos e os parâmetros calculados pelo modelo da Isoterma de Langmuir, pode-se verificar que o mesocarpo do coco foi a biomassa que apresentou os melhores valores de capacidade de adsorção, para todos os hidrocarbonetos estudados, com valores de capacidade de adsorção em média de 10,83 ml de hidrocarboneto por cada g de mesocarpo do coco. Já o bagaço de cana, apresentou valores de capacidade de adsorção em média de 6,89 ml de hidrocarboneto por cada g de bagaço de cana.

Pode-se observar também, na Tabela 34 que os valores de capacidade de adsorção (q_0) aumentam à medida que aumenta o número de carbonos na cadeia carbônica, tanto para o mesocarpo do coco, como para o bagaço de cana.

10.2.2. Modelagem dos dados experimentais

Foi realizada também a modelagem dos dados experimentais obtidos com os hidrocarbonetos, considerando as mesmas hipóteses anteriormente relatadas para gasolina, descrita no Capítulo VIII.

O modelo matemático escolhido foi o modelo matemático de Thomas, uma vez que este modelo nos forneceu uma boa concordância com os dados experimentais obtidos com gasolina, como efluente sintético.

O modelo de Thomas foi aplicado considerando apenas cada hidrocarboneto (pentano, hexano, heptano e octano) como se estes estivessem puros na solução, dispersos em água e também considerou-se o sistema multicomponente, ou seja, os quatro hidrocarbonetos dispersos em água.

As Tabelas 35 e 36 ilustram os parâmetros utilizados para a modelagem dos hidrocarbonetos individuais, utilizando o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, como recheio do leito fixo.

Tabela 35. Parâmetros utilizados para a modelagem dos hidrocarbonetos individuais em leito fixo para o mesocarpo do coco

Mesocarpo do coco					
Hidrocarbonetos	K	k*	β	q	q*
Pentano	0,771	19,60	0,734	10,680	10,377
Hexano	0,772	12,06	0,626	10,705	10,488
Heptano	0,738	13,00	0,513	10,732	11,32
Octano	0,542	13,084	0,438	11,258	11,85

Tabela 36. Parâmetros utilizados para a modelagem dos hidrocarbonetos individuais em leito fixo para o bagaço de cana

Bagaço de cana					
Hidrocarbonetos	k	k*	β	q	q*
Pentano	0,785	15,17	0,668	6,573	6,901
Hexano	0,669	13,147	0,517	6,810	7,03
Heptano	0,235	16,52	0,202	7,346	7,83
Octano	0,164	18,981	0,141	7,359	7,91

Nas Tabelas 35 e 36, ilustradas anteriormente, o parâmetro k é o coeficiente efetivo de transferência de massa, calculado pela equação 25; o parâmetro k* foi o valor utilizado para a modelagem dos dados experimentais.

Pode-se verificar, que estes dois parâmetros são bem diferentes. Esta diferença pode ser atribuída as considerações do modelo de Thomas, como força impulsora cinética com reação de pseudo segunda ordem.

Os valores de capacidade de adsorção, q, obtidos pela equação de Langmuir, equação 2, e os calculados pela área sobre as curvas de ruptura, q*, são bem aproximados.

A Tabela 37, ilustra os valores utilizados para a modelagem multicomponente.

Tabela 37. Parâmetros utilizados para a modelagem multicomponente

Biomassas		
Parâmetros	Mesocarpo do coco	Bagaço de cana
β_{12}	0,951	0,907
β_{13}	0,922	0,323
β_{14}	0,728	0,217
β_{23}	0,968	0,356
β_{24}	0,765	0,239
β_{34}	0,790	0,673
β	0,854	0,453
q_{s1}	1,183	1,251
q_{s2}	2,06	2,278
q_{s3}	3,227	9,675
q_{s4}	4,42	14,85
q_{ss}	2,723	1,7537
$q_{médio}$	10,849	7,02
$q_{área}$	10,544	6,54
k^*	2,838	2,84

- 1 – pentano
- 2 – hexano
- 3 – heptano
- 4 - octano

Os valores de cada β_{ij} foram calculados utilizados a equação 30, para sistemas multicomponentes, enquanto que o valor de β foi obtido pela média aritmética dos β_{ij} .

Os valores dos parâmetros q_{s1} , q_{s2} , q_{s3} e q_{s4} foram obtidos utilizando a equação de Langmuir para sistemas multicomponentes, considerando os quatro componentes, utilizando a equação 3.

O valor de q_{ss} foi obtido pela média aritmética dos parâmetros q_{s1} , q_{s2} , q_{s3} e q_{s4} . O valor de $q_{médio}$ foi obtido pela média aritmética dos valores da capacidade de adsorção obtidos pelas isotermas de adsorção, Tabela 36, e os valores de $q_{área}$ foram obtidos pela área sobre a curva de ruptura considerando todos os hidrocarbonetos.

O valor do k^* utilizado foi a média aritmética dos valores de k^* para cada hidrocarboneto individual.

Pode-se verificar que os valores de $q_{médio}$ e $q_{área}$ apresentaram uma boa concordância, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana

10.2.3. Obtenção de curvas de ruptura

Com os resultados obtidos e ilustrados anteriormente, utilizando gasolina como efluente sintético e mesocarpo do coco e bagaço de cana como recheio do leito fixo, respectivamente, verificou-se que as condições mais favoráveis para se operar o leito fixo, dentro das variáveis de entrada utilizadas foram: concentração de contaminante de efluente sintético abaixo de 6,6%, vazão de operação abaixo de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de biomassa no leito fixo de 23,6 cm.

As condições menos favoráveis de operação do leito fixo, ou seja, aquelas em que ocorreu a saturação do mesmo, logo nos primeiros instantes de funcionamento, foram: concentração de contaminante no efluente superior a 23,6%, vazão de operação de $12,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura do leito fixo de 6,6 cm.

Diante destes resultados, formulou-se um efluente sintético, onde os contaminantes e as suas concentrações são conhecidos. Os contaminantes do efluente sintético foram pentano, hexano, heptano e octano,

Foram realizadas corridas experimentais em leito fixo, utilizando as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana como recheio, respectivamente. No topo do equipamento experimental, ilustrado na Figura 15 do Capítulo VI, foram retiradas amostras do efluente que passava pelo recheio de biomassa e estas foram analisadas por cromatografia gasosa.

O efluente sintético foi simulado, buscando se obter um efluente de poços de petróleo mais próximo das condições reais.

Para as condições mais favoráveis de operação: valores do nível (-1) para concentração de entrada, (-1) para vazão de operação e (+ 1) para altura do leito fixo), tem-se, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana, as seguintes concentrações de efluente sintético: pentano (0,86%), hexano (1,40%), heptano (2,14%) e octano (2,36%), onde ao final obteve-se 6,76% de contaminante orgânico.

Para as condições menos favoráveis de operação, (valores do nível (+1) para concentração de entrada, (+1) para vazão de operação e (- 1) para altura do leito fixo), utilizaram-se as seguintes concentrações de efluente sintético: pentano (3,06%), hexano (5,06%), heptano (7,66%) e octano (7,91%), onde ao final obteve-se 23,7% de contaminante orgânico.

Foram obtidas curvas de ruptura para cada um dos hidrocarbonetos individuais, utilizando o mesocarpo do coco e o bagaço de cana como recheio do leito fixo. As curvas de ruptura obtidas estão ilustradas nas Figuras 49 (a), (b), (c) e (d) para o pentano, hexano, heptano e octano, respectivamente.

Observa-se, pelos resultados ilustrados nas Figuras 41 (a), (b), (c) e (d), com as biomassas, que a concentração dos hidrocarbonetos no efluente foi praticamente igual a zero durante os 50 segundos para o pentano e 25 segundos para os demais componentes durante o funcionamento do leito fixo.

Os experimentos realizados mostraram também, que na condição operacional mais favorável, não foi possível obter curvas de ruptura para os

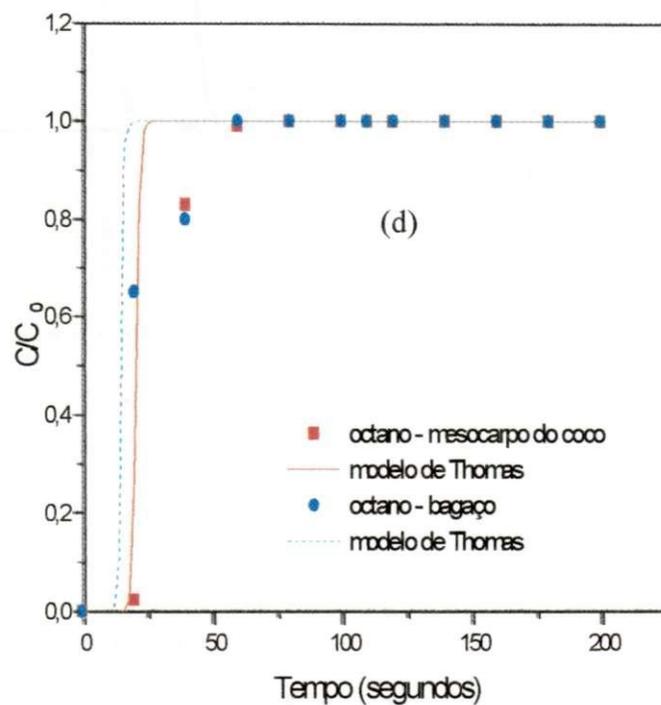
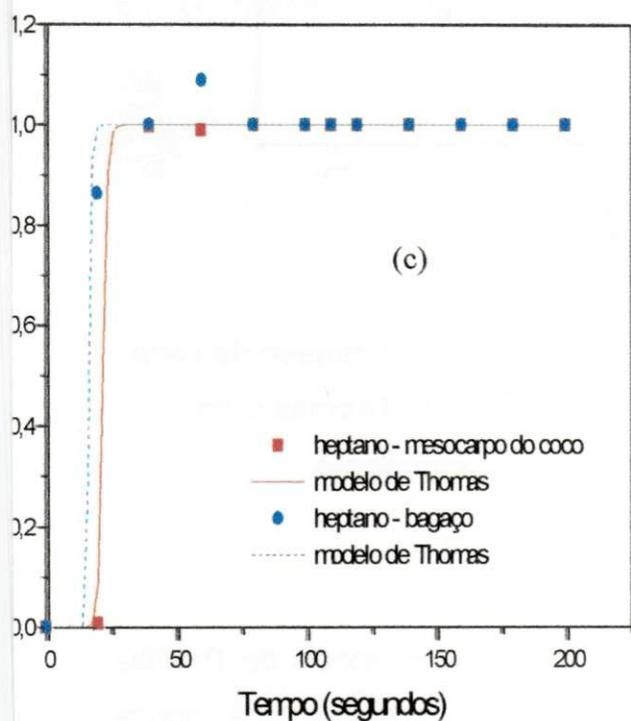
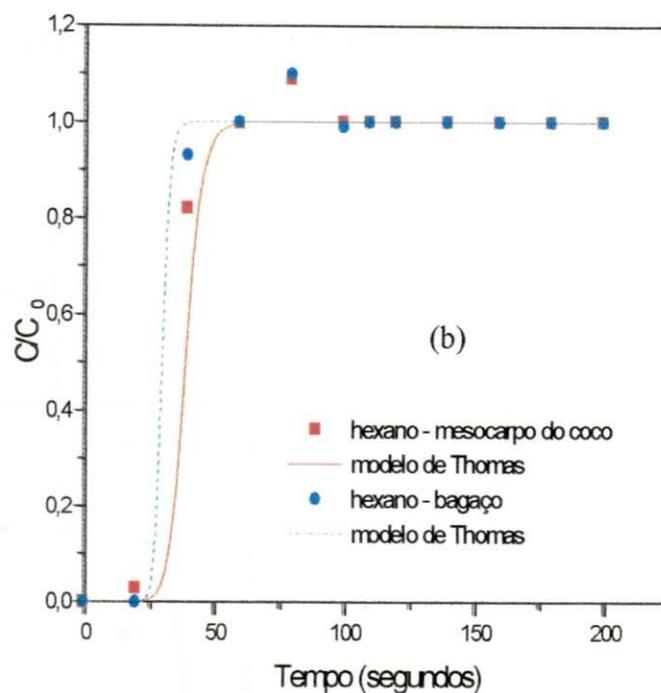
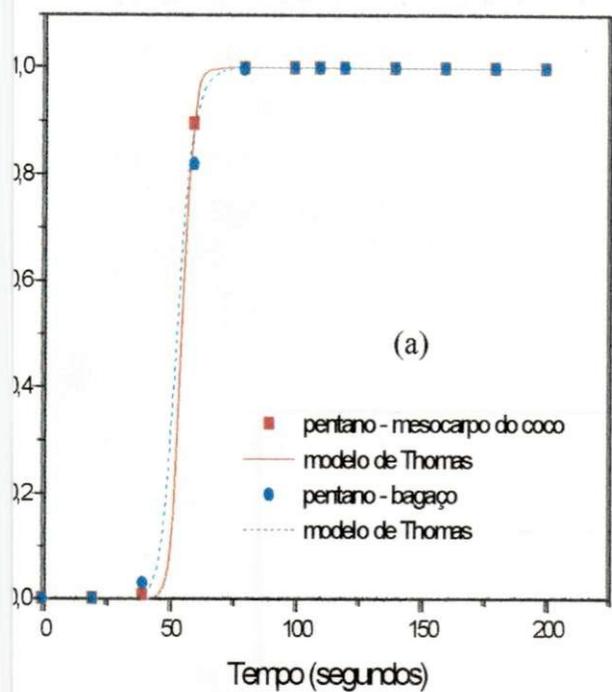


Figura 41. Curvas de ruptura para os hidrocarbonetos. (a) pentano, (b) hexano, (c) heptano e (d) octano.

Na Figura 42, pode-se observar os dados experimentais obtidos para os hidrocarbonetos totais (pentano, hexano, heptano e octano), nas condições menos favoráveis de operação, ilustrada na Tabela 32 e o modelo de Thomas utilizado, com as considerações do sistema multicomponente e relação de equilíbrio de Langmuir multicomponente, apresentado por RUTHVEN, 1984.

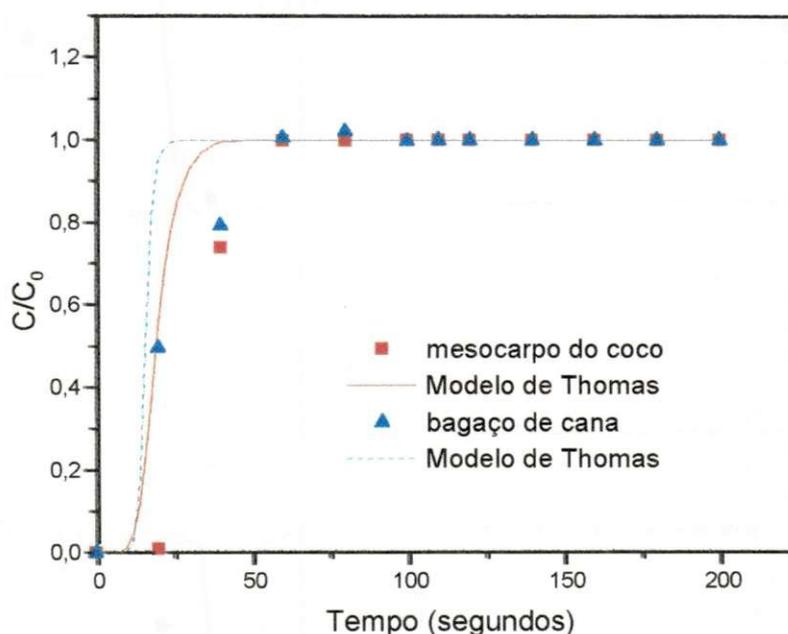


Figura 42. Experimentos com mesocarpo do coco e bagaço de cana para os hidrocarbonetos totais e o modelo de Thomas com considerações de sistema multicomponente.

Pode-se verificar, como ilustrado na Figura 42, que o modelo de Thomas para as considerações de sistema multicomponente aplicado aos dados experimentais obtidos, não se ajustou bem, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana, nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo, aproximadamente 25 segundos.

Acima de 50 segundos de funcionamento do leito fixo, verificou-se que o ajuste dos dados experimentais ocorreu, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana.

O fato da falta de ajuste nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo, para as duas biomassas utilizadas, pode ser devido à quantidade de componentes utilizados, bem como, às suas concentrações, pois geralmente, utilizam-se um sistema com apenas três componentes mais o inerte. Neste trabalho foi considerada uma combinação de quatro hidrocarbonetos mais a água como inerte.

Desta forma, pode-se verificar, que o modelo de Thomas proposto, descreve bem a dinâmica de adsorção para os hidrocarbonetos individuais. Os desvios observados podem ser devido às hipóteses simplificatórias adotadas.

Segundo GARCIA et al. (1999), experimentos de adsorção, utilizando isotermas multicomponentes, também foram obtidos a partir das isotermas para um único componente na determinação dos parâmetros de equilíbrio, utilizando-se uma mistura de fenol e m-cresol. Os resultados obtidos foram utilizados com sucesso, para a modelagem em leito fixo com sistemas multicomponente, considerando os efeitos da dispersão axial e das resistências à transferência de massa externa e interna.

10.2.4. Tempo de funcionamento do leito fixo

O comportamento das curvas ilustradas anteriormente na Figura 41 (a), (b), (c) e (d) pode ser melhor visualizado nas Figuras 43, 44, 45 e 46, onde através das áreas obtidas pelas curvas de ruptura, para cada hidrocarboneto individual, foram calculados os valores da concentração média de saída do efluente contaminado, nos diversos tempos de funcionamento do leito fixo, para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana.

Pelos comportamentos das Figuras 43, 44, 45 e 46, pode-se verificar que, em geral, os experimentos realizados com o mesocarpo do coco como recheio da coluna, apresentaram menores valores de concentração média para os quatro hidrocarbonetos estudados, quando comparados com os experimentos realizados com o bagaço de cana.

Estas figuras também ilustram que o percentual de concentração média para o pentano, nas duas biomassas, foi inferior aos obtidos para os demais hidrocarbonetos, durante todo o tempo de funcionamento do leito fixo, sendo inferior a 80% nos 200 segundos de operação. Para o hexano, heptano e octano, neste mesmo tempo de funcionamento, os valores da concentração média foram de aproximadamente 80%, 93% e de 89%.

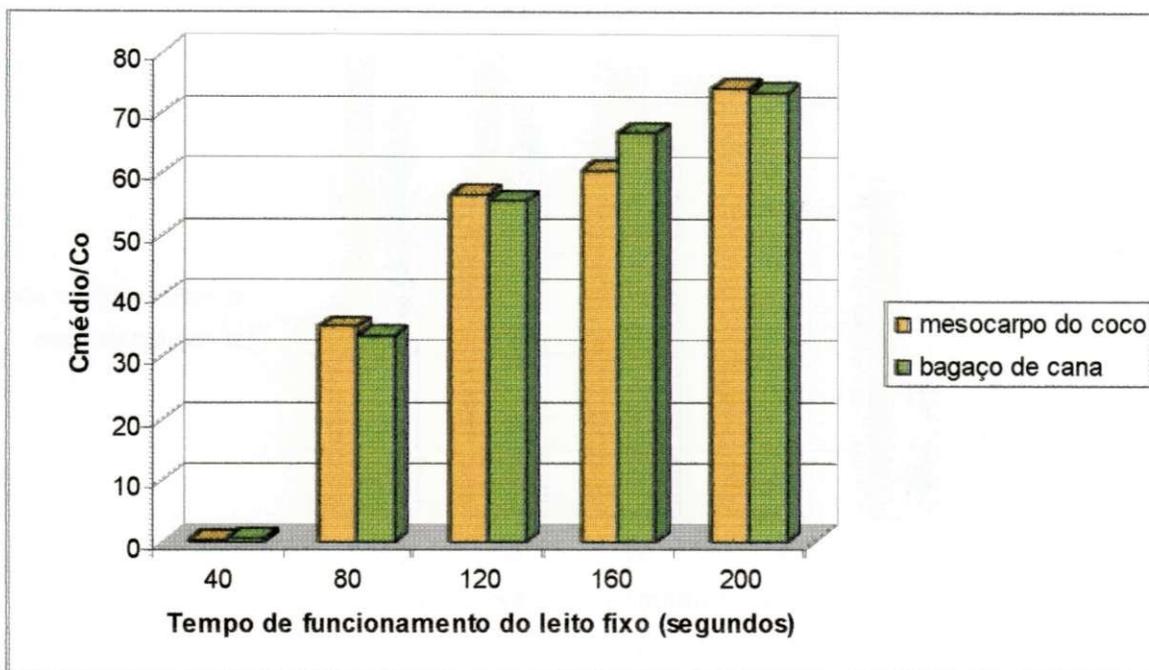


Figura 43. Concentração média do pentano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.

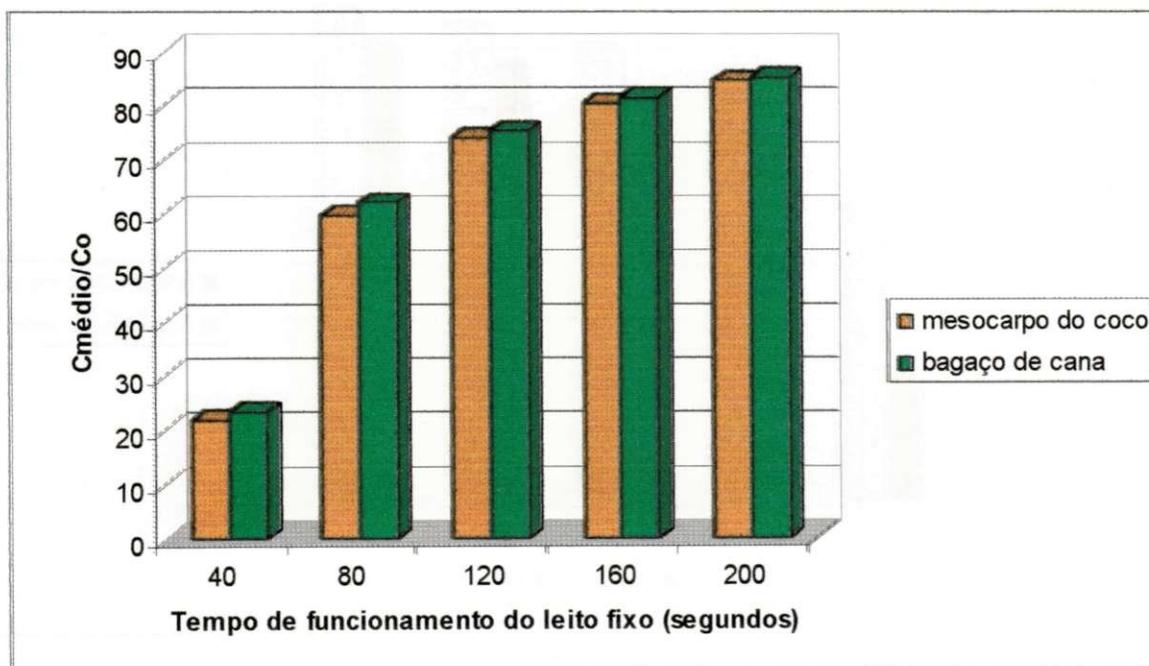


Figura 44. Concentração média do hexano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.

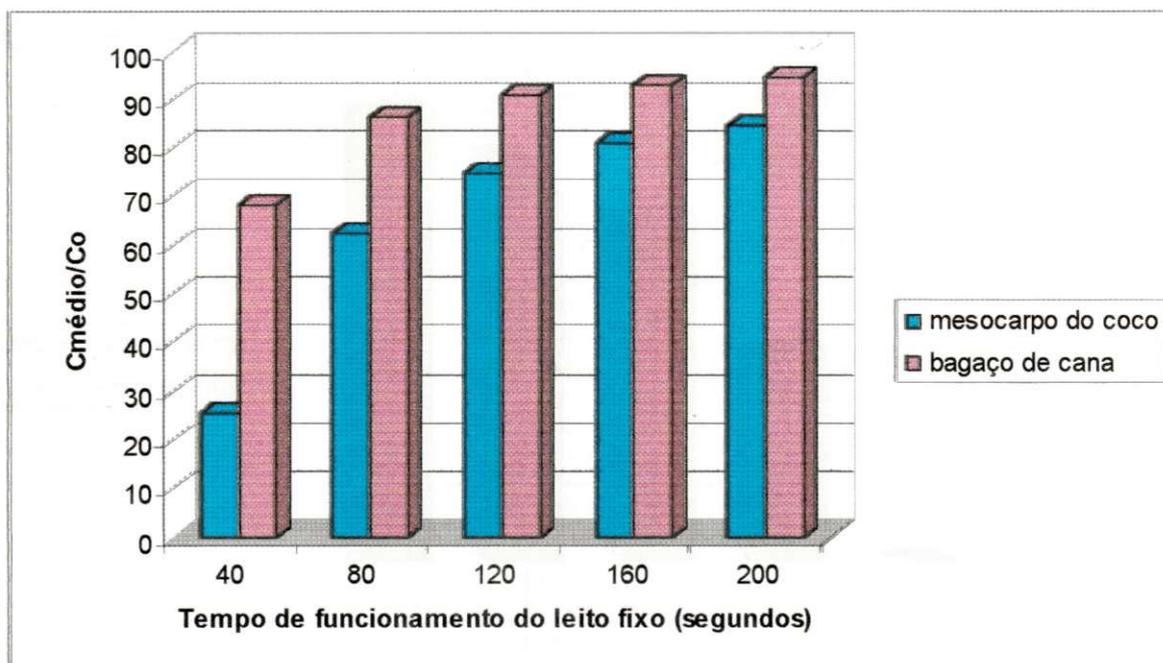


Figura 45. Concentração média do heptano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.

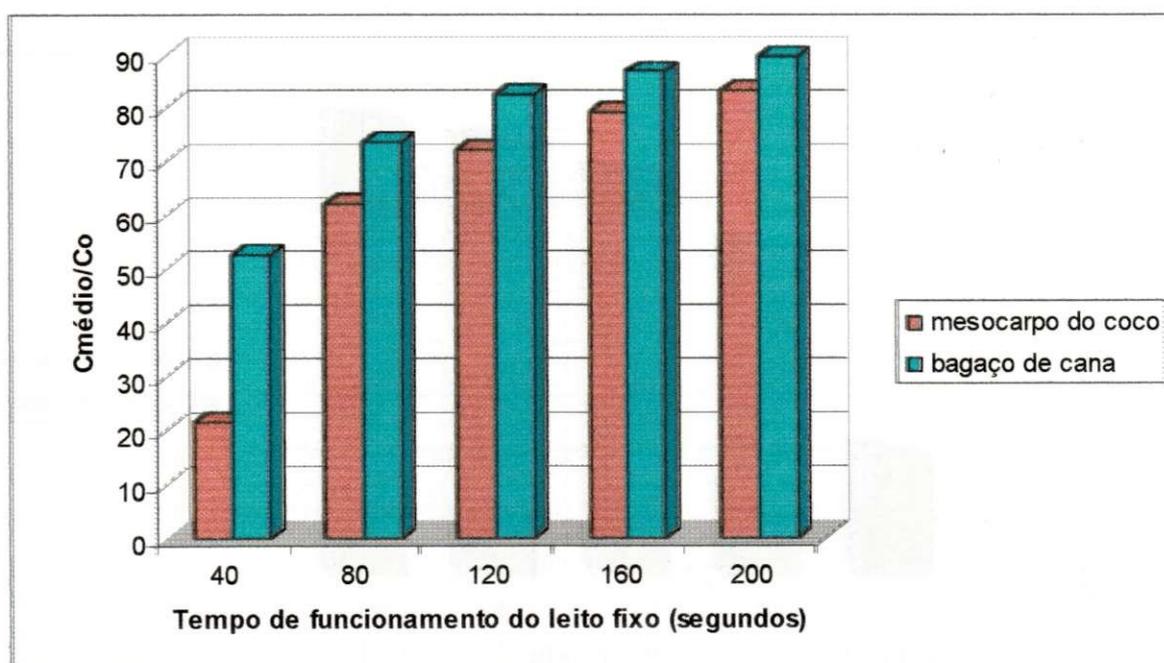


Figura 46. Concentração média do octano para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.

A Figura 47 ilustra a concentração média de saída dos hidrocarbonetos totais (pentano, hexano, heptano e octano) obtida através da área sobre a curva de ruptura obtida na Figura 42, para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana.

Pode-se verificar que, como observado anteriormente nas Figuras 43, 44, 45 e 46, os experimentos realizados com o mesocarpo do coco, em geral apresentaram maiores tempos de saturação do leito fixo, ou seja, ao final da corrida experimental, 200 segundos, verificou-se que a concentração média dos hidrocarbonetos totais foi de aproximadamente 80% do valor da concentração de entrada, enquanto que para o bagaço de cana, este valor passou de 85%.

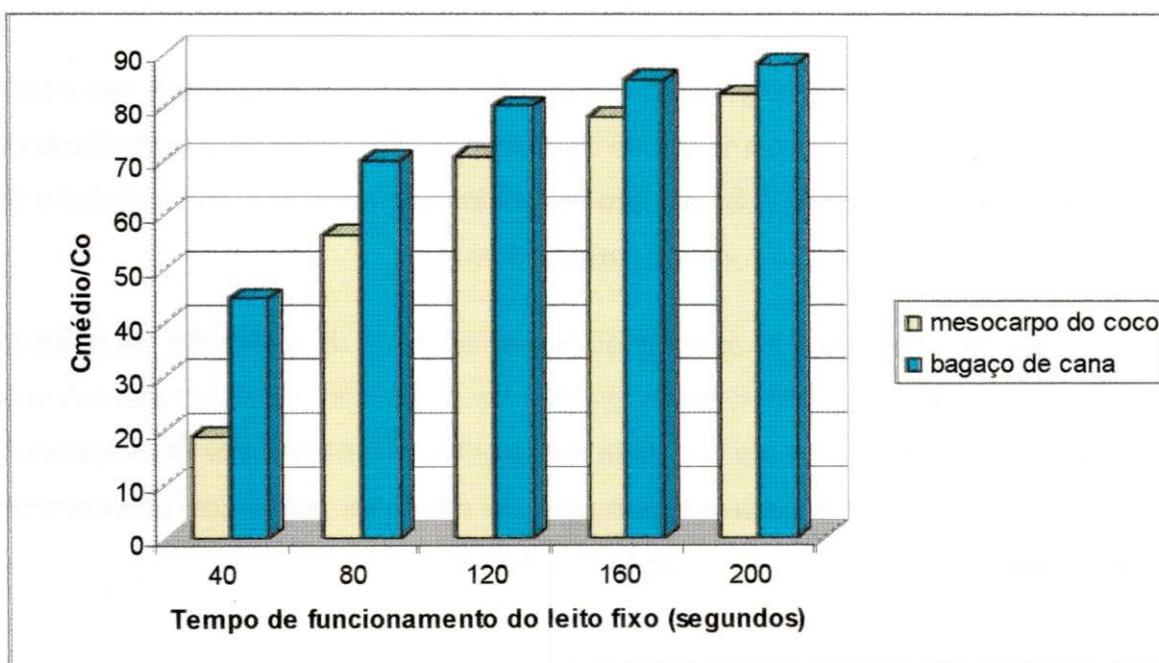


Figura 47. Concentração média dos hidrocarbonetos totais para diversos tempos de funcionamento do leito fixo com as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana sem tratamento ácido.

Estes resultados devem-se ao fato que, segundo DENAYER et al., (2004a e 2004b), os valores da capacidade de saturação dos alcanos lineares depende fortemente do comprimento da cadeia carbônica. WANG et al, (2000) verificou que a adsorção preferencial dos hidrocarbonetos em alguns adsorventes depende, das interações entre estes componentes, hidrocarbonetos e adsorventes, e também da forma da cadeia carbônica, ou seja, linear ou ramificada.

Este fato mostra que os hidrocarbonetos que apresentam cadeia carbônica linear com um menor número de carbonos na cadeia são preferencialmente adsorvidos, como neste trabalho, verificou-se a adsorção preferencial pelo pentano, quando comparado com os demais hidrocarbonetos utilizados.

Para as corridas experimentais que utilizaram a condição mais favorável, ilustrada na Tabela 5, com uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura do leito fixo de biomassa de 23,6 cm, não foi observado nenhuma concentração de hidrocarboneto ao final das corridas experimentais.

Este fato mostrou que com condições adequadas de operação, foi possível eliminar todos os hidrocarbonetos presentes na dispersão hidrocarbonetos/água. Desta forma, comprova-se a viabilidade de se utilizar as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana para o tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo.

10.3. Conclusão

Diante dos resultados obtidos neste Capítulo, verifica-se que os valores de capacidade de adsorção para os hidrocarbonetos foi de aproximadamente 10,83 mL/g, quando se utilizou o mesocarpo do coco como adsorvente. Para o bagaço de cana, este valor ficou em torno de 6,89 mL/g.

Para os experimentos realizados em coluna de leito fixo verificou-se que, nas condições favoráveis de operação, foi possível se obter curvas de ruptura para os quatro hidrocarbonetos estudados. Para estes experimentos, o tempo de saturação do leito adsorvente foi de aproximadamente 25 segundos.

Para as condições favoráveis de operação não foi possível construir as curvas de ruptura, uma vez que não foi detectado nenhum hidrocarboneto ao final da corrida experimental, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana.

Diante destes resultados, mais uma vez se comprova a viabilidade de se utilizar o mesocarpo do coco, como recheio do leito fixo, para a adsorção de contaminantes orgânicos. Verifica-se que com esta biomassa foi possível se obter menores valores de concentração média de hidrocarbonetos, nos mesmos tempos de funcionamento utilizados pelo bagaço de cana de açúcar.

XI

Testes em coluna de leito
fixo com efluente de campo

11.0. Introdução

Obtidos os resultados, apresentados nos Capítulos anteriores, utilizando gasolina como efluente sintético e também um efluente sintético, formado por hidrocarbonetos, com as duas biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana como recheio do leito fixo, respectivamente, e com as condições mais e menos favoráveis de operação, decidiu-se testar um efluente real, obtido de um campo de produção de petróleo.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos, quando se utilizaram dois efluentes oleosos de um campo de produção de petróleo, no Rio Grande do Norte. Estes efluentes foram coletados da Estação de Tratamento de Efluentes do Pólo Industrial de Guamaré e possuíam uma composição de 50 e 100 ppm de óleos e graxas e alguns metais pesados.

11.1. Metodologia

A metodologia aplicada, para a obtenção dos dados experimentais, pode ser mostrada através do fluxograma, ilustrado na Figura 48.

Antes da realização dos experimentos, as amostras foram acidificadas com ácido sulfúrico, até pH menor ou igual a 2. Em seguida, foram armazenadas em refrigerador a 4°C por 24 h. Esperou-se que estas atingissem a temperatura ambiente, onde então foram realizadas as corridas experimentais, com o procedimento anteriormente descrito para o leito fixo.

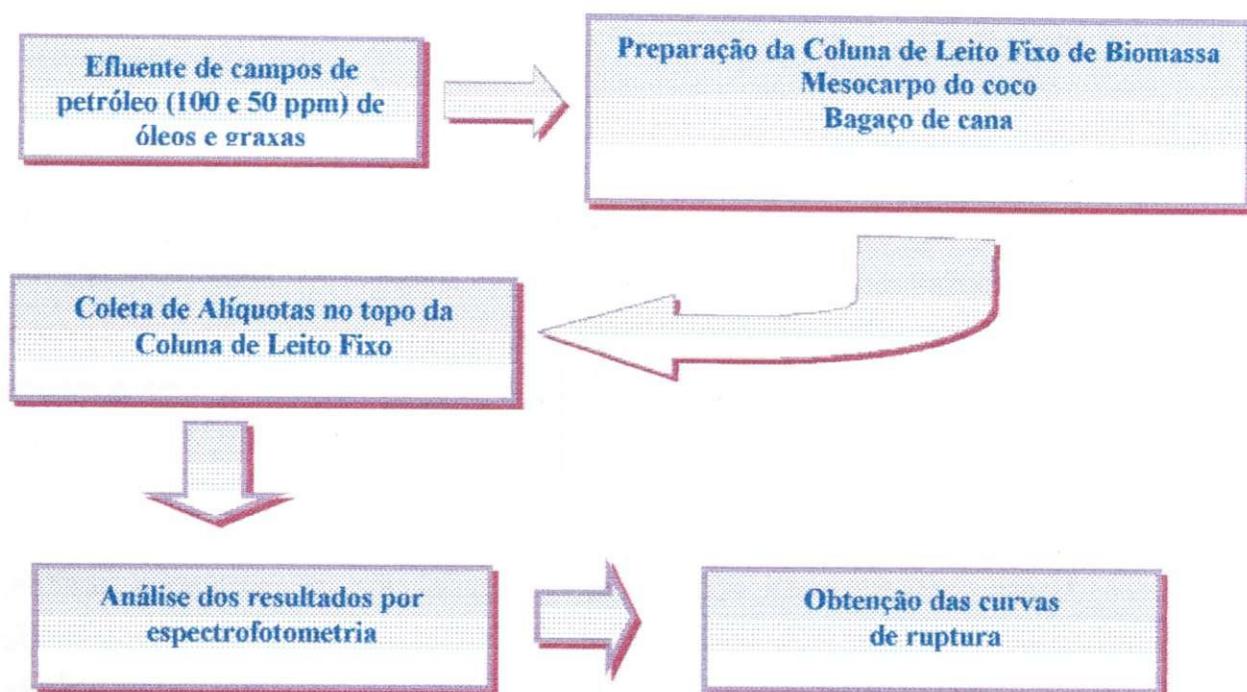


Figura 48. Fluxograma para a realização dos experimentos com o efluente de campo, em coluna de leito fixo, com as biomassas selecionadas.

O método utilizado para a análise do teor de óleos e graxas foi o método do espectrofotômetro, descrito anteriormente no Capítulo VI. A metodologia empregada foi o de número 8041, apresentada no manual do equipamento, para determinação de óleos e graxas em água e águas residuárias.

Como este método só permite uma leitura para uma concentração de óleos e graxas até 85 ppm, para o efluente com concentração de 100 ppm, foi realizada uma diluição 1:2; o teste foi então realizado segundo o procedimento padrão.

As amostras foram analisadas logo após o término das corridas experimentais.

11.2. Resultados

11.2.1 Adsorção de óleos e graxas

11.2.1.1. Mesocarpo do coco

A Figura 49 ilustra os resultados obtidos para os valores de concentração final do efluente no topo do leito fixo, para os diversos tempos de funcionamento, para os experimentos realizados com os efluentes de campos de petróleo, utilizando o mesocarpo do coco sem tratamento como recheio da coluna de leito fixo, ilustrada no Capítulo VI.

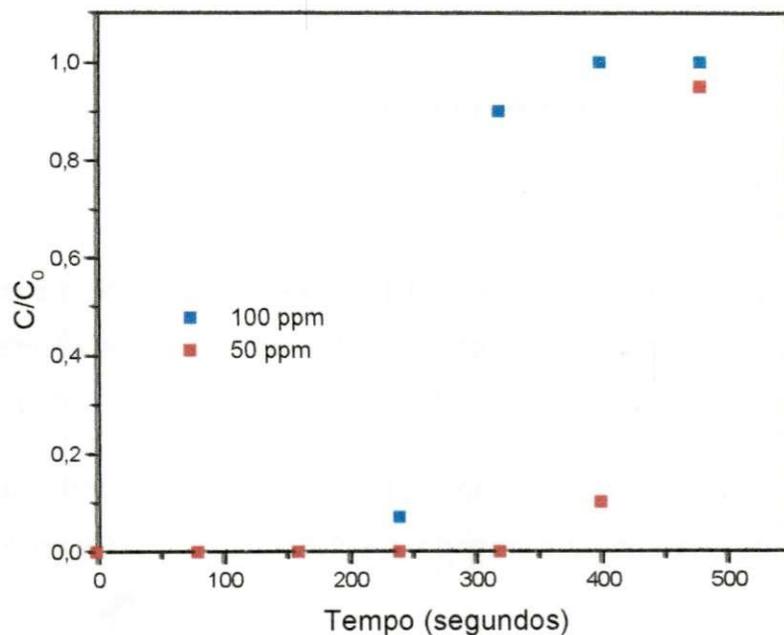


Figura 49. Curva de ruptura para o mesocarpo do coco para uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

Os experimentos em leito fixo utilizando o mesocarpo do coco, como recheio do leito fixo, foram realizados nas condições mais favoráveis de operação, ou seja, uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e altura do leito fixo de 23,6 cm.

As concentrações de entrada dos efluentes de campo foram de 100 ppm e 50 ppm de óleos e graxas,

Como ilustrado na Figura 49, a curva de ruptura obtida mostrou que a saturação do leito fixo ocorreu em aproximadamente 400 segundos de corrida experimental, quando se trabalhou com uma concentração de entrada de óleos e graxas, elevada de 100 ppm.

Quando se utilizou um efluente com uma concentração de 50 ppm de óleos e graxas, observou-se, na Figura 49, que o leito fixo de biomassa quase atingiu a saturação, durante os 480 segundos de corrida experimental.

11.2.1.2. Bagaço de cana

A Figura 50 ilustra os resultados obtidos para os valores da concentração final do efluente obtida no topo do leito fixo, para os diversos tempos de funcionamento, utilizando o bagaço de cana sem tratamento como recheio.

Estas curvas foram obtidas nas condições otimizadas de operação, já definidas anteriormente para os experimentos com o mesocarpo do coco sem pré-tratamento ácido.

Pode-se observar pela Figura 50 que, diferentemente dos experimentos realizados com o mesocarpo do coco sem pré-tratamento, ocorreu a saturação do leito fixo com os dois efluentes utilizados, ou seja, em 100 ppm de óleos e graxas como com 50 ppm de óleos e graxas.

A saturação do leito fixo ocorreu em aproximadamente 400 segundos de corrida experimental.

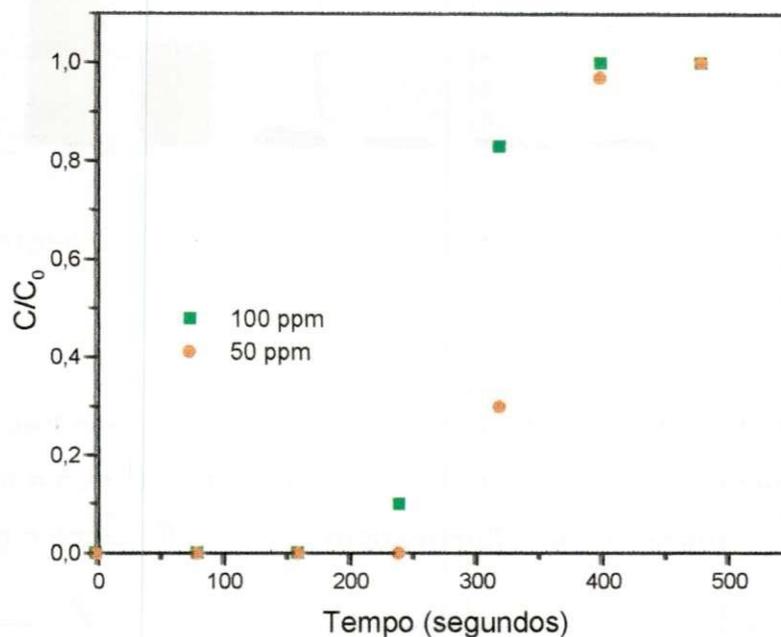


Figura 50. Curva de ruptura para o bagaço de cana para uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

11.2.2. Tempo de funcionamento do leito fixo – óleos e graxas

Os resultados ilustrados anteriormente, nas Figuras 49 e 50 podem ser melhor visualizados nas Figuras 51 e 52, onde foram obtidos os valores da concentração média do efluente final, no topo do leito fixo, em função do tempo de funcionamento do equipamento experimental.

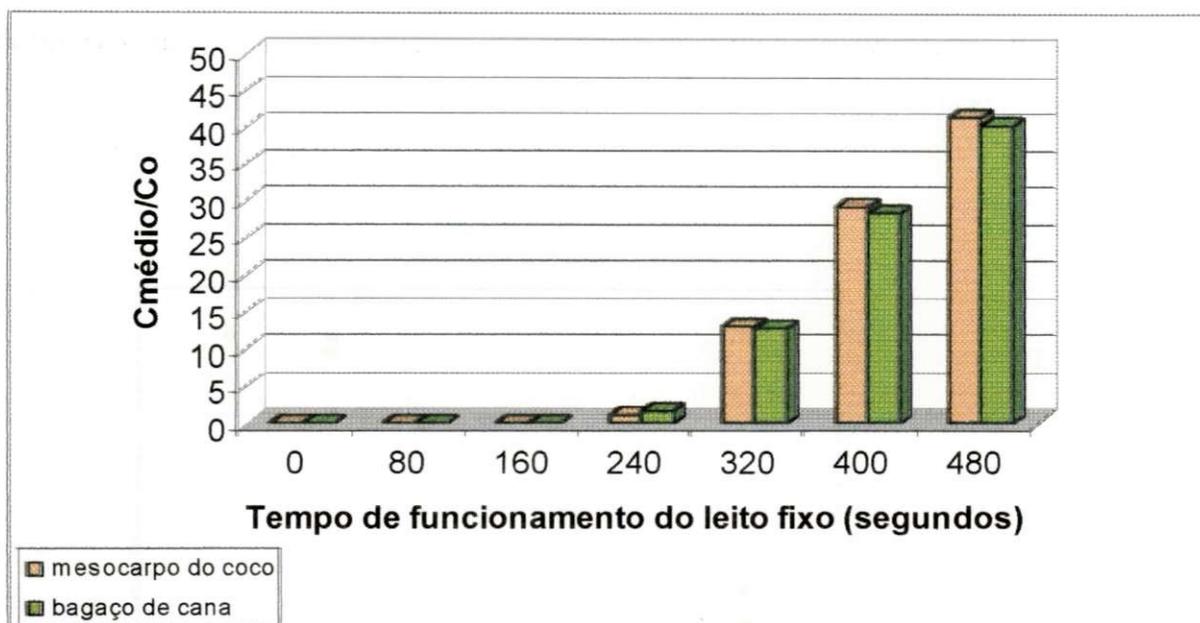


Figura 51. Concentração média de óleos e graxas em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.

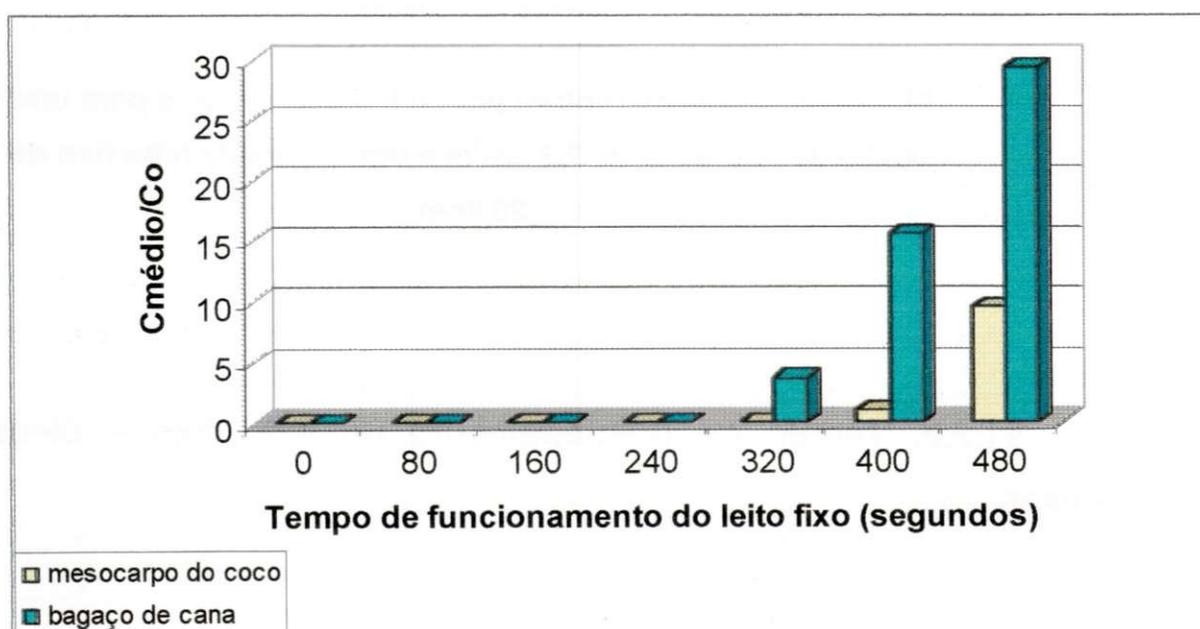


Figura 52. Concentração média de óleos e graxas em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.

Pode-se observar, na Figura 51, que os valores da concentração média, de óleos e graxa, tanto para o mesocarpo do coco, como para o bagaço de cana, foram praticamente coincidentes, em todos os tempos de funcionamento do leito fixo.

Observa-se também, nesta figura, para os experimentos realizados com uma concentração de óleos e graxas de 100 ppm, que nos primeiros instantes de funcionamento do leito fixo, de 0 a 240 segundos, a concentração média de óleos e graxas no efluente final foi praticamente nula, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana.

Para os demais tempos de funcionamento do leito fixo, verifica-se na Figura 51, que os valores das concentrações médias de óleos e graxas no topo do leito fixo, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana aumentam rapidamente, chegando, no final da corrida experimental, em aproximadamente, 42% e 40% respectivamente para as duas biomassas.

Observa-se ainda nesta figura, que mesmo ocorrendo a saturação do leito para as duas biomassas, a concentração média de saída do efluente final foi de aproximadamente 40% do valor de entrada para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, ao final do procedimento experimental.

A Figura 52 ilustra o tempo de funcionamento do leito fixo para uma concentração de óleos e graxas de 50 ppm, utilizando as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana respectivamente, como recheio da coluna.

Verifica-se que para concentrações de entrada com valores pequenos, de óleos e graxas, 50 ppm, que nos primeiros 320 segundos de funcionamento, foi possível eliminar todo o contaminante orgânico, utilizando o mesocarpo do coco como recheio do leito fixo. Utilizando esta biomassa como recheio do leito fixo, pode-se observar, na Figura 52, que os valores de concentração média de saída do efluente final não atingiu 10% do valor da concentração de entrada de óleos e graxas, ao final de todo o tempo de funcionamento da coluna de leito fixo.

Já para o bagaço de cana, embora ocorra a saturação do leito fixo nos instantes finais de funcionamento, a concentração média de óleos e graxas na saída do leito fixo é inferior a 30% do valor inicial.

Desta forma, verifica-se que as biomassas utilizadas, mesocarpo do coco e bagaço de cana conseguiram adsorver os contaminantes orgânicos, presentes nos efluentes de campos de petróleo com 100 ppm e 50 ppm de óleos e graxas.

Como já se tem observado nos Capítulos anteriores, uma menor concentração de entrada de contaminante orgânico na coluna de leito fixo, nas condições de operação mais favoráveis, favorece a uma menor quantidade deste contaminante na saída do leito fixo, podendo, dependendo do valor da concentração inicial de entrada e das condições operacionais, remover totalmente o contaminante orgânico.

Vale salientar que, segundo TELLEZ et al., (2002), experimentos em escala ampliada em coluna de leito fixo, utilizando efluentes de campos de petróleo, mostraram que o carvão ativo foi capaz de remover os hidrocarbonetos totais do petróleo, presentes na água de produção até condicionar o efluente a uma concentração menor que 1,0 mg/L. Neste trabalho, a concentração de óleos e graxas foi reduzida a mais de 99%.

Embora a utilização de carvão ativo, membranas e os adsorventes zeolíticos tenha sido utilizada para a adsorção de óleos e graxas e alguns metais pesados, no tratamento de efluentes em coluna de leito fixo, pelas indústrias de petróleo, segundo OLIVEIRA et al., (2002), estes materiais necessitam ser regenerados sempre que ocorrer a saturação do leito fixo.

No trabalho, aqui desenvolvido, o leito fixo de biomassa não necessita de regeneração após a saturação, uma vez que estas podem ser substituídas com grande facilidade. Este fato, por si só, já representa uma vantagem quando se utiliza a biomassa.

11.2.3. Adsorção de metais pesados

Embora o propósito do trabalho fosse remover os componentes orgânicos presentes nos efluentes de petróleo, realizaram-se testes, com as biomassas, mesocarpo do coco e bagaço de cana, em uma coluna de leito fixo, verificando a influência das biomassas na capacidade de retirar também alguns metais presentes nos efluentes de campos de petróleo.

Os íons metais analisados e presentes nos dois efluentes enviados foram chumbo (Pb^{+2}), níquel (Ni^{+2}) e cádmio (Cd^{+2}), cujas concentrações de entrada estão ilustradas na Tabela 38.

Tabela 38. Concentração de entrada dos íons metais presentes nos dois efluentes do Pólo Industrial de Guamaré.

Metais	Efluente com 100 ppm de óleos e graxas (mg/L)	Efluente com 50 ppm de óleos e graxas (mg/L)
Chumbo	0,725	0,159
Níquel	1,019	0,701
Cádmio	0,021	0,021

11.2.3.1. Mesocarpo do coco

As Figuras 53 e 54 ilustram os resultados obtidos para os valores de concentração final dos metais pesados Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} , presentes no efluente de campo e obtida no topo do leito fixo, para os diversos tempos de funcionamento,

utilizando o mesocarpo do coco sem pré-tratamento como recheio da coluna o leito fixo.

Os experimentos em leito fixo, para a adsorção de íons metais pesados Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} utilizando o mesocarpo do coco como recheio do leito fixo, foram realizados nas condições mais favoráveis para vazão de operação e altura do leito.

Pode-se observar, como ilustrado nas Figuras 53 e 54, que o íon metal chumbo foi adsorvido completamente pela biomassa mesocarpo do coco, tanto para o efluente de campo com uma concentração inicial de metal de 0,725 mg/L como para o efluente com uma concentração inicial do metal de 0,159 mg/L.

O íon metal níquel possuía uma concentração inicial de 1,019 mg/L e pode-se observar, na Figura 53, que durante todo o tempo de funcionamento do leito fixo com o mesocarpo do coco, não ocorreu a saturação do mesmo.

Na Figura 54, a concentração de níquel na entrada do leito fixo foi de 0,701 mg/L, e também não ocorreu a saturação do leito de mesocarpo do coco, como esperado.

As corridas experimentais realizadas para o íon metal cádmio, cuja concentração de entrada foi de 0,021 mg/L, mostraram que, como ilustrado na Figura 61, ocorreu a saturação do leito fixo de mesocarpo do coco em aproximadamente 250 segundos de operação.

Para os ensaios realizados com o efluente com 50 ppm de óleos e graxas, com a mesma concentração de entrada do metal cádmio, 0,021 mg/L, a saturação do leito fixo ocorreu após, aproximadamente, 300 segundos de tempo de funcionamento do leito fixo.

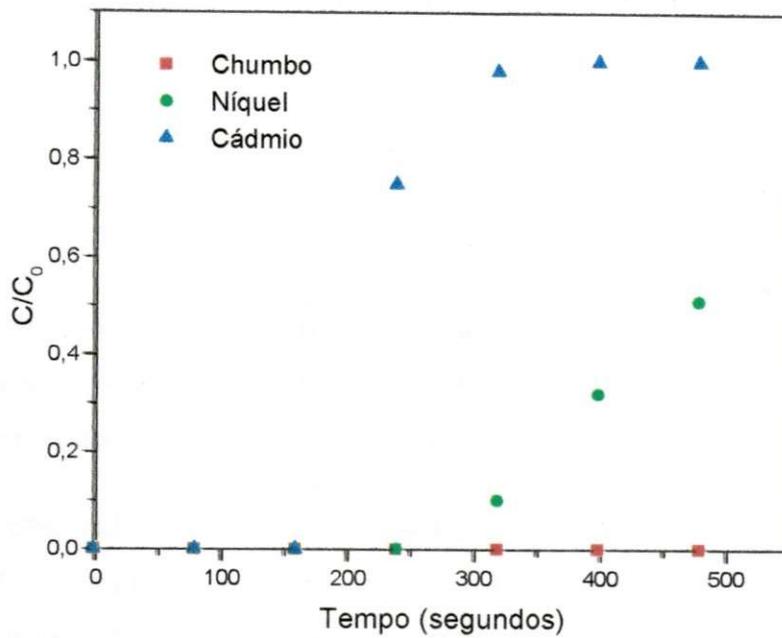


Figura 53. Curva de ruptura para o mesocarpo do coco com uma concentração de entrada de 100 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

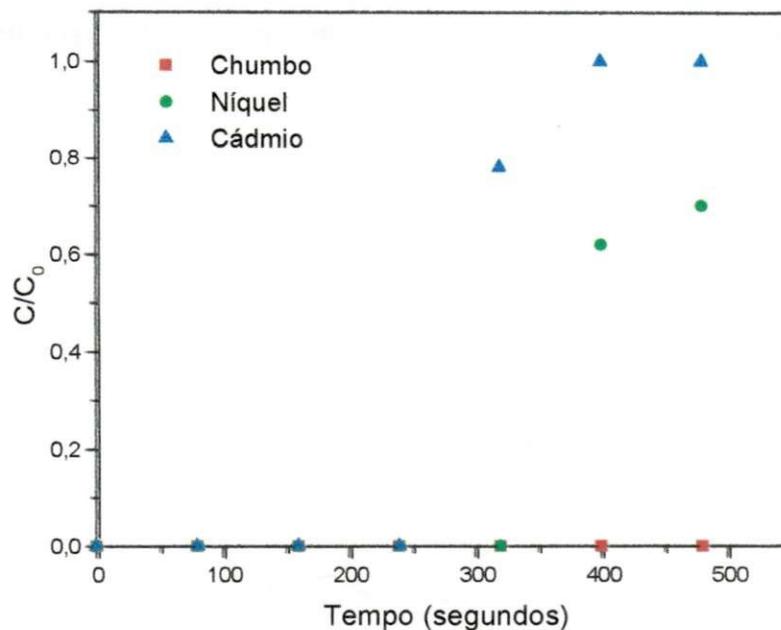


Figura 54. Curva de ruptura para o mesocarpo do coco com uma concentração de entrada de 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

11.2.3.2. Bagaço de cana

As Figuras 55 e 56 ilustram, as curvas de ruptura obtidas para o efluente, quando se utilizou o bagaço de cana como recheio.

Pode-se observar nas Figuras 55 e 56 que o íon metal chumbo, como anteriormente ilustrado, nas Figuras 53 e 54, para o mesocarpo do coco, foi completamente adsorvido pelo bagaço de cana, nos dois efluentes utilizados.

Para o íon metal, Níquel, pode-se verificar, como ilustrado nas Figuras 55 e 56, que a saturação do leito fixo ocorre em aproximadamente 250 segundos de corrida experimental, para efluentes com concentração do metal de 1,019 mg/L e de 0,701 mg/L, respectivamente.

Para o íon metal Cádmiu, verifica-se nas Figuras 55 e 56, que nos dois efluentes, com concentrações iguais de Cádmiu, 0,021 mg/L, ocorreu a saturação do leito de biomassa, em aproximadamente 250 segundos de corrida experimental, como anteriormente ilustrado, para o mesocarpo do coco, Figuras 53 e 54.

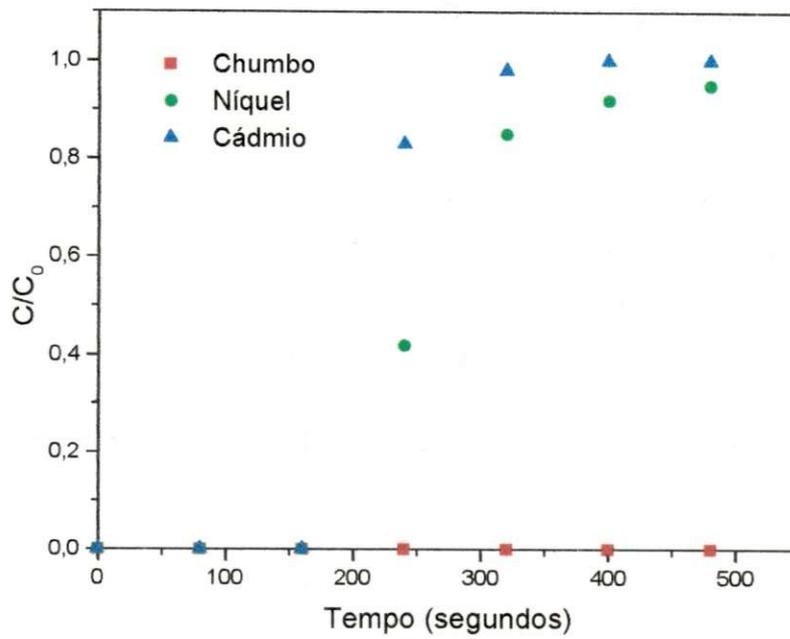


Figura 55. Curva de ruptura para o bagaço de cana com uma concentração de entrada de 100 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de 2,5 cm³/s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

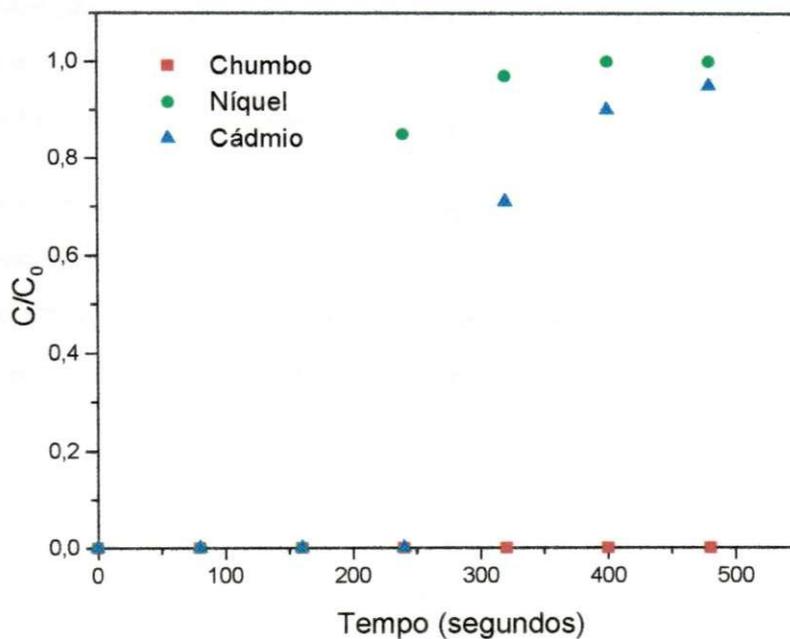


Figura 56. Curva de ruptura para o bagaço de cana com uma concentração de entrada de 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de 2,5 cm³/s e uma altura de leito fixo de 23,6cm.

11.2.4. Tempo de funcionamento do leito – metais pesados

Os resultados obtidos anteriormente para a adsorção de metais pesados, podem ser melhor visualizados através das Figuras 57, 58, 59, 60, 61 e 62 as quais ilustram os valores das concentrações médias na saída do leito fixo de cada metal analisado, em função do tempo de funcionamento do leito fixo.

Estes gráficos foram construídos a partir das curvas de ruptura obtidas para cada biomassa.

11.2.4.1. Chumbo

As Figuras 57 e 58 ilustram os valores da concentração média de saída do íon metal chumbo em função do tempo de funcionamento do leito fixo, para as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana respectivamente.

Pode-se observar que, tanto para os experimentos realizados com o mesocarpo do coco, como para os experimentos realizados com o bagaço de cana, o íon metal chumbo foi completamente adsorvido por estas duas biomassas, nas condições otimizadas de operação, as quais utilizaram uma vazão de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de $23,6 \text{ cm}$.

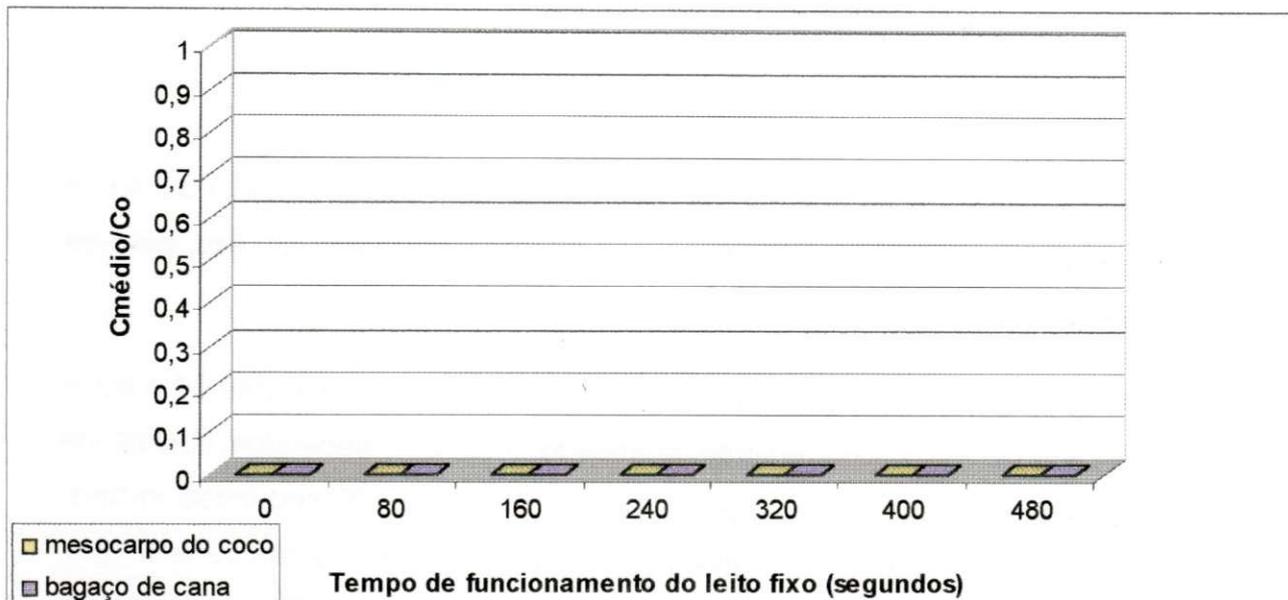


Figura 57. Concentração média do metal chumbo em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.

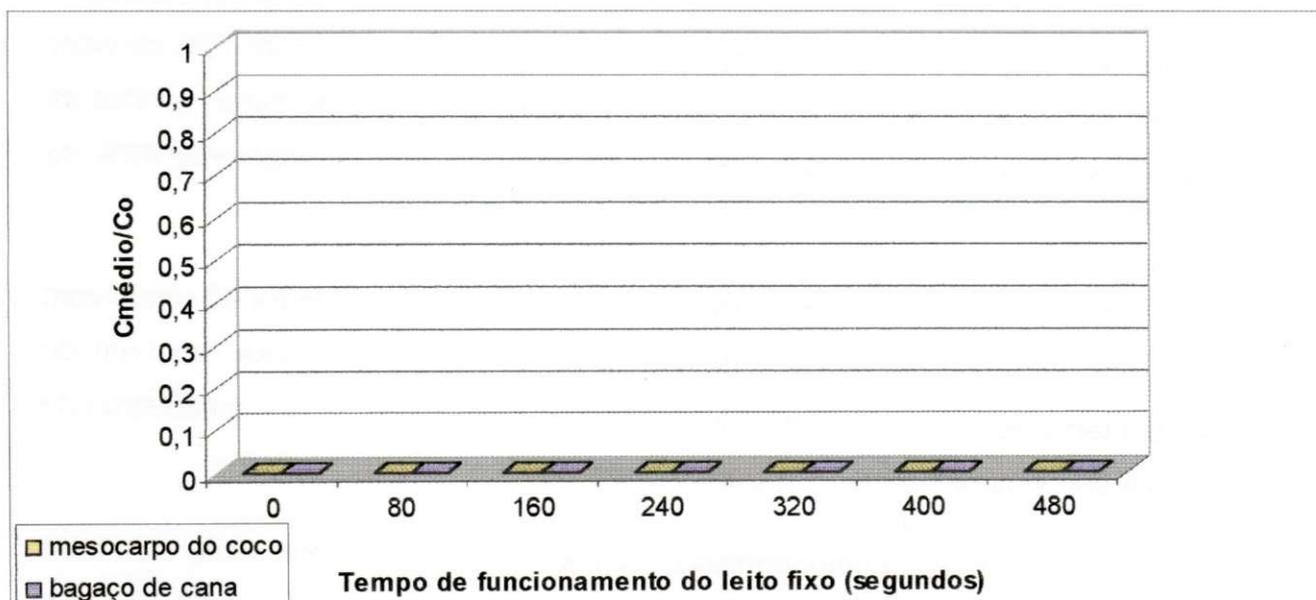


Figura 58. Concentração média do metal chumbo em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.

11.2.4.1. Níquel

As Figuras 59 e 60 ilustram os valores da concentração média de saída para o metal níquel em função do tempo de funcionamento do leito fixo, para as biomassas estudadas.

Pode-se observar que, para o mesocarpo do coco, nas Figuras 59 e 60, o íon metal níquel foi completamente adsorvido, nos 240 segundos iniciais de tempo de funcionamento do leito fixo, Figura 59 e nos 320 segundos iniciais, Figura 60. Já com o bagaço de cana, pode-se verificar nas Figuras 59 e 60 que, nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo, 240 segundos, a concentração média de saída foi de aproximadamente 7% e de 13% respectivamente.

Para a Figura 59, onde se tem uma concentração de entrada mais elevada do metal, 1,019mg/L, observa-se, no final do experimento que a concentração média deste metal, para o mesocarpo do coco foi aproximadamente 10% do valor da concentração de entrada, enquanto que, para o bagaço de cana, verifica-se que o valor da concentração média do metal foi de aproximadamente 43% do valor inicial.

Este mesmo comportamento pode ser visualizado na Figura 60, onde com uma concentração de entrada de metal de 0,701 mg/L, tem-se, ao final do experimento apenas aproximadamente 15% do valor inicial, para o mesocarpo do coco e aproximadamente 53 % para o bagaço de cana.

Comparando o comportamento do metal, nas duas biomassas, ilustradas nas Figuras 59 e 60, observa-se que os valores de concentração média do metal níquel na saída do topo do leito fixo foram menores para o mesocarpo do coco. Desta forma, pode-se verificar que esta biomassa fornece um maior tempo de funcionamento do leito fixo.

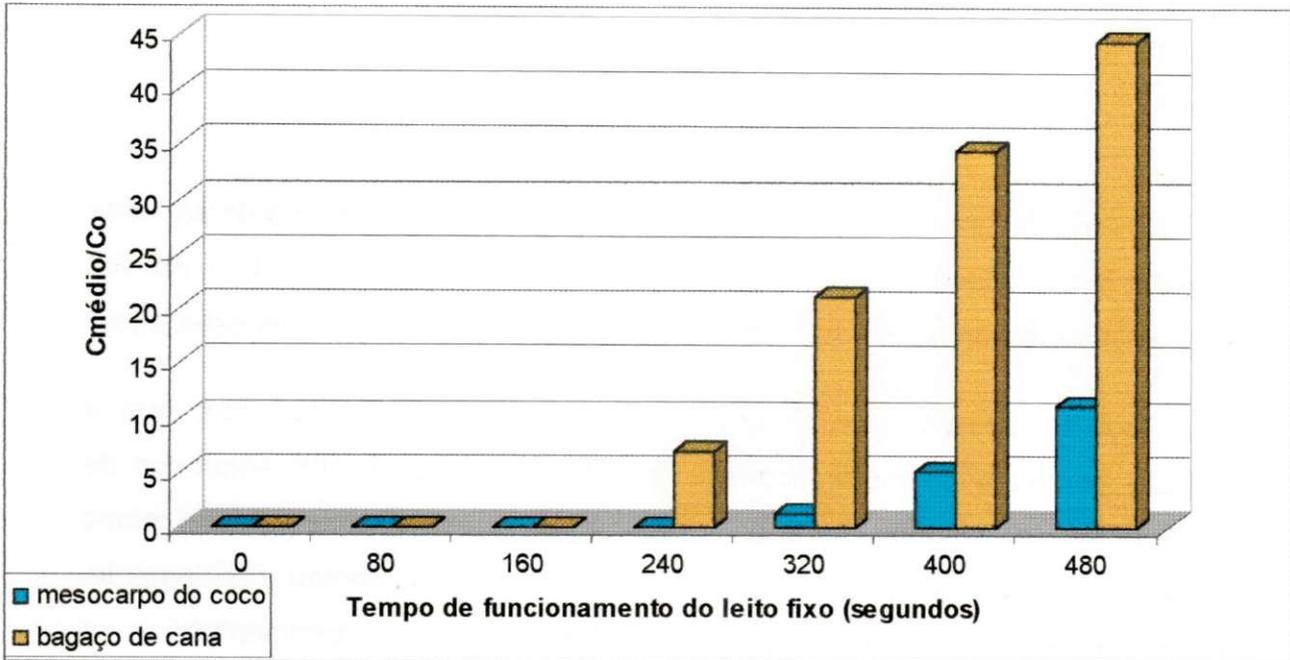


Figura 59. Concentração média do metal níquel em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.

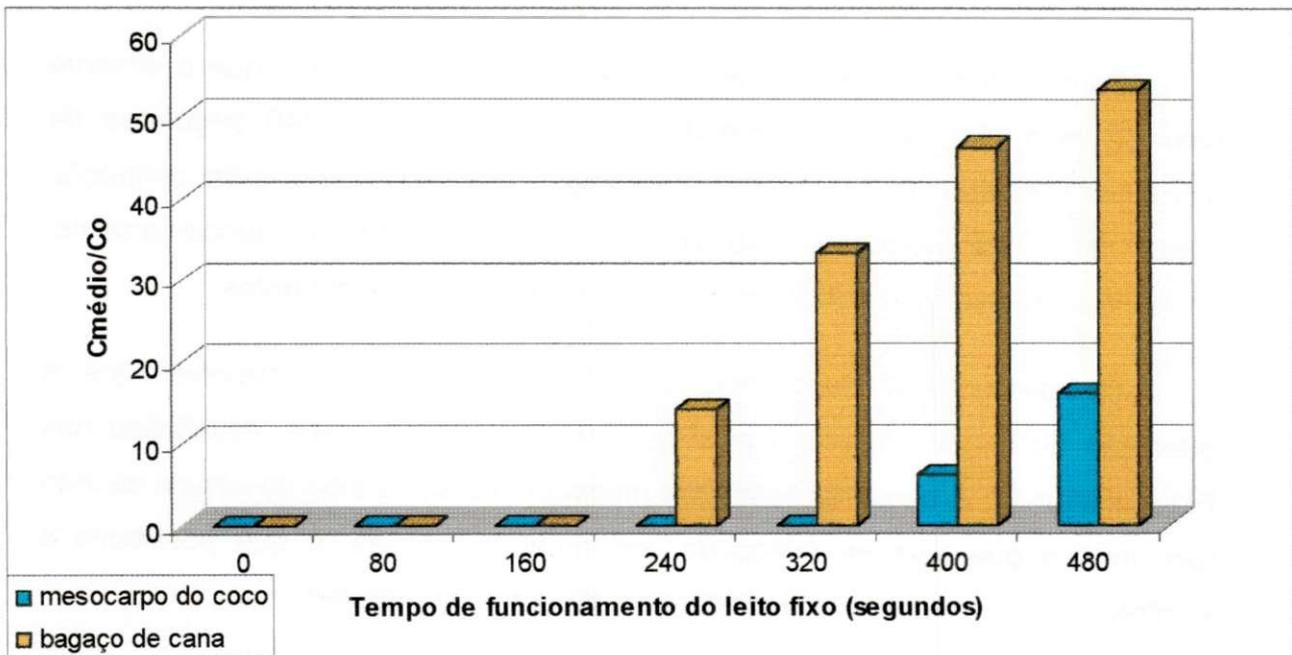


Figura 60. Concentração média do metal níquel em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.

11.2.4.3. Cádmio

As Figuras 61 e 62 ilustram os valores da concentração média de saída do íon metal em função dos diversos tempos de funcionamento do leito fixo, obtidos para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana, com os dois efluentes estudados.

Pode-se observar, na Figura 61, para o mesocarpo do coco, que a adsorção completa do metal ocorreu, durante os primeiros 160 segundos de funcionamento do sistema. Após este intervalo de tempo, a concentração média do metal Cádmio na saída da coluna de leito fixo aumentou rapidamente, chegando próximo a 52 % do valor inicial, ao final da corrida experimental.

Na Figura 62, para o efluente com 50 ppm de óleos e graxas, mas com a mesma concentração de cádmio do efluente anterior de 100 ppm de óleos e graxas, de 0,021 mg/L, verifica-se que ao final do tempo de funcionamento do leito fixo, a concentração média foi de aproximadamente 33%.

Com o bagaço de cana, nas Figuras 61 e 62, observa-se que o efluente saiu do leito fixo isento de metal nos primeiros 160 e 240 segundos de funcionamento do leito fixo, respectivamente. Após este tempo, a concentração média do metal aumentou rapidamente com o tempo de funcionamento, chegando a quase 53% e 33% do valor de entrada nos dois efluentes.

Comparando as duas biomassas utilizadas, pode-se observar que a adsorção do metal cádmio foi praticamente coincidente, como visualizado nas Figuras 61 e 62. A baixa concentração média do metal, no topo da coluna de leito fixo, mostra que este foi adsorvido por estas biomassas, o que possibilita a eliminação do metal cádmio presente nos efluentes de petróleo.

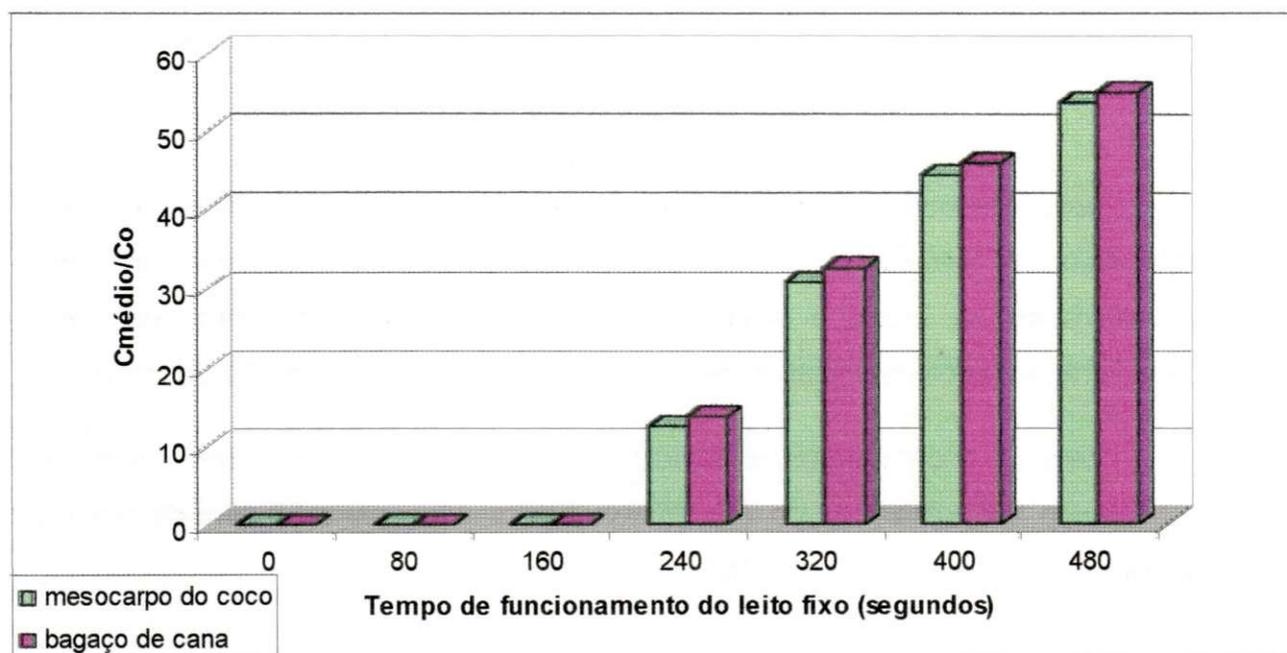


Figura 61. Concentração média do metal cádmio em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas.

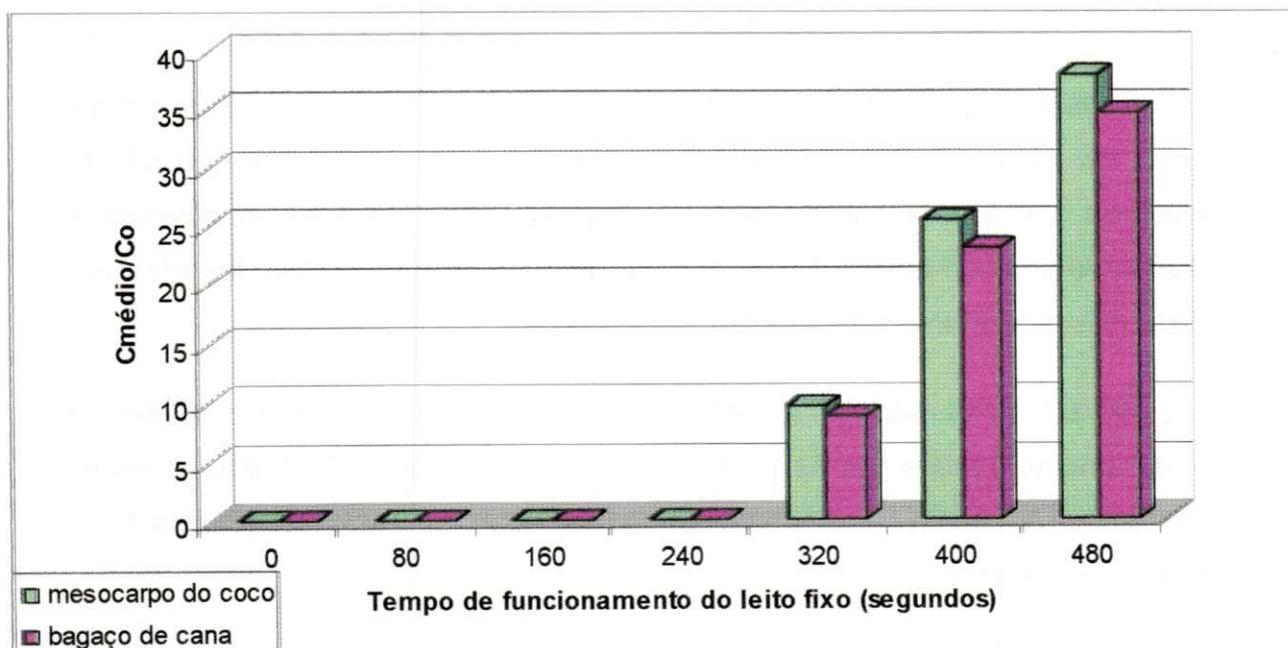


Figura 62. Concentração média do metal cádmio em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.

11.3. Conclusão

Nos experimentos realizados com o mesocarpo do coco, verificou-se que a saturação do leito fixo ocorreu, quando se utilizou um efluente com uma concentração de óleos e graxas de 100 ppm. Para o efluente com uma concentração de óleos e graxas de 50 ppm, não ocorreu a saturação do leito fixo.

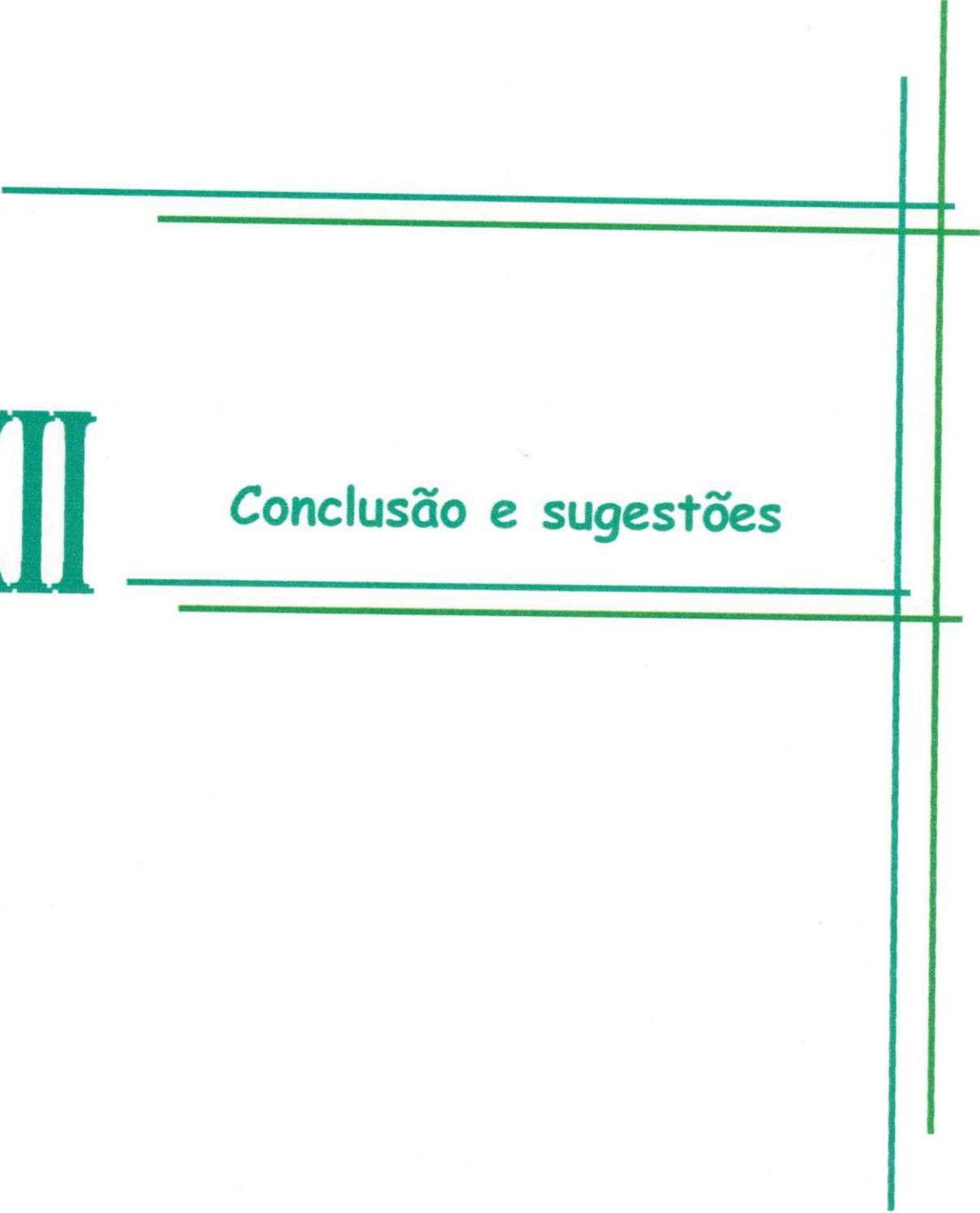
Para os experimentos realizados com o bagaço de cana como recheio, verificou-se que, utilizando os dois efluentes com, 100 ppm e 50 ppm de óleos e graxas, ocorreu a saturação do leito adsorvente.

Com relação ao tempo de funcionamento do leito fixo, constatou-se que para os experimentos realizados com uma menor concentração de entrada de efluente de campo, 50 ppm de óleos e graxas e utilizando o mesocarpo do coco como recheio, foi possível se obter um efluente final, com concentração média de óleos inferior a 25% do valor inicial. Com o bagaço de cana, este valor foi inferior a 50% do valor da concentração inicial.

Para a adsorção de metais pesados, observou-se, pelos resultados obtidos que o íon metal Chumbo foi completamente eliminado, uma vez que não foi detectada a sua presença no efluente final, quando utilizou-se as biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana. O íon metal Níquel também foi adsorvido pelas duas biomassas utilizadas.

O íon metal Cádmio foi adsorvido apenas nos primeiros instantes de funcionamento do leito fixo pelas duas biomassas utilizadas. Após este intervalo, a concentração média do metal aumentou rapidamente, chegando quase a 100% do valor de entrada.

Estes resultados, testados e cientificamente analisados em laboratório abrem um esperançoso caminho, na busca da diminuição da poluição, ocasionada por poluentes oriundos dos processos de extração e produção de petróleo.



XII

Conclusão e sugestões

12.0. Conclusão

Ao finalizarmos este trabalho de pesquisa, chega-se às seguintes conclusões, que poderão ser por demais úteis, para o tratamento de efluentes orgânicos, provenientes dos processos de extração e produção de petróleo. Entre estas pode-se citar a eficiência das biomassas: mesocarpo do coco e bagaço de cana de açúcar.

Destas duas biomassas, o mesocarpo do coco mostrou-se mais eficiente que o bagaço de cana de açúcar na remoção, por adsorção, dos contaminantes presentes nos efluentes oriundos dos processos de extração e produção de petróleo.

A opção, também, pela utilização do bagaço de cana deveu-se ao fato deste material ser encontrado, na maioria das regiões brasileiras. Vale ainda salientar que este material, o bagaço de cana, assim como o mesocarpo do coco, apresentou resultados favoráveis para a adsorção de compostos orgânicos provenientes do petróleo.

Em alguns experimentos realizados com estes dois adsorventes, verificou-se a remoção total dos contaminantes orgânicos, bem como a remoção de alguns íon metais pesados, como Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} , encontrados nos efluentes. A utilização destas biomassas, quando utilizadas em escala industrial, representa além da eliminação dos resíduos sólidos agrícolas poluentes do meio ambiente, uma grande economia nos processos de tratamento de efluentes provenientes do petróleo.

Vale ainda salientar, que após a utilização destas biomassas, na remoção dos contaminantes orgânicos, estas poderão ainda ser utilizadas na geração de energia elétrica e térmica, dentro dos próprios processos industriais.

Diante do exposto, caberá às instituições de pesquisa e às grandes empresas de exploração e produção de petróleo, a continuação de estudos que reduzam os impactos ambientais causados por estes contaminantes.

12.1. Sugestões para trabalhos futuros

A seguir, encontram-se algumas sugestões, para futuros projetos de pesquisa.

- Estudo de modelos fenomenológicos aplicados à adsorção multicomponente
- Estudo dos efeitos das resistências externa e interna
- Estudo da caracterização dos materiais adsorventes: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana.
- Estudo da utilização dos materiais adsorventes; mesocarpo do coco e bagaço de cana, para a remoção de íons metais pesados presentes em efluentes de petróleo.
- Ampliação do projeto, anteriormente realizado, para uma escala piloto.
- Estudo da adsorção em biomassa com óleos pesados, contendo compostos aromáticos.
- Estudo da viabilidade econômica da utilização das biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana para o tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAD, J. M. T. ; **Controle Químico de Qualidade** – Editora Guanabara Dois S.A , p 1-3. 1982.
- AKSU, Z., **Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling.** Biochemical Engineering Journal, Vol 7, pp 79-84, 2001.
- AKSU, Z., YENER, J.; **A Comparative Adsorption/Biosorption Study of Monochlorinated Phenols onto Various Sorbents.** Waste Management, Vol 21 N°- 8, pp 695-702, 2001.
- AKSU, Z., AKPINAR, D.; **Modelling of simutaneous biosorption of phenol and nicker (II) onto dried aeróbc activated sludge.** Separation and Purification Technology, Vol 21, pp 87-99, 2000.
- AKSU, Z., YENER, J.; **Investigation of the Biosorption of Phenol and Monochlorinated Phenols on the Dried Activated Sludge.** Process Biochemistry, Vol 33 N°- 6, pp 649-655, 1998.
- APOSTILAS DA PETROBRAS. Obtida pelo endereço eletrônico – www.petrobras.com.br
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos.** Campinas: editora da Unicamp, 1995.
- BERNARDO, L. D., **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água,** Volume I, Rio de Janeiro: ABES, 1993.
- BRAGA, B., et al, S.; **Introdução à Engenharia Ambiental,** Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo 2002.

- 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.
- BUARQUE, H. L. B., CAVALCANTI, C. L., OSVALDO, C., SILVA, N. M.; **Termodinâmica da Adsorção Multicomponente: Revisão dos Conceitos e Modelos Fundamentais**. II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 39 – 46, 2000.
- CALLEJA, G.; RODRIGUEZ, J. A.; CALLES, J.A. **Prediction of breakthrough curves of phenol compounds obtained in a fixed-bed adsorber of granular activated carbon**. VI Encontro Internacional de Fundamentos da Adsorção, 1998.
- CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., MACHADO, F.; **2º. Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes**. São Carlos, 2001.
- CARRIJO, O. A., VIDAL, M. C., NEVILLE, V. B. R., SOUZA, R. B., MAKISHIMA, N.; **Produtividade do tomateiro em diferentes substratos e modelos de casas de vegetação**. Horticultura Brasileira, N°. 1, Vol. 22, 2004.
- CHANG, I. S., CHUNG, C. M., HAN, S. H.; **Treatment of Oily Wastewater by Ultrafiltration and Ozone**. *Dessalination*, Vol 133, pp. 255-232, 2001.
- CHEN, J. P.; WANG, L.; **Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors.**, *Chemosphere*, Vol 54, pp 397 - 404 2004.
- CHIANG, A S. T., LEE, C. K., WU, F. Y.; **Theory of Adsorbed Solutions: Analysis of One-Dimensional Systems**. *AiChE Journal*, vol 42, No 08, pp 2155-2161, august 1996.

- CHOJNACKA, K., CHOJNACKI, A., GÓRECKA, H.; **Biosorption of Cr³⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process.** Article i press, Chemosphere, 2004.
- CHOUKSEY, M. K., KADAM, A. N., ZINGDE, M.D.; **Petroleum Hydrocarbon Residues in the Marine Environment of Bassein–Mumbai.** Marine Pollution Bulletin Vol.49, pp 637 –647, 2004.
- COMITI, J., MAURET, E., RENAUD, M.; **Mass Transfer in Fixed beds: Proposition of a Generalized Correlation Based on an Energetic Criterion.** Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp. 5545 – 5554, 2000.
- COOLES, G. P., O' BRIEN, A. P., WATT, J. J.; **Quality Control Procedure for the Gas Chromatographic Determination of Light Hydrocarbons in Petroleum Liquid.** Journal of Chromatography, 588, 1991.
- COOPER JR., G. S., PERALTA, R. C., KALUARACHCHI, J. J.; **Optimizing Separation Phase Liquid Hydrocarbon Recovery from Contaminated Unconfined Aquifers.** Advances in Water Resources, Vol 21, pp 339 – 350, 1998.
- COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R.G., RAVAGNANI, T. M. K.; **Influência do pH e da Temperatura na Biossorção do Cromo por Biomassa de Alga Marinha.** II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 349 – 355, 2000.
- COSTA, E.; SOTELO, J. L.; CALLEJA, G.. **Adsorption of binary and ternary hydrocarbon Gas Mixtures on Activated carbon: Experimental determination and theoretical prediction of the ternary equilibrium data.** AIChE Journal, vol 27, No 1, pp 5-12, January, 1981.
- COULSON, F. M.; RICHARDSON, F. F. **Tecnologia Química**, 2ª edição, vol. III, Fundação Calouste Gulbenkian; 1985.

- COUTINHO, A. R., BARBIERI, F. C., PAVANI, P. A.; **Preparação de Carvões Ativos a partir de Fibras de Celulose**. II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 139 –144, 2000.
- DENAYER, J. F. M., OCAKOGLU, A. R., MARTENS, J. A., BARON, G. V.; **Investigation of inverse shape selectivity in alkane adsorption on SAPO – 5 zeolite using the tracer chromatography technique**. Journal of Catalysis, Vol 226, pp: 240 – 244, 2004a.
- DENAYER, J. F. M., OCAKOGLU, A. R., BARON, G. V.; **Exploiting enthalpic, entropic and packing effects in zeolites for the conversion and separation of hydrocarbons**. Fundamentos da Adsorção, Anais do IV Encontro Brasileiro de Adsorção, pp: 2 – 3, 2004b.
- DUARTE, C. L., GERALDO L. L., AQUINO, O. P. J., BORRELY, S. I., SATO I. M., SAMPA M. H. O.; **Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation**. Radiation Physics and Chemistry. Vol 71, pp 443 – 447, 2004.
- EL-GEUNDI, M. S.; **Adsorbents for Industrial Pollution Control**. Adsorption Science & Technology, Vol 15, No. 10, pp 777-787, 1997.
- ELTEKOVA, N. A., ELTEKOV, Y. A.; **Adsorption Equilibria in Carbon/Hydrocarbon/Water Systems**. Adsorption Science & Technology, Vol 15, No. 02, pp 109 - 114, 1997.
- GARCIA, A., FERREIRA, L., LEITÃO, A., RODRIGUES, A.; **Binary adsorption of phenol and m-cresol mixtures onto a polymeric adsorbent**. Adsorption, Vol 5, pp 359 – 368, 1999.
- GARTH, R. P. **Optimum Isotherm Equation and Thermodynamic Interpretation for Aqueous 1,1,2-Trichloroethene Adsorption Isotherms on Three Adsorbents**. Journal of International Adsorption Society, Vol. 1, pp. 113-132, 1995.

GIANNETO, G. P.; **Zeólitas – Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GOMIDE, R. – **Operações Unitárias. – Operações de Transferência de Massa**, Vol. 4º-. Editora do Autor, São Paulo, 1988.

GRYTA, M., KARAKULSKI, K., MORAWSKI, A. W.; **Purification of Oily Wastewater by Hybrid UF/MD**. Water Research, Vol 35, No 15, pp 3665-3669, 2001.

GUPTA, V. K., ALI, I.; **Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste**. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 271, pp. 321 – 328, 2004.

GUPTA, V. K., JAIN, C. K., ALI, I., SHARMA, M., SAINI, V. K.; **Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste**. Water Research, Vol. 37, pp. 4038 – 4044, 2003.

GUTSCHE, R.; HARTMANN, K. **Generalized Criteria for Predicting the Dynamics of Continuous-Flow Chemical Systems – I. Application to Adsorber Systems**. Chemical Engineering Science, vol 51, No 13, pp. 3519-3536, 1996.

HATZIKIOSEYIAN, A., TSEZOS, M., MAVITUNA, F.; **Application of Simplified Equilibrium Models in Simulating Experimental Breakthrough Curves from Fixed Bed Biosorption Reactors**. Hydrometallurgy, Vol. 59, pp 395-406, 2001.

HO, Y. S., MCKAY, G.; **Correlative Biosorption Equilibria Model for a Binary Batch System**. Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp. 817-825, 2000.

JIANLONG, W., YI, Q., HORAN, N., STENFIFORD, E.; **Bioadsorption of Pentachlorophenol (PCP) from Aqueous Solution by Activated Sludge Biomass**. Bioresource Technology, vol 75, pp 157-161, 2000.

- KHAN, E., VIROJNAGUD, W., RATPUKDI, T.; Use of biomass sorbents for oil removal from gas station runoff.** Chemosphere, Vol 57, pp 681 – 689, 2004.
- KADIRVELU, K., NAMASIVAYAM, C.; Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution.** Advances in Environmental Research, Vol. 7, pp 471 –478, 2003.
- KARAKULSKI, A., KOZLOWSKI, A., MORAWSKI, A. W.; Purification of Oily Wastewater by Ultrafiltration.** Separations Technology, Vol 05, pp. 197-205, 1995.
- KARMAN, C.C., REERINK, H.G.; Dynamic Assessment of the Ecological Risk of the Discharge of Produced Water from Oil and Gas Producing Platforms.** Journal of Hazardous Materials, Vol 61, pp 43 – 51, 1998.
- KELLER, J. U. Theory of Measurement of Gas-adsorption equilibria by rotational oscillations.** Journal of International Adsorption Society, Vol. 1, pp. 283-290, 1995.
- KESENCI, K., SAY, R., DENIZLI, A.; Removal of heavy metal ions from water by using poly(ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads.** European Polymer Journal, Vol. 38, pp. 1443 – 1448, 2002.
- KHOO, K. M., TING, Y. P.; Biosorption of gold by immobilized fungal biomass.** Biochemical Engineering, Vol 8, pp 51-59, 2001.
- KMETTY, K., LORANT, A., HORVATH, G., ARANYI, L.; Production of High Purity CH Products by Liquid Adsorption on Molecular Sieve Materials.** Computers Chemical Engineering, Vol. 20, pp. 1521 – 1525, 1996.
- LISTER, S. K., LINE, M. A.; Potential utilization of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways.** Bioresource Technology, Vol79, pp 35-39, 2001.

LORAIN, O., THIEBAUD, P., BADORC, E., AURELLE, Y.; **Potential of Freezing in Wastewater Treatment: Soluble Pollutant Applications.** Water Research, Vol 35, No 02, pp 541-547, 2001.

MANAFI, H.; ALI MANSOORI, G., GHOTBI, S.; **Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data.** Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 22, pp 67-93, 1999.

MANGO, F. D., **The Light Hydrocarbons in Petroleum: A critical review;** Organization Geochemistry, Vol 26, No 7/8, 1997.

MARRA, W. D. **Adsorção de Xilenos sobre Zeólita y em Leito Fixo: Interpretação de Curvas Breakthrough.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, São Carlos, 1991.

McKAY, G., EL GEUNDI, M., NASSAR, M.; **Adsorption Model for the Removal of Acid Dyes from Effluent by Bagase Pith Using a Simplified Isotherm.** Adsorption Science & Technology, Vol 15, No. 10, pp 737-752, 1997.

McKAY, G.; McKEE, S.; WALTERS, H. R. J. **Solid-liquid Adsorption Based on External Mass Transfer, Macropore and Micropore Diffusion.** Chemical Engineering Science, vol 42, No 5, pp. 1145-1151, 1987.

MCKENDRY, P., **Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass.** Bioresource Technology, Vol 83, pp 39-46, 2002a.

MCKENDRY, P., **Energy Production from Biomass (part 2): Conversion Technologies.** Bioresource Technology, Vol 83, pp 47-54, 2002b.

MCKENDRY, P., **Energy Production from Biomass (part 3): Gaseification Technologies.** Bioresource Technology, Vol 83, pp 55-63, 2002c.

bedero et al 2006

MENDONÇA, M.B., CAMMAROTA, M. C., FREIRE, D.D.C., EHRLICH, M.; **A New Procedure for Treatment of Oily Slurry Using Geotextile Filters**. Journal of Hazardous Materials. Vol. 110, pp 113 – 118, 2004.

MOHAMED, R. S., RAMOS, A. C. S.; LOH, W.; **Comportamento Interfacial dos Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Estabilização de Emulsões do Tipo A/O e Adsorção sobre Superfícies Sólidas**. XVI Congresso de Engenharia Mecânica – COBEM 2001.

MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F.; **Effect of Oily Waste Addition to Clay Ceramic**. Ceramics International, article in press, 2004.

• MOON, H., LEE, W. K.; **A Lumped Model for Multicomponent Adsorption in Fixed Bed**. Chemical Engineering Science, Vol. 41, No. 08, pp. 1995 – 2004, 1984.

MOREIRA REGINA F. P.; HUMBERTO J. JOSÉ; SOARES, JOSÉ L; **Isotermas de Adsorção de Corantes Reativos sobre Carvão Ativado**. II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 85 – 91, 2000.

MORENO, F. N., CORSEUIL, H. X.; **Fitoremediação de Aquíferos Contaminados por Gasolina**. Engenharia Sanitária, Vol 6, Nº. 1, 2001.

MOZAMMEL, H. M., MASAHIRO, O., BHATTACHARYA SC; **Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation**. Biomass and Bioenergy, Vol. 22, pp. 397 – 400, 2002.

MOZAMMELA, H. M., MASAHIRO, A., BHATTACHARYA, SC.; **Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation**. Biomass and Bioenergy, Vol 22, pp 397 – 400, 2002.

NG, C., LOSSO, J. N., MARSHALL, W. E., RAO, R. M.; **Freundlich Adsorption Isotherms of Agricultural By-Product-Based Powdered Activated**

Carbons in a Geosmin-Water System. Bioresource Technology, Vol. 85, pp. 131-135, 2002

OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, M. C.K.; **Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar.** Boletim técnico. PETROBRAS, Rio de Janeiro, pp 129 - 136, abr./jun. 2000.

OTHMAN, M. Z., RODDICK, F. A., SNOW, R.; **Removal of Dissolved Organic Compounds in Fixed-bed Columns: Evaluation of Low-rank Coal Adsorbents.** Waste Researcher, vol 35, No 12, pp2934-2949, 2001.

PAGE, C., et al., **Behavior of a Chemically-Dispersed Oil and a Whole Oil on a Near-Shore Environment.** Water Research, Vol 34, No 09, pp. 2507-2516, 2000.

PERRY, R. H., & CHILTON, C. H.; **Manual de Engenharia Química**, 5ª. edição, Editora Guanabara 2. S.A. Rio de Janeiro, 1980.

PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F.; **Adsorção de Zinco e Cádmio em Colunas de Turfas.** Química Nova, Vol 23, pp 477-481, 1999.

RAO, M., PARWATE, A. V., BHOLE, A. G.; **Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and .y ash.** Waste Management, Vol. 22, pp. 821 – 830, 2002.

Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA N°- 20 de 18 de junho de 1986.

RIBEIRO, TANIA H; GROSSI, LINDA; AMARAL, SOARES; RUBIO, JORGE; **Sorção de Compostos Orgânicos pela Biomassa Seca da Salvinha sp (RS).** II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 383 – 393, 2000.

ROLEMBERG, M. P., ANLICOARA, N., KRÄHENBÜHL, M. A.; **Determinação Experimental de Isotermas de Adsorção para Sistemas Multicomponentes: Uma Revisão e Avaliação das Metodologias Empregadas.** Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife – Pernambuco, pp 96, 2000.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., XAVIER, J. A. D.; **Engenharia de Reservatórios de Petróleo, Vol I,** Universidade Corporativa/Núcleo Bahia, 2001.

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

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

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

SALA DE AULA PETROBRAS Obtida pelo endereço eletrônico – www.petrobras.com.br

SCHEER, A. P., MEIEN, O. F. V., VASCO DE TOLEDO, E. C., MACIEL FO., R., WOLF MACIEL, M. R.; **A Adsorção de Misturas Líquidas e seu Tratamento por Métodos Numéricos.** Anais do III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife – Pernambuco, pp 332, 2000.

SCHOLTEN, M. C. T., KARMAN, C. C., HUWER, S.; **Ecotoxicological Risk Assessment Related to Chemicals and Pollutants in Off-Shore Oil Production.** Toxicology Letters, Vol 112 –113, pp 283 – 288, 2000.

SEABRA, P. N. C., BONTEMPO, J. V., COSTA, N. O.; **Bioteecnología na Indústria do Petróleo: 1988-1997.** Boletim técnico PETROBRAS, Rio de Janeiro, 1999.

- SENTHILKUMAAR, S., BHARATHI, S., NITHYANANDHI, D., SUBBURAM, V.; **Biosorption of Toxic Heavy Metals from Aqueous Solution**. *Bioresource Technology* 75, pp 163-165, 2000.
- SHUKLA, A., ZHANG Y. H, DUBEY, P., MARGRAVE, J. L., SHUKLA, S. S.; **The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water**. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B95, pp 137 – 152, 2002.
- SILVA, F. L. H. **Estudos de Equilíbrio e da Cinética de Adsorção de Metanol-Tolueno em Zeólitas 4A**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPB, Campina Grande, 1993.
- SILVA, F. L. H. **Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua Extrativa**. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. 1998.
- SILVA, J. A. C., RODRIGUES, A. E.; **Fixed-bed adsorption of two lineary adsorbed components in presence of an inert**. *Chemical Engineering Science*, vol 53, No 20, pp. 3513-3520, 1998.
- SILVA, J. A. **Estudo da Influência das Variáveis Nitrogênio, Fósforo e °Brix no Rendimento, Produtividade e Metabólitos Secundários Contaminantes da Fermentação Alcoólica em Batelada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, 1999.
- SILVA, J. F.; TARANTO, O. P. **Estudo da Modelagem para a Retenção de Metais Pesados Através de Biosorção**. III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife – Pernambuco, pp 35, Livro de Resumos. 2000
- SJÖBLOM, J.; et al., **Our Current Understanding of Water-in-Crude oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance**. *Advances in Colloid and Interface Science*, pp 1-76, 2002.

- SOUZA, J. E., **Fundamentos de Produção – Reservatórios**, Apostilas da PETROBRAS, CEN-NOR (Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste), Serviço de Recursos Humanos – SEREC, 1992a.
- SOUZA, J. E., **Separação óleo/gás/água**, Apostilas da PETROBRAS, CEN-NOR (Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste), Serviço de Recursos Humanos – SEREC, 1992b.
- STENIS, J.; **Environmental Optimization in Fractionating Industrial Wastes Using Cost-Benefit Analysis**, Resources, Conservation and Recycling. Vol 41, pp 147 – 164, 2004.
- STEPHENSON, M. T.; **Components of Produced Water: A Compilation of Results from Several Industry Studies**. Society Petroleum Engineers, 1991.
- STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M., BEHREND, P., JASTORFF, B.; **Enhanced Photo-Degradation of Contaminants in Petroleum Refinery Wastewater**. Water Research, Vol. 36, pp 2167 – 2172, 2002
- SUDHA, B. R., ABRAHAM, T. E.; **Biosorption of Cr (IV) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans***. Bioresource Technology, Vol. 79, pp. 73 – 81, 2001.
- SUH, J. H., KIM, D. S., SONG, S. K.; **Inhibition effect of initial Pb^{2+} concentration on Pb^{2+} accumulation on *Saccharomyces cerevisiae* and *AureoBasidium pollulans***. Bioresource Technology, Vol 79, pp 99 – 102, 2001.
- SUSU, A. A.; **Mathematical modelling of fixed-bed adsorption of aromatics and sulphur compounds in kerosene deodorisation**. Chemical Engineering and Processing, 39, pp. 485-497, 2000.
- TELLEZ, G.T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; **Performance Evaluation of an Activated Sludge System for Removing**

Petroleum Hydrocarbons from Oilfield Produced Water. Advances in Environmental Research. Vol. 06, pp 455-470, 2002.

TORRIL, I., UTIVIK, R.; **Chemical Characterization of Produced Water from Offshore Oil Production Platforms in the North Sea.** Chemosphere, Vol 39, No. 15, pp 2593-2606, 1999.

TRIGGIA, A. A., et al.; **Fundamentos de Engenharia do Petróleo,** Editora Interciência, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.

TSAI, W. T., CHANG, C. Y., LEE, S. L.; **A low cost adsorbent from agricultural waste**

TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S.Y., CHANG, C.F., CHIEN, S.F., SUN, H.F.; **Preparation of activated carbon from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gaseification with CO₂.** Bioresource Technology, Vol 78, pp 203 – 208, 2001.

TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S.Y., CHANG, C.F., CHIEN, S.F., SUN, H.F.; **Cleaner Production of Carbon Adsorbents by Utilization Agricultural Waste Corn Cob.** Resources, Conservation and Recycling 32, pp 43-53, 2000.

VALDMAN, E., ERIJMAN, L., PESSOA, F. L. P., LEITE, S. G. F.; **Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.*** Process Biochemistry, Vol 36, pp 869-873, 2001.

WANG, C. H., HWANG B. J.; **Competitive adsorption mechanisms for alkanes adsorbed on adsorbents via multi-layer theory.** Chemical Engineering Science. Vol. 55, pp. 5627 – 5636, 2000

WOLBORSKA, A., PUSTELNIK, P.; **A Simplified Method for determination of the Break-Through Time of an Adsorbent Layer.** Water Research, Vol 30, No 11, pp 2643-2650, 1996.

WOLBORSKA, A.; **External Film Control of the Fixed Bed Adsorption.**

Chemical Engineering Journal, Vol. 73, pp. 85 – 92, 1999.

YAN, G., VIRARAGHAVAN, T.; **Heavy Metal Removal in a Biosorption Column by Immobilized *M. rouxii* biomass.** Bioresouce Technology, Vol. 78, pp. 243

– 249, 2001.

ANEXO A

Planejamento Experimental e Otimização de Processos

I. Introdução

O planejamento experimental tem sido bastante aplicado em várias áreas, principalmente nas pesquisas tecnológicas, e representa um conjunto de experimentos onde são estabelecidos critérios científicos e estatísticos.

O principal objetivo de um planejamento experimental consiste em estudar o efeito de um ou mais fatores experimentais (variáveis de entrada) sobre as respostas (variáveis de saída) de um sistema, de forma a obter o máximo de informações, realizando o menor número possível de experimentos.

Desta forma, tem-se alguns propósitos dos experimentos:

- Determinar quais os fatores (variáveis de entrada) que são mais influentes nos resultados;
- Atribuir valores aos fatores (variáveis de entrada) de modo a otimizar os resultados obtidos;
- Atribuir valores aos fatores (variáveis de entrada) de modo a minimizar a variabilidade dos resultados obtidos e,
- Atribuir valores aos fatores (variáveis de entrada) de modo a minimizar a influência dos fatores não controlados pelo pesquisador.

O emprego do planejamento experimental fornece algumas vantagens para o pesquisador, entre estas vantagens, pode-se citar:

- Realização de um número mínimo de experimentos, sem prejuízo para o pesquisador;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;

- Estudo simultâneo de vários fatores (variáveis de resposta) e seus respectivos efeitos individuais sobre a variável resposta;
- Seleção das variáveis de entrada que mais influenciam as variáveis de saída, com um número mínimo de experimentos;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos

De um modo geral, o planejamento experimental representa uma ferramenta bastante útil para o desenvolvimento de novos processos como também na otimização dos já em utilização, além de proporcionar uma redução na variabilidade dos resultados obtidos, no tempo de análise dos resultados e talvez, a mais importante, a diminuição dos custos do processo.

A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que este seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação desejada. Desta forma, a otimização do processo por planejamento fatorial e análise de superfície de resposta, tem-se tornado um método de análise na determinação de faixas de operação em que se obtêm ótimos desempenhos para as respostas desejadas.

Um dos problemas mais comuns em um planejamento experimental é a determinação da influência de uma ou mais variáveis de entrada sobre uma outra variável de interesse.

A primeira etapa, no planejamento de um experimento, é determinar quais são as variáveis de entrada e as respostas importantes para o sistema que se deseja estudar. Os fatores, isto é, as variáveis controladas pelo experimentador, tanto podem ser qualitativas como quantitativas. Dependendo do problema, pode existir mais de uma resposta de interesse. Estas respostas também podem ser qualitativas.

Em seguida, é preciso definir claramente que objetivo se pretende alcançar com os experimentos realizados, uma vez que estes determinarão o tipo de planejamento que deve ser utilizado. Cada objetivo requer a construção de um planejamento experimental diferente.

Segundo BARROS NETO et al., (1995), os métodos de planejamento experimental mais conhecidos para a otimização de experimentos são o Simplex Seqüencial, o Planejamento Fatorial e a Análise de Superfície de Resposta.

II. Planejamento fatorial e análise de superfície de resposta

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar o efeito de duas ou mais variáveis sobre o sistema experimental.

De um modo geral, o planejamento pode ser representado por b^n onde b representa o número de níveis escolhidos e n o número de variáveis que apresentam influência significativa sobre o sistema em estudo.

Os planejamentos fatoriais mais comuns são do tipo 2^n onde inicialmente é estabelecido um número fixo de níveis para cada uma das variáveis de entrada. Em seguida, realizam-se os experimentos com todas as combinações possíveis (SILVA, 1998).

Para que se possa obter o máximo de informações, com o número mínimo de experimentos, são necessários alguns procedimentos. Um destes é a necessidade da realização de repetições em alguns experimentos, para que se possa estimar o erro experimental. Estas repetições devem ser realizadas da mesma forma e representar adequadamente o espaço experimental onde o planejamento foi desenvolvido. Outro procedimento é que todos os experimentos e reproduções sejam realizados de forma aleatória. Estes cuidados visam evitar distorções estatísticas que possam comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Nos planejamentos experimentais em que as variáveis de entrada são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (-) e (+). A atribuição destes sinais aos níveis, inferior e superior é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos e na interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

A metodologia das superfícies de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais introduzida por G.E.P. Box na década de 50 e, desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Esta técnica é constituída por duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Estas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO et al., 1995).

Quando um modelo linear não se ajusta ao sistema, deve-se tentar um modelo quadrático, em que ocorre a ampliação do planejamento. Esta ampliação pode ser feita de várias maneiras. A mais comum é a construção do chamado planejamento em estrela, em que acrescenta-se ao planejamento já existente um planejamento idêntico, girando, porém de 45 graus em relação à orientação de partida. Desta forma o planejamento passa a ter na sua configuração os níveis $-\delta$, -1 , $+1$ e δ (SILVA, 1999).

O cálculo do valor de δ é feito através da equação:

$$\delta = (2^K)^{1/4} \quad (29)$$

onde K é o número de variáveis (fatores) independentes.

ANEXO B
Testes Preliminares
para Seleção das Biomassas -
Resultados Cinéticos

Tabela I. Cinética de adsorção da gasolina no sabugo de milho sem pré-tratamento.

Tempo	P = 3,75
0	0
5	2,25
7,5	2,75
10	3
12,5	3,15
15	3,25
17,5	3,35
20	3,45
22,5	3,5
25	3,55
27,5	3,6
30	3,65
32,5	3,7
35	3,75
37,5	3,75
40	3,75
42,5	3,75
45	3,75
47,5	3,75
50	3,75
52,5	3,75
55	3,75
57,5	3,75
60	3,75

Tabela II. Cinética de adsorção da gasolina no sabugo de milho sem pré-tratamento.

Tempo	P = 2,5	P = 5,0	P = 7,5
0	0,0	0	0
5	1,625	2	4,5
10	2	3	4,5
15	2,25	3,35	4,5
20	2,375	3,5	4,5
25	2,475	3,8	4,5
30	2,5	3,95	4,5
35	2,5	4,05	4,5
40	2,5	4,3	4,5
45	2,5	4,375	4,5
50	2,5	4,5	4,5
55	2,5	4,5	4,5
60	2,5	4,5	4,5
65	2,5	4,5	4,5

Tabela III. Cinética de adsorção da gasolina no sabugo de milho com pré-tratamento.

Tempo	P = 2,5	P = 3,75	P = 5,0	P = 7,5
0	0	0	0	0
5	1,75	2,15	2,075	2,3
10	2,1	2,85	2,9	3,4
15	2,4	3,5	3,5	4
20	2,475	3,675	3,9	4,28
25	2,5	3,75	4,25	4,28
30	2,5	3,75	4,39	4,28
35	2,5	3,75	4,5	4,28
40	2,5	3,75	4,5	4,28
45	2,5	3,75	4,5	4,28
50	2,5	3,75	4,5	4,28
55	2,5	3,75	4,5	4,28
60	2,5	3,75	4,5	4,28

Tabela IV. Cinética de adsorção da gasolina na serragem de madeira sem pré-tratamento.

Tempo	P = 2,5	P = 3,75	P = 5,0	P = 7,5
0	0	0	0	0
5	1,5	2,5	2	3,5
10	1,85	2,85	2,75	4
15	2,05	3,25	3,2	4,2
20	2,3	3,45	3,5	4,5
25	2,4	3,625	3,8	4,5
30	2,45	3,725	4	4,5
35	2,5	3,75	4,25	4,5
40	2,5	3,75	4,25	4,5
45	2,5	3,75	4,25	4,5
50	2,5	3,75	4,25	4,5
55	2,5	3,75	4,25	4,5
60	2,5	3,75	4,25	4,5

Tabela V. Cinética de adsorção da gasolina na serragem de madeira com pré-tratamento.

Tempo	P = 2,5	P = 3,75	P = 5,0	P = 7,5
0	0	0	0	0
5	2	1,5	2,5	2,5
10	2,3	2,25	3	3,7
15	2,4	2,7	3,65	4,4
20	2,5	3	4,05	5
25	2,5	3,3	4,25	5,5
30	2,5	3,5	4,5	5,5
35	2,5	3,75	4,5	5,5
40	2,5	3,75	4,5	5,5
45	2,5	3,75	4,5	5,5
50	2,5	3,75	4,5	5,5
55	2,5	3,75	4,5	5,5
60	2,5	3,75	4,5	5,5

Tabela VI. Cinética de adsorção da gasolina no mesocarpo do coco sem pré-tratamento.

Tempo	P = 5,0	P = 7,0	P = 10,0	P = 15,0
0	0	0	0	0
5	3,34	4	6	5
10	3,8	4,6	7	6,4
15	4,5	5,4	7,6	7,4
20	4,9	6,1	8,7	8
25	5	6,5	9,8	8,9
30	5	6,8	9,8	9,8
35	5	7	9,8	11
40	5	7	9,8	11
45	5	7	9,8	11
50	5	7	9,8	11
55	5	7	9,8	11
60	5	7	9,8	11

Tabela VII. Cinética de adsorção da gasolina no mesocarpo do coco com pré-tratamento.

Tempo	P = 5,0	P = 7,0	P = 10,0	P = 15,0
0	0	0	0	0
5	3,5	4,2	5,6	5
10	4,5	4,8	6,8	7
15	4,9	5,2	7,4	8,2
20	5	6,2	8,8	9,3
25	5	6,5	10	10,5
30	5	6,8	10	11,6
35	5	7	10	11,6
40	5	7	10	11,6
45	5	7	10	11,6
50	5	7	10	11,6
55	5	7	10	11,6
60	5	7	10	11,6

Tabela VIII. Cinética de adsorção da gasolina no bagaço de cana sem pré-tratamento.

Tempo	P = 2,5	P = 5,0	P = 7,5	P = 10,0
0	0	0	0	0
5	1,5	3,5	3,8	4
10	2,3	4,1	4,5	6
15	2,4	4,5	5	7
20	2,45	4,8	5,5	7,5
25	2,48	4,95	6	7,5
30	2,5	4,99	6,1	7,5
35	2,5	5	6,3	7,5
40	2,5	5	6,5	7,5
45	2,5	5	6,5	7,5
50	2,5	5	6,5	7,5
55	2,5	5	6,5	7,5
60	2,5	5	6,5	7,5

Tabela IX. Cinética de adsorção da gasolina no bagaço de cana com pré-tratamento.

Tempo	P = 5,0	P = 7,0	P = 10,0	P = 15,0
0	0	0	0	0
5	1,4	3,6	4	4
10	2,2	4,5	5,5	6
15	2,45	4,9	6,3	7
20	2,48	5	6,5	7,3
25	2,5	5	6,5	7,5
30	2,5	5	6,5	7,8
35	2,5	5	6,5	7,8
40	2,5	5	6,5	7,8
45	2,5	5	6,5	7,8
50	2,5	5	6,5	7,8
55	2,5	5	6,5	7,8
60	2,5	5	6,5	7,8

ANEXO C
Testes Preliminares
para Seleção das Biomassas -
Isotermas de Adsorção

Tabela I. Isotermas de adsorção da gasolina no sabugo de milho.

Sabugo sem pré-tratamento		Sabugo com pré-tratamento	
Concentração	q (mL/g)	Concentração	q (mL/g)
0	0	0	0
2	2	1	2,25
4	3,5	2,4	3,9
6	3,75	4,2	4,2
8	3,95	6,4	4,4
10	4,2	8,1	4,725
12	4,25	10,1	4,725
14	4,32	12,1	4,725
16	4,4	14,1	4,725
18	4,5	15,992	4,725
20	4,5	18,1	4,725
22	4,5	20,1	4,725
24	4,5	22,1	4,725

Tabela II. Isotermas de adsorção da gasolina na serragem de madeira.

Serragem sem pré-tratamento		Serragem com pré-tratamento	
concentração	q (mL/g)	concentração	q (mL/g)
0	0	0	0
1,8	2,05	1	2,25
3,8	3,25	3,8	3,55
6	3,75	5,6	3,85
8	4	6,8	4,25
10	4,45	8,8	4,5
11,6	4,65	10	4,75
13	4,72	11,6	4,9
13,8	4,85	13,6	5
15	5	15	5,25
17	5	17	5,25
19	5	19	5,25
21	5	21	5,25
23	5	29	5,25

Tabela III. Isotermas de adsorção da gasolina no mesocarpo do coco.

Mesocarpo sem pré-tratamento		Mesocarpo com pré-tratamento	
concentração	q (mL/g)	concentração	q (mL/g)
0	0	0	0
4,1	7	4	8
11	9,7	11	10
13,5	10	13	11,2
16,2	10,8	16	11,8
19	11,7	19	12
20,8	11,7	20	12
22,7	11,7	22	12
24,6	11,7	24	12
26,6	11,7	26	12
28,6	11,7	28	12
30,6	11,7	30	12
32,6	11,7	32	12
34,6	11,7	34	12

Tabela IV. Isotermas de adsorção da gasolina no bagaço de cana.

Bagaço sem pré-tratamento		Bagaço com pré-tratamento	
concentração	q (mL/g)	concentração	q (mL/g)
0	0	0	0
0,8	4,2	1,4	4,6
5,6	6,2	5,8	6,1
8	6,5	8,2	6,4
10,2	6,9	10	7
13	7	12,8	7,1
14,8	7,1	14,6	7,2
16,6	7,2	16,4	7,3
18,4	7,3	18	7,5
20	7,5	19,6	7,7
22	7,5	21,6	7,7
24	7,5	23,6	7,7
26	7,5	25,6	7,7
28	7,5	27,6	7,7

ANEXO D
Testes Preliminares
para Seleção das Biomassas -
Superfície de Resposta

Tabela I. Resultados do planejamento fatorial experimental para o sabugo de milho sem pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	10	200	3,2
20	10	200	9,0
10	30	200	1,6
20	30	200	3,06
10	10	600	4,80
20	10	600	8,0
10	30	600	1,63
20	30	600	4,0
15	20	400	3,57
15	20	400	3,58
15	20	400	3,57

Tabela II. Resultados do planejamento fatorial experimental para o sabugo de milho com pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	10	200	3,0
20	10	200	8,5
10	30	200	1,5
20	30	200	3,00
10	10	600	4,00
20	10	600	8,40
10	30	600	1,00
20	30	600	3,0
15	20	400	3,50
15	20	400	3,50
15	20	400	3,6

Tabela III. Resultados do planejamento fatorial experimental para a serragem de madeira sem pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	10	200	3,5
20	10	200	9,0
10	30	200	1,63
20	30	200	3,26
10	10	600	3,50
20	10	600	9,10
10	30	600	1,63
20	30	600	3,26
15	20	400	3,65
15	20	400	3,64
15	20	400	3,64

Tabela IV. Resultados do planejamento fatorial experimental para a serragem de madeira com pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	10	200	2,0
20	10	200	8,0
10	30	200	1,0
20	30	200	3,00
10	10	600	3,50
20	10	600	9,0
10	30	600	1,00
20	30	600	3,0
15	20	400	3,50
15	20	400	3,50
15	20	400	3,6

Tabela V. Resultados do planejamento fatorial experimental para o mesocarpo do coco sem pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	5	600	8,0
20	5	600	12,0
10	15	600	3,3
20	15	600	6,6
10	5	1000	8,2
20	5	1000	12,4
10	15	1000	3,26
20	15	1000	6,53
15	10	800	7,40
15	10	800	7,42
15	10	800	7,40

Tabela VI. Resultados do planejamento fatorial experimental para o mesocarpo do coco com pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	5	600	7,00
20	5	600	12,00
10	15	600	3,26
20	15	600	6,00
10	5	1000	7,60
20	5	1000	13,0
10	15	1000	3,30
20	15	1000	6,13
15	10	800	7,30
15	10	800	7,30
15	10	800	7,28

Tabela VII. Resultados do planejamento fatorial experimental para o bagaço de cana sem pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	5	600	3,20
20	5	600	10,0
10	15	600	3,0
20	15	600	6,0
10	5	1000	7,90
20	5	1000	12,3
10	15	1000	3,0
20	15	1000	6,30
15	10	800	7,20
15	10	800	7,30
15	10	800	7,20

Tabela VIII. Resultados do planejamento fatorial experimental para o bagaço de cana com pré-tratamento.

Concentração (%)	Biomassa (g)	Rotação (rpm)	q (mL/g)
10	5	600	6,50
20	5	600	12,00
10	15	600	2,80
20	15	600	6,00
10	5	1000	7,00
20	5	1000	11,80
10	15	1000	3,00
20	15	1000	6,20
15	10	800	7,20
15	10	800	7,00
15	10	800	7,20

ANEXO E

Experimentos em Leito Fixo com Gasolina

Tabela I. Curvas de ruptura para gasolina no mesocarpo do coco

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C ₀)			
	C = 10%, Q = 10cm ³ /s, H = 10 cm	C = 10%, Q = 10cm ³ /s, H = 20 cm	C = 10%, Q = 4,4cm ³ /s, H = 10 cm	C = 10%, Q = 4,4cm ³ /s, H = 20 cm
0	0	0	0	0
10	0	0	0	0
20	0	0	0	0
30	0,5	0	0	0
40	0,8	0	0	0
50	0,9	0,01	0,025	0
60	0,99	0,5	0,5	0
70	1	0,95	0,95	0
80	1	0,98	0,98	0
90	1	1	1	1E-3
100	1	1	1	0,06
110	1	1	1	0,1
120	1	1	1	0,6
130	1	1	1	0,94
140	1	1	1	0,99
150	1	1	1	1
160	1	1	1	1
170	1	1	1	1
180	1	1	1	1
190	1	1	1	1
200	1	1	1	1

Tabela II. Curvas de ruptura para gasolina no mesocarpo do coco

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C ₀)			
	C = 20%, Q = 10cm ³ /s, H = 10 cm	C = 20%, Q = 10cm ³ /s, H = 20 cm	C = 20%, Q = 4,4cm ³ /s, H = 10 cm	C = 20%, Q = 4,4cm ³ /s, H = 20 cm
0	0	0	0	0
10	0,2	0	0	0
20	0,89	0,08	0	0
30	0,98	0,9	0,2	0
40	0,99	0,98	0,89	0,03
50	1	1	0,95	0,85
60	1	1	1	0,9
70	1	1	1	0,98
80	1	1	1	1
90	1	1	1	1
100	1	1	1	1
110	1	1	1	1
120	1	1	1	1
130	1	1	1	1
140	1	1	1	1
150	1	1	1	1
160	1	1	1	1
170	1	1	1	1
180	1	1	1	1
190	1	1	1	1
200	1	1	1	1

Tabela III. Curvas de ruptura para gasolina no mesocarpo do coco

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C ₀)			
	C = 15 %, Q = 2,5cm ³ /s, H = 15 cm	C = 15%, Q = 12cm ³ /s, H = 150 cm	C = 15%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 6,6 cm	C = 15%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 23,6 cm
0	0	0	0	0
10	0	0	0,05	0
20	0	0,01	0,8	0
30	0	0,8	0,95	0
40	0	0,98	0,98	0
50	0	0,99	0,99	0,89
60	0	1	1	0,92
70	0,02	1	1	0,98
80	0,4	1	1	0,99
90	0,9	1	1	1
100	0,99	1	1	1
110	1	1	1	1
120	1	1	1	1
130	1	1	1	1
140	1	1	1	1
150	1	1	1	1
160	1	1	1	1
170	1	1	1	1
180	1	1	1	1
190	1	1	1	1
200	1	1	1	1

Tabela IV. Curvas de ruptura para gasolina no mesocarpo do coco

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C ₀)				
	C = 6,6%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 15 cm	C = 23,6%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 15 cm	C = 15%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 15 cm	C = 15%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 15 cm	C = 15%, Q = 7,5cm ³ /s, H = 15 cm
0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
20	0	0,2	0	0	0
30	0	0,89	0,52	0,53	0,52
40	0	0,98	0,95	0,94	0,94
50	0	0,99	0,98	0,99	0,99
60	0	1	0,99	1	1
70	0	1	1	1	1
80	0,02	1	1	1	1
90	0,04	1	1	1	1
100	0,5	1	1	1	1
110	0,9	1	1	1	1
120	0,98	1	1	1	1
130	1	1	1	1	1
140	1	1	1	1	1
150	1	1	1	1	1
160	1	1	1	1	1
170	1	1	1	1	1
180	1	1	1	1	1
190	1	1	1	1	1
200	1	1	1	1	1

Tabela V. Curvas de ruptura para gasolina no bagaço de cana

Tempo	Bagaço de cana (C/C_0)			
	$C = 10\%$, $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 10\text{ cm}$	$C = 10\%$, $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 20\text{ cm}$	$C = 10\%$, $Q = 4,4\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 10\text{ cm}$	$C = 10\%$, $Q = 4,4\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 20\text{ cm}$
0	0	0	0	0
10	0,5	0	0,06	0
20	0,85	0,4	0,4	0,02
30	0,9	0,78	0,7	0,2
40	0,98	0,95	0,9	0,5
50	0,99	0,99	0,98	0,85
60	1	1	1	0,9
70	1	1	1	0,98
80	1	1	1	1
90	1	1	1	1
100	1	1	1	1
110	1	1	1	1
120	1	1	1	1
130	1	1	1	1
140	1	1	1	1
150	1	1	1	1
160	1	1	1	1
170	1	1	1	1
180	1	1	1	1
190	1	1	1	1
200	1	1	1	1

Tabela VI. Curvas de ruptura para gasolina no bagaço de cana

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C_0)			
	$C = 20\%$, $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 10\text{ cm}$	$C = 20\%$, $Q = 10\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 20\text{ cm}$	$C = 20\%$, $Q = 4,4\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 10\text{ cm}$	$C = 20\%$, $Q = 4,4\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 20\text{ cm}$
0	0	0	0	0
10	0,4	0,32	0,2	0
20	0,89	0,9	0,8	0,4
30	0,95	0,98	0,95	0,9
40	0,99	1	0,98	0,98
50	1	1	1	1
60	1	1	1	1
70	1	1	1	1
80	1	1	1	1
90	1	1	1	1
100	1	1	1	1
110	1	1	1	1
120	1	1	1	1
130	1	1	1	1
140	1	1	1	1
150	1	1	1	1
160	1	1	1	1
170	1	1	1	1
180	1	1	1	1
190	1	1	1	1
200	1	1	1	1

Tabela VII. Curvas de ruptura para gasolina no bagaço de cana

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C_0)			
	$C = 15\%$, $Q = 2,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 15\text{cm}$	$C = 15\%$, $Q = 12\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 150\text{cm}$	$C = 15\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 6,6\text{cm}$	$C = 15\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 23,6\text{cm}$
0	0	0	0	0
10	0	0,15	0,58	0
20	0	0,89	0,92	0
30	0,2	0,99	0,98	0,4
40	0,68	1	0,99	0,9
50	0,94	1	1	0,95
60	1	1	1	0,99
70	1	1	1	1
80	1	1	1	1
90	1	1	1	1
100	1	1	1	1
110	1	1	1	1
120	1	1	1	1
130	1	1	1	1
140	1	1	1	1
150	1	1	1	1
160	1	1	1	1
170	1	1	1	1
180	1	1	1	1
190	1	1	1	1
200	1	1	1	1

Tabela VIII. Curvas de ruptura para gasolina no bagaço de cana

Tempo	Mesocarpo do coco (C/C_0)				
	$C = 6,6\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 15\text{cm}$	$C = 23,6\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 15\text{cm}$	$C = 15\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 15\text{cm}$	$C = 15\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 15\text{cm}$	$C = 15\%$, $Q = 7,5\text{cm}^3/\text{s}$, $H = 15\text{cm}$
0	0	0	0	0	0
10	0,008	0,6	0,29	0,32	0,3
20	0,06	0,98	0,81	0,8	0,82
30	0,3	0,99	0,95	0,94	0,95
40	0,7	1	0,97	0,97	0,98
50	0,89	1	0,99	0,99	0,99
60	0,9	1	1	1	1
70	0,98	1	1	1	1
80	1	1	1	1	1
90	1	1	1	1	1
100	1	1	1	1	1
110	1	1	1	1	1
120	1	1	1	1	1
130	1	1	1	1	1
140	1	1	1	1	1
150	1	1	1	1	1
160	1	1	1	1	1
170	1	1	1	1	1
180	1	1	1	1	1
190	1	1	1	1	1
200	1	1	1	1	1

ANEXO F
Otimização dos Resultados Experimentais
em Leito Fixo

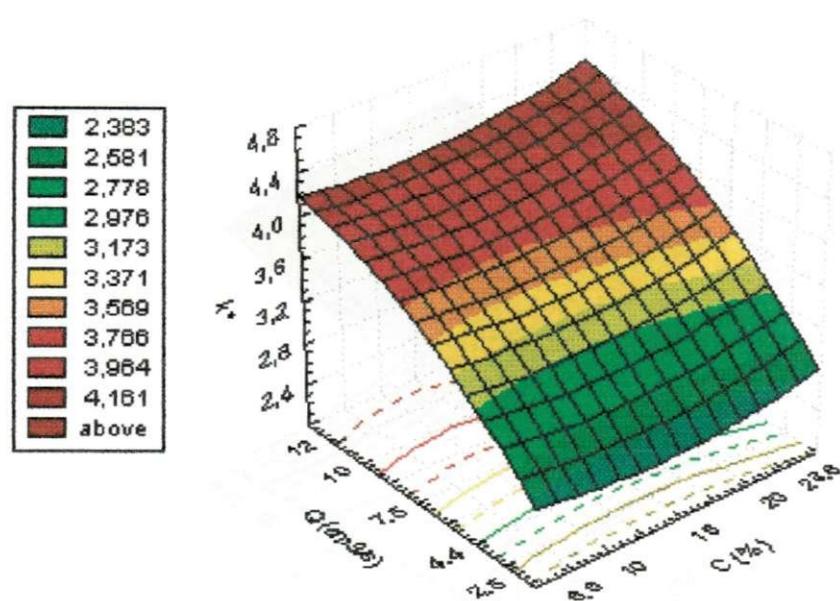


Figura 1. Influência da Concentração de entrada e da vazão de operação sobre os valores de k^* para o mesocarpo do coco.

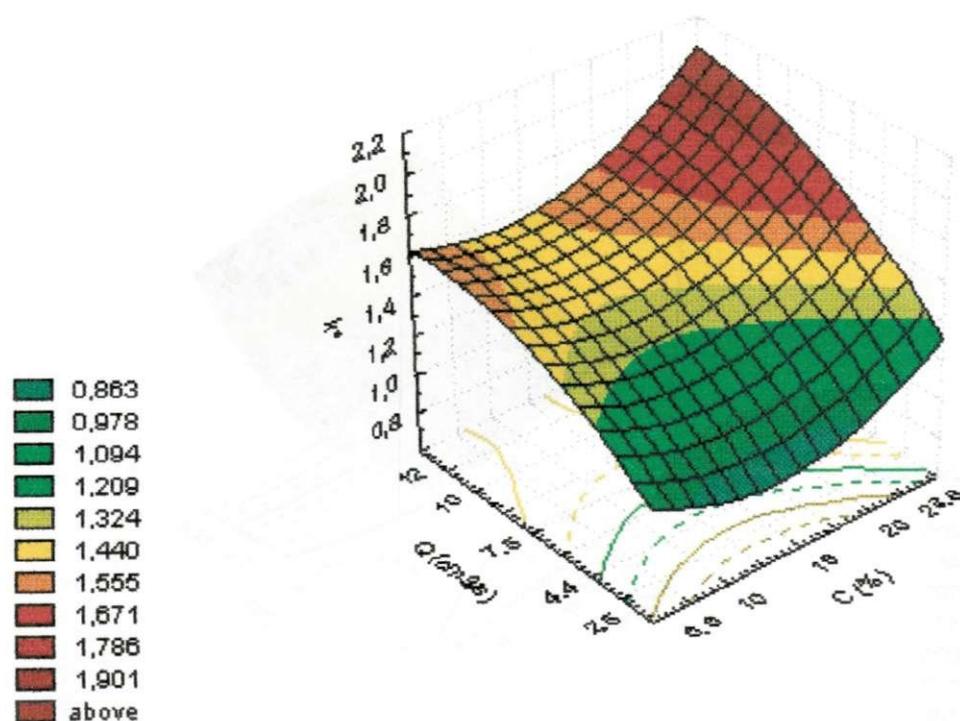


Figura 2. Influência da concentração de entrada e da vazão de operação sobre os valores de k^* para o bagaço de cana.

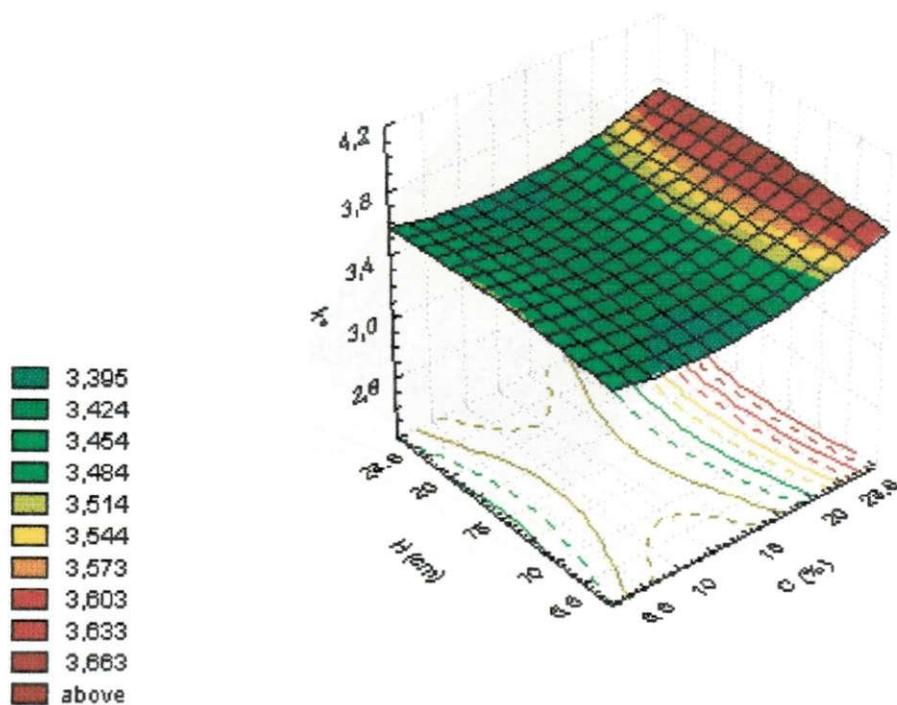


Figura 3. Influência da Concentração de entrada e da altura do leito fixo sobre os valores de k^* para o mesocarpo do coco

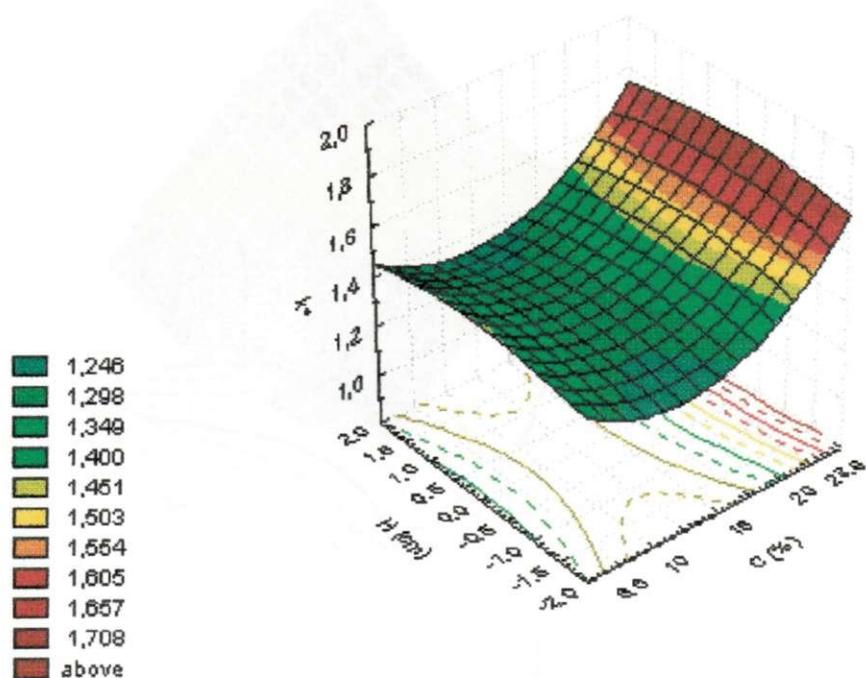


Figura 4. Influência da Concentração de entrada e da altura do leito fixo sobre os valores de k^* para o bagaço de cana.

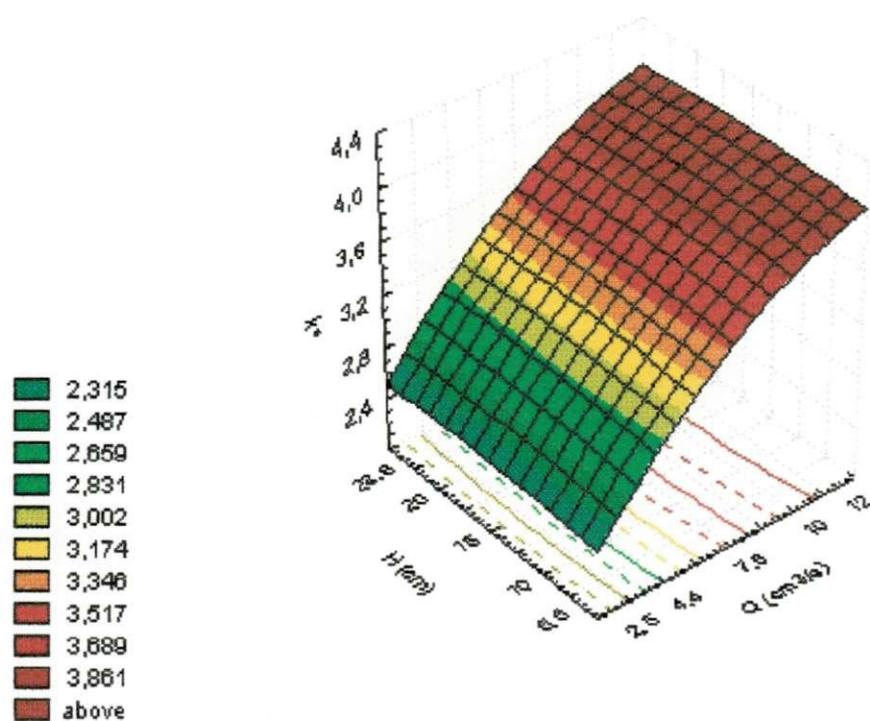


Figura 5. Influência da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre os valores de k^* para o mesocarpo do coco.

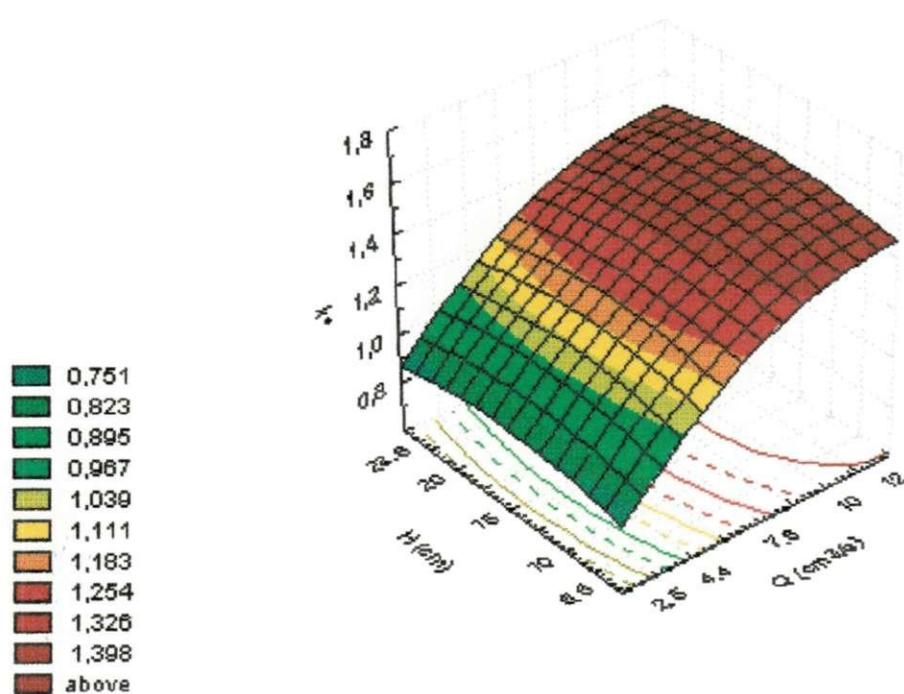


Figura 6. Influência da vazão de operação e da altura do leito fixo sobre os valores de k^* para o bagaço de cana.

ANEXO G

Experimentos em Leito Fixo com Hidrocarbonetos

Tabela I. Isotermas de adsorção do pentano nas biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana.

Mesocarpo do coco		Bagaço de cana	
Concentração (%)	q (mL/g)	Concentração (%)	q (mL/g)
0	0	0	0
3,4	4,42	5,4	3,4
7,2	5,6	9,8	4
11,4	6,5	14,4	4,6
15,8	7,2	19,2	4,9
20,4	7,7	24	5,1
25	8	29	5,4
30	8,5	34	5,5
35	8,7	39	5,7
40	9	44	6
45	9	49	6

Tabela II. Isotermas de adsorção do hexano nas biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana.

Mesocarpo do coco		Bagaço de cana	
Concentração (%)	q (mL/g)	Concentração (%)	q (mL/g)
0	0	0	0
5,5	4,5	6,2	3,7
9,3	5,7	10,4	4,5
13,4	6,6	15	4,9
17,7	7,3	19,6	5,3
22,2	7,8	24,6	5,5
26,8	8,2	29,2	5,7
31,5	8,5	34	5,9
36	9	39	6,1
41	9	44	6,1
46	9	49	6,1

Tabela III. Isotermas de adsorção do heptano nas biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana.

Mesocarpo do coco		Bagaço de cana	
Concentração (%)	q (mL/g)	Concentração (%)	q (mL/g)
0	0	0	0
5,4	4,6	6,6	5,7
9,2	5,8	11	6,2
13,4	6,6	15,4	6,5
17,7	7,3	20	6,7
22,2	7,8	24,6	6,8
26,8	8,2	29,4	7
31	9	34	7
36	9	39	7
41	9	44	7
46	9	49	7

Tabela IV. Isotermas de adsorção do octano nas biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana.

Mesocarpo coco		Bagaço de cana	
Concentração (%)	q (mL/g)	Concentração (%)	q (mL/g)
0	0	0	0
4,7	5,3	4,4	5,8
8,5	6,5	9	6,3
12,6	7,4	13,6	6,6
17	8	18,4	6,8
21,5	8,5	23,2	7
26,1	8,9	28,2	7
30,8	9,2	33	7,1
35	10	38	7,2
40	10	43	7,2
45	10	48	7,2

Tabela V Resultado do sistema multicomponente para obtenção das curvas de ruptura do pentano no mesocarpo do coco e no bagaço de cana.

Tempo (segundos)	C/C ₀ – Mesocarpo do coco	C/C ₀ – bagaço de cana
0	0	0
20	0	0
40	0,0067	0,0288
60	0,896	0,82
80	0,9992	0,998
100	1	1
110	1	1
120	1	1
140	1	1
160	1	1
180	1	1
200	1	1

Tabela VI. Resultado do sistema multicomponente para obtenção das curvas de ruptura do hexano no mesocarpo do coco e no bagaço de cana.

Tempo (segundos)	C/C ₀ – Mesocarpo do coco	C/C ₀ – bagaço de cana
0	0	0
20	0,0288	0
40	0,82	0,931
60	0,998	1
80	1,09	1,1
100	1	0,99
110	1	1
120	1	1
140	1	1
160	1	1
180	1	1
200	1	1

Tabela VII. Resultado do sistema multicomponente para obtenção das curvas de ruptura do heptano no mesocarpo do coco e no bagaço de cana.

Tempo (segundos)	C/C ₀ – Mesocarpo do coco	C/C ₀ – bagaço de cana
0	0	0
20	0,0082	0,864
40	0,998	1
60	0,99	1,09
80	1	1
100	1	1
110	1	1
120	1	1
140	1	1
160	1	1
180	1	1
200	1	1

Tabela VIII. Resultado do sistema multicomponente para obtenção das curvas de ruptura do octano no mesocarpo do coco e no bagaço de cana.

Tempo (segundos)	C/C ₀ – Mesocarpo do coco	C/C ₀ – bagaço de cana
0	0	0
20	0,0233	0,65
40	0,829	0,8
60	0,99	1
80	1	1
100	1	1
110	1	1
120	1	1
140	1	1
160	1	1
180	1	1
200	1	1

ANEXO H

Experimentos em Leito Fixo com Efluente de Campo de Petróleo

Tabela I. Resultado do sistema óleos e graxas para obtenção das curvas de ruptura para o mesocarpo do coco.

Tempo (segundos)	C/C ₀ – Mesocarpo do coco (100ppm)	C/C ₀ – Mesocarpo do coco (50ppm)
0	0	0
80	0	0
160	0	0
240	0,07	0
320	0,9	0
400	1	0,1
480	1	0,95

Tabela II. Resultado do sistema óleos e graxas para obtenção das curvas de ruptura para o bagaço de cana.

Tempo (segundos)	C/C ₀ – Bagaço de cana (100ppm)	C/C ₀ – Bagaço de cana (50ppm)
0	0	0
80	0	0
160	0	0
240	0,1	0
320	0,83	0,3
400	1	0,97
480	1	1

Tabela III. Resultado do sistema metais pesados para obtenção das curvas de ruptura no mesocarpo do coco.

Tempo (segundos)	Chumbo (100 ppm)	Chumbo (50 ppm)	Níquel (100 ppm)	Níquel (50 ppm)	Cádmio (100 ppm)	Cádmio (50 ppm)
0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0
160	0	0	0	0	0	0
240	0	0	0	0	0,75	0
320	0	0	0,1	0	0,98	0,78
400	0	0	0,32	0,62	1	1
480	0	0	0,51	0,7	1	1

Tabela IV. Resultado do sistema metais pesados para obtenção das curvas de ruptura no bagaço de cana.

Tempo (segundos)	Chumbo (100 ppm)	Chumbo (50 ppm)	Níquel (100 ppm)	Níquel (50 ppm)	Cádmio (100 ppm)	Cádmio (50 ppm)
0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0
160	0	0	0	0	0	0
240	0	0	0,42	0,85	0,83	0
320	0	0	0,85	0,97	0,98	0,71
400	0	0	0,92	1	1	0,9
480	0	0	0,95	1	1	0,95