



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

TESE DE DOUTORADO

PURIFICAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS
COM HIDROCARBONETOS POR ADSORÇÃO EM
LEITO FIXO DE BIOMASSA

VERA LÚCIA MEIRA DE MORAIS

CAMPINA GRANDE
NOVEMBRO DE 2005

**PURIFICAÇÃO DE EFLUENTES CONTAMINADOS COM
HIDROCARBONETOS POR ADSORÇÃO EM LEITO FIXO DE
BIOMASSA**

VERA LÚCIA MEIRA DE MORAIS

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: Desenvolvimento de Processos

Prof^a Dra. Odelsia Leonor S. de Alsina (UFPG)
Orientadora

Prof. Dr. César A. M. Abreu (UFPE)
Orientador

Campina Grande
Novembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M827p

2005 Morais, Vera Lúcia Meira de.

Purificação de efluentes contaminados com hidrocarbonetos por adsorção em leito fixo de biomassa / Vera Lúcia Meira de Morais — Campina Grande, 2005.

112f.: il..

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

Referências.

Orientadores : Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e César Augusto Morais de Abreu.

1. Adsorção. 2. Biomassa. 3. Hidrocarboneto I. Título.

CDU 531.743.54

Dedicatória

A Deus,

“Teu, Senhor, é o poder, a grandeza, a honra, a vitória e a majestade; porque teu é tudo quanto há nos céus e na terra; teu, Senhor, é o reino, e tu te exaltaste por chefe sobre todos. Riquezas e glória vêm de ti, tu dominas sobre tudo, na tua mão há força e poder; contigo está o engrandecer e a tudo dar força. Agora, pois, ó nosso Deus, graças te damos e louvamos o teu glorioso nome.

Aos meus pais, Manuel (“in memoriam”) e Hercília, por todo o amor, dedicação e compreensão ao longo de toda minha vida.

Ao meu amado esposo, Roberto por todo o apoio, dedicação, e incentivo. Por cada palavra de consolo e cada gesto de carinho, principalmente durante todo o tempo de elaboração deste trabalho.

A Gabriel, meu filho amado, pelo presente que ele é em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Senhor da minha vida, porque Ele tem cuidado de mim e tem feito com que todas as coisas cooperem para o meu bem. A Ele que me cercou de pessoas que se importam comigo e que querem me ver triunfar. A Ele a honra e a glória sempre.

A professora Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, porque quando muitos disseram “não adianta, não vai dar!”, ela me disse: “Vamos lá, vai ser difícil, mas você pode conseguir!”. Muito obrigada pela orientação e pelo incentivo!

Ao professor César Abreu, que me orientou na primeira fase deste trabalho, pelo seu apoio durante todo o tempo em que eu estive na UFPE.

Aos professores do departamento de química da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) por todo o incentivo.

Ao professor Nelson Medeiros da UFPE pela ajuda em toda parte experimental ali realizada.

Aos professores Flávio Luís Honorato pela orientação quanto ao planejamento experimental, Nagel Alves pela ajuda no tratamento computacional dos dados experimentais e Líbia pelo incentivo e apoio, além da amizade de todos.

Ao meu amigo Osvaldo, por ser prestativo ao extremo, não medindo esforços para me ajudar todas as vezes em que eu precisei.

A amiga Elba Gomes, que prontamente me cedeu o material para os experimentos e ainda colocou a minha disposição todas as informações para o bom funcionamento dos equipamentos necessários à coleta de dados, para que eu pudesse dar continuidade à pesquisa iniciada por ela.

A Wolia, colaboradora e amiga que sofreu comigo cada experimento perdido e se alegrou a cada sucesso. Colaboradora exemplar! Eu costumo dizer que ela durante os experimentos no laboratório, é como uma enfermeira do centro cirúrgico, sempre sabe qual o instrumento necessário a ser entregue ao médico.

A minha mãe, Hercília, por tudo que tem feito por mim.

Aos meus irmãos, familiares e aos meus cunhados, Valdete e Ronaldo, pela força e o encorajamento que me deram ao longo desta árdua jornada.

Ao meu marido Roberto, porque eu sei quantas vezes ele teve que cuidar sozinho de nosso filho Gabriel, ainda pequeno, para que eu pudesse estar desenvolvendo esta pesquisa. Quantas vezes, nas horas de desânimo ele me consolou e me incentivou para que eu não desistisse.

Ao meu filho Gabriel, presente supremo de Deus. Alguém que com um simples olhar transmite toda força de que eu preciso para seguir em frente.

As minhas eternas amigas Mérgia e Lígia que sempre estiveram ao meu lado, desde tanto tempo que nem sem quanto! Sempre me incentivando e ajudando em todos os momentos e em especial na fase final deste trabalho.

A minha amiga Laísse, funcionária da UFPE, por todas as informações a mim fornecidas e pelo apoio durante a primeira fase deste trabalho.

Aos funcionários da UFPE, Graça, Gilvan, D. Dora, Valéria e Manuel por serem tão prestativos durante todo o tempo em que eu estive ali.

A Tatiana, aluna de doutorado da UFPE pelo incentivo e ajuda.

Aos funcionários do laboratório de Eng. Química da UFCG, Sr. José Lopes, Sr. Nogueira e Sr. João, pela atenção e pronto atendimento, estando sempre dispostos a colaborar conosco.

Aos colegas de laboratório, Alfredina, por cada uma das vezes que prontamente me ajudou, Rucilana, Ana Regina, Renato, Shirley, Weruscka, Joelma e Sharline, por todos os momentos em que juntos aprendemos ou até mesmo apenas conversamos.

A empresa FELINTO LTDA, na pessoa do gerente industrial Wandemberg, por ter viabilizado as análises em cromatografia gasosa que para mim foram de grande importância.

A todos que, de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho durante esta árdua caminhada.

Certamente há um anexo com os nomes de todos aqueles que participaram comigo desta jornada, árdua, difícil, porém compensadora. Esse anexo está escrito em meu coração. Muito obrigada!

***“O que realmente importa, não é como
você começa algo – muito embora seja
importante saber começar – contudo,
o que importa é como você o termina”.***

RESUMO

Neste trabalho foram utilizadas as biomassas, bagaço de cana e mesocarpo de coco como adsorventes de hexano, heptano e iso-octano, hidrocarbonetos contaminantes, presentes em diversos efluentes. Inicialmente foi feita a caracterização das biomassas e em seguida, foram realizadas avaliações cinéticas e de equilíbrio para os hidrocarbonetos frente às biomassas especificadas, as quais se mostraram eficientes na retenção dos mesmos. Para as curvas cinéticas, foram realizados experimentos com razão volume de hidrocarboneto por grama de biomassa igual a 10, com concentração inicial igual a 23,1% mantido sob agitação constante durante um tempo prévio que variou de 5 a 60 minutos. As curvas cinéticas mostraram uma cinética rápida, na qual foi observada a influência da adsorção da água contida na dispersão pelas biomassas. As curvas cinéticas foram ajustadas por um modelo difusional apresentando um bom ajuste. As isothermas de adsorção foram obtidas a 25°C, utilizando várias combinações de concentrações dos hidrocarbonetos e variando-se a concentração inicial global de 5 a 50%. Todas as curvas mostraram um comportamento de isothermas de Langmuir favorável, sendo ajustadas pelo modelo de isoterma de Langmuir. Para os experimentos em leito fixo, foi feito um planejamento experimental 2^3 com dois experimentos no ponto central. Através do planejamento experimental pode-se observar que as concentrações dos hidrocarbonetos exercem influência no tempo de funcionamento do leito capaz de reter 100% (curva de ruptura), 80% e 70% dos hidrocarbonetos. Além do efeito individual, há também os efeitos causados pelas interações entre os hidrocarbonetos, os quais, segundo o modelo estatístico, são também significativos. Foram obtidas curvas de ruptura, através das quais, por cromatografia gasosa, foi possível calcular a quantidade adsorvida de cada um dos hidrocarbonetos ao longo do tempo de funcionamento do leito. Todas as análises confirmaram a indicação das biomassas, bagaço de cana e mesocarpo de coco como adsorventes para remoção de hidrocarbonetos.

ABSTRACT

In this work the biomasses, cane pulp and coconut mesocarp were used as hexane, heptane and isooctane adsorbents, polluting hydrocarbons, presents in several effluents. Initially it was made the characterization of the biomasses and soon after, kinetic evaluations were accomplished and of balance for the hydrocarbons front to the specified biomasses, which were shown efficient in the retention of the same ones. For the kinetic curves, experiments were accomplished with reason volume of hydrocarbon per gram of biomass equal to 10, with initial concentration equal to 23,1% maintained under constant agitation for a previous time that varied from 5 to 60 minutes. The kinetic curves showed a fast kinetics, in which the influence of the adsorption of the water was observed contained in the dispersion by the biomasses. The kinetic curves were adjusted by a model diffusional presenting a good adjustment. The isotherms of adsorption were obtained to 25 °C, using several combinations of concentrations of the hydrocarbons and being varied the global initial concentration from 5 to 50%. All the curves showed a behavior of favorable Langmuir isotherms, being adjusted for the model of Langmuir Isotherm. For the experiments in fixed bed, it was made an experimental planning 2^3 with two experiments in the central point. Through the experimental planning it can be observed that the concentrations of the hydrocarbons exercise influence in the time of operation of the bed capable to retain 100% (curves of rupture), 80% and 70% of the hydrocarbons. Besides the individual effect, there are the effects also caused by the interactions among the hydrocarbons, the ones which are also significant, according to the statistical model. They were obtained rupture curves, through the ones which, for gaseous chromatography, it was possible to calculate the amount adsorbed of each one of the hydrocarbons along the time of operation of the bed. All the analyses confirmed the indication of the biomasses, cane pulp and coconut mesocarp as adsorbents for hydrocarbons removal.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. Introdução.....	01
1.1 Objetivos.....	03
1.1.1 Objetivos Gerais.....	03
1.1.2 Objetivos Específicos.....	04

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Petróleo.....	04
2.2 Adsorção.....	10
2.2.1 Equilíbrio em Adsorção.....	11
2.2.2 Cinética de Adsorção.....	15
2.2.3 Processo de Adsorção em Leito Fixo.....	17
2.2.4 Modelagem Matemática.....	20
2.3 Adsorvente.....	23
2.3.1 Bagaço de Cana de Açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>).....	25
2.3.2 Mesocarpo de coco.....	27

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais.....	30
3.1.1 Biomassas.....	30
3.1.1.1 Bagaço de cana de açúcar.....	30
3.1.1.2 Mesocarpo de coco.....	31
3.1.1.3 Hidrocarbonetos.....	32
3.2 Equipamentos.....	33
3.2.1 Sistema de peneiras.....	33
3.2.2 Sistema para avaliações cinéticas.....	33
3.2.3 Sistema para avaliações de equilíbrio.....	34
3.2.3 Sistema de Leito Fixo.....	35
3.2.5 Capela de exaustão de gases.....	36
3.2.6 Cromatógrafo	36
3.2.7 Equipamentos auxiliares.....	36
3.3 Metodologia.....	36
3.3.1 Preparação das biomassas.....	37
3.3.2 Caracterização das Biomassas.....	37
3.3.2.1 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV).....	37
3.3.3 Avaliação dos Procedimentos experimentais.....	38
3.3.4 Sistema para avaliações cinéticas.....	39

3.3.5 Sistema para avaliações de equilíbrio.....	40
3.3.6 Modelagem das avaliações cinéticas	41
3.3.7 Modelagem das avaliações de equilíbrio.....	42
3.3.8 Planejamento experimental.....	42
3.3.9 Sistema de adsorção em leito fixo.....	43

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e caracterização das biomassas.....	45
4.1.2 Bagaço de cana-de-açúcar.....	45
4.1.2.1 Características Físicas.....	45
4.1.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	45
4.1.2.3 Difração de Raios X.....	48
4.1.3 Mesocarpo de coco.....	47
4.1.3.1 Características Físicas.....	48
4.1.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
4.1.3.3 Difração de Raios X.....	50
4.2 Avaliações cinéticas.....	51
4.3 Avaliações de equilíbrio.....	62
4.4 Avaliação da coluna em leito fixo.....	69
4.4.1 Resultados do planejamento experimental.....	71
4.4.2 Curvas de ruptura.....	77
4.5 – Avaliação dos efeitos predominantes na dinâmica de adsorção em leito fixo.....	91

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões.....	94
5.2 Sugestões.....	96

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. Referências Bibliográficas.....	97
------------------------------------	----

ANEXO	104
--------------	-----

Simbologia

A, A₁ e A₂	Área sobre a curva de ruptura
b	Constante de Langmuir
c, C	Concentração de soluto no fluido
c₀, C₀	Concentração inicial do soluto na dispersão
C_i, c₁	Concentração inicial dos componentes i e j.
D_{AB}	Coefficiente de difusão molecular no filme líquido
D_c	Difusividade do cristalito
D_L	Coefficiente de dispersão axial
D_p	Diâmetro da partícula
k	Constante da equação de Freundlich
k	Coefficiente efetivo de transferência de massa
k'	Coefficiente global de transferência de massa
k_f	Coefficiente efetivo de transferência de massa
L	Comprimento do leito
n	Parâmetro da equação de Freundlich
q	Capacidade de adsorção
q₀	Concentração do soluto na fase sólida (g/100g)
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 i e j na fase sólida por unidade de massa de sólido (g/100g)
q_s	Capacidade máxima de adsorção
r_c	Raio do cristalito
Re	Número de Reynolds
R_p	Raio da partícula
Sc	Número de Schmidt
t	Tempo
v	Velocidade do fluido
z	Altura do leito adsorvente

Letras Gregas

α	Razão entre os volumes da solução e esfera
β	Fator de separação
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade da partícula
λ_n	Raízes características diferentes de zero
Λ	Fração de soluto adsorvido no equilíbrio

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	05
Tabela 2 – Frações típicas do petróleo	05
Tabela 03 – Composição média do bagaço de cana.....	26
Tabela 4 – Características dos hidrocarbonetos utilizados.....	32
Tabela 5 – Concentração de efluente sintético.....	33
Tabela 6 – Volumes inicial e final para água e hidrocarbonetos na dispersão água/hidrocarbonetos submetida a agitação durante 60 minutos.....	38
Tabela 7 – Concentração de hidrocarbonetos na saída da coluna para diversas rotações do agitador e diversos tempos de agitação. Concentração de hidrocarbonetos no reservatório de líquidos igual a 15%.....	39
Tabela 8 – Características físicas e químicas do bagaço de cana “in natura”.....	45
Tabela 9 – Características físicas e químicas do mesocarpo de coco “in natura”.....	47

Tabela 10 – Coeficientes obtidos a partir do Modelo Difusional usado para ajustar as curvas cinéticas.....	59
Tabela 11 Valores dos parâmetros de equilíbrio por ajuste à equação de Langmuir.....	63
Tabela 12 – Parâmetros de Langmuir obtidos pela Equação 3.....	68
Tabela 13 – Matriz do planejamento experimental fatorial do tipo 2^3	70
Tabela 14 – Valores decodificados (reais), da matriz experimental para planejamento fatorial 2^3	70
Tabela 15 – Análise da variância (ANOVA) para o mesocarpo de coco com 95% de confiança.....	72
Tabela 16 – Modelos matemáticos codificados.....	72
Tabela 17 – Resultados do cálculo do efeito da dispersão axial, do filme externo e da difusão na partícula para adsorção dos hidrocarbonetos estudados em bagaço de cana.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluidos no reservatório e na superfície.....	6
Figura 2 - Classificação das isotermas (RUTHVEN, 1984).	11
Figura 3 – Diagrama esquemático de pellet adsorvente (representação ideal, cristalitos esféricos uniformes), mostrando os três tipos principais de resistência à transferência de massa. (RUTHVEN, 1984).....	15
Figura 4 - Dinâmica de adsorção em leito fixo: curva de ruptura.....	17
Figura 5 – Curva de ruptura para um sistema multicomponente.....	19
FIGURA 6 - Elemento diferencial numa coluna de leito fixo.	20
FIGURA 7 - Isotermas favorável, linear e não-favorável.....	21
FIGURA 8 - Bagaço de cana-de-açúcar.....	31
FIGURA 9 – Mesocarpo de coco.....	31

Figura 10 – Esquema do equipamento para avaliações cinéticas.....	34
Figura 11 – Esquema do equipamento usado para as avaliações de equilíbrio. (a) vista lateral , (b) vista frontal do dispositivo circular.....	34
Figura 12 – Equipamento para experimentos em leito fixo.....	35
Figura 13 – Esquema da metodologia geral utilizada.....	37
Figura 14 – Micrografias do bagaço de cana “in natura” (a) aumento 500X (b) aumento 2000X.....	46
Figura 15 - Micrografias do bagaço de cana após 60 minutos de contato com heptano puro. (c) aumento 500X (d) aumento 2000X.....	46
Figura 16 - Micrografias do bagaço de cana após 60 minutos de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração 23,08 (%). (a) aumento 500 X (b) aumento 2000X.....	47
Figura 17 – Comparação entre o DRX do bagaço de cana “in natura e após contato por 60min com a dispersão água/hidrocarbonetos	48

- Figura 18** – Micrografias do mesocarpo de coco “in natura” (a aumento 500X (b) aumento 2000X..... 49
- Figura 19** - Micrografias do mesocarpo de coco após 60 minutos de contato com heptano puro. (a) aumento 500X (b) aumento 2000X..... 49
- Figura 20** - Micrografias do mesocarpo de coco 60 minutos de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração 23,08 (%). (a) aumento 500X (b) aumento 2000X..... 50
- Figura 21** – Comparação entre o DRX do mesocarpo de coco “in natura e após contato por 60.min com a dispersão água/hidrocarbonetos..... 51
- Figura 22** - Efeito do tempo de contato de hexano em bagaço de cana sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$ 52
- Figura 23** - Efeito do tempo de contato de heptano em bagaço de cana sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$ 52
- Figura 24** - Efeito do tempo de contato de iso-octano em bagaço de cana sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$ 53

Figura 25 - Efeito do tempo de contato de heptano em mesocarpo de coco sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$	53
Figura 26 - Efeito do tempo de contato de iso-octano em mesocarpo de coco sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$	54
Figura 27 - Efeito do tempo de contato do heptano puro em bagaço de cana sobre o volume final de heptano na fase líquida.....	55
Figura 28 – Cinética de adsorção de hexano em bagaço de cana, $R_{HCB} = 10$	56
Figura 29 – Cinética de adsorção de heptano em bagaço de cana, $R_{HCB} = 10$	56
Figura 30 – Cinética de adsorção de Iso-octano em bagaço de cana, $R_{HCB} = 10$	57
Figura 31 – Cinética de adsorção de heptano em mesocarpo de coco, $R_{HCB} = 10$	57
Figura 32 – Cinética de adsorção de iso octano em mesocarpo de coco, $R_{HCB} = 10$	58

Figura 33 – Cinética de adsorção de hexano e água em bagaço de cana, $R_{HCB}=10$	60
Figura 34 – Cinética de adsorção de heptano e água em bagaço de cana, $R_{HCB}=10$	60
Figura 35 – Cinética de adsorção de Iso-octano e água em bagaço de cana, $R_{HCB}=10$	61
Figura 36 – Cinética de adsorção de heptano puro e água pura em bagaço de cana.....	62
Figura 37 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção igual dos hidrocarbonetos (1:1:1) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.....	63
Figura 38 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do hexano e uma parte de heptano e outra do iso-octano. (2:1:1) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.....	64

- Figura 39** – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do heptano e uma parte de hexano e outra do iso-octano. (1:2:1) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%..... 64
- Figura 40** – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do iso-octano e uma parte de hexano e outra do heptano (1:1:2) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%..... 65
- Figura 41** – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção igual dos hidrocarbonetos (1:1:1) em mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%..... 65
- Figura 42** – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do hexano e uma parte de heptano e outra do iso-octano. (2:1:1) em mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.... 66
- Figura 43** – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do heptano e uma parte de hexano e outra do iso-octano. (1:2:1) em mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.... 66

- Figura 44** – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do iso-octano e uma parte de hexano e outra do heptano (1:1:2) mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variou de 5 a 50%..... 67
- Figura 45** - Curvas de ruptura para adsorção da mistura de hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 15%, sendo 5% de Hexano, 5% de Heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 71
- Figura 46** – Efeitos médios da concentração de hexano, heptano e iso-octano e da interação entre eles, no tempo máximo de operação do leito para que se tenha até 80% de retenção dos hidrocarbonetos..... 73
- Figura 47** – Efeitos médios da concentração de hexano, heptano e iso-octano e da interação entre eles, no tempo máximo de operação do leito para que se tenha até 70% de retenção dos hidrocarbonetos..... 73
- Figura 48** – Efeitos médios da concentração de hexano, heptano e iso-octano e da interação entre eles sobre tempo de ruptura do leito..... 74

- Figura 49** – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para o tempo de operação do leito, capaz de reter até 80% dos hidrocarbonetos..... 75
- Figura 50** – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para o tempo de operação do leito, capaz de reter até 70% dos hidrocarbonetos..... 75
- Figura 51** – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para o tempo de ruptura do leito..... 76
- Figura 52**– Influência das concentrações de hexano, heptano e issoctano no tempo de operação do leito para que sejam retidos até 80% dos hidrocarbonetos em estudo..... 76
- Figura 53** – Influência das concentrações de hexano, heptano e issoctano no tempo de operação do leito para que sejam retidos até 70% dos hidrocarbonetos em estudo..... 77
- Figura 54** - Influência das concentrações de hexano, heptano e issoctano no tempo de ruptura do leito..... 77

- Figura 55** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 15%, sendo 5% de Hexano, 5% de Heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 78
- Figura 56** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 12%, sendo 8% de Hexano, 2% de Heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 79
- Figura 57** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 12%, sendo 2% de Hexano, 8% de Heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 79
- Figura 58** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 12%, sendo 2% de Hexano, 2% de Heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 80

- Figura 59** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 18%, sendo 8% de Hexano, 8% de Heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 80
- Figura 60** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 18%, sendo 8% de hexano, 2% de Heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 81
- Figura 61** - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 18%, sendo 2% de Hexano, 8% de Heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$ 81
- Figura 63** - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6 \text{ cm}$ 83
- Figura 64** - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6 \text{ cm}$ 83

- Figura 65** - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H=23,6$ cm..... 84
- Figura 66** - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 84
- Figura 67** - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 85
- Figura 68** - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 85
- Figura 69** - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 86

- Figura 70** - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 86
- Figura 71** - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com contcenração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 87
- Figura 72** - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 87
- Figura 73** - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 88
- Figura 74** - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 88

- Figura 75** - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 89
- Figura 76** - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 89
- Figura 77** - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 90
- Figura 78** - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm..... 90

1 - INTRODUÇÃO

Desde os tempos Bíblicos até hoje, o petróleo tem feito parte da vida das pessoas. No princípio, para calefação de navios, em seguida como fonte de energia e hoje, vai além da produção de combustíveis, passando a ser usado no dia a dia do mundo moderno, na forma de seus derivados, como plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, e produtos farmacêuticos. Porém, esse bem tão precioso chamado petróleo, não trás apenas benefícios, infelizmente, o preço para utilização dessa tão útil descoberta, às vezes é alto demais, pois desde a descoberta do poço até a utilização do produto final do petróleo, se é que existe produto final, visto que cada produto do petróleo gera subprodutos, não existindo um “produto final” nessa cadeia de transformações, que só nos faz confirmar a teoria de Lavoisier “Na natureza nada se perde, nada se cria, tudo se transforma”, pena que nem sempre se transforma em algo benéfico para todos. Mas, isto não quer dizer que não devemos utilizá-lo, mas sim que os efeitos prejudiciais ao homem e ao meio ambiente como um todo, devem ser minimizados ao ponto de que as vantagens desse “ouro negro” continuem sobrepujando os possíveis problemas ambientais por ele causados.

Para evitar a poluição ambiental, as empresas responsáveis pela produção e refino do petróleo, não têm medido esforços quanto ao desenvolvimento de sistemas de purificação de efluentes, bem como apoiado diversas pesquisas científicas inovadoras que podem vir a ser de grande relevância na defesa de um ambiente puro e saudável, apesar do progresso e suas inovações.

Dentre essas pesquisas, o processo de separação por adsorção apresenta alto índice de seletividade geométrica ou de forma, como também seletividade energética ou eletrostática, sendo portanto, uma alternativa viável para a separação da mistura óleo/água gerada pelos efluentes do petróleo.

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de novos materiais adsorventes conduziu ao desenvolvimento da adsorção como processo

de separação (RUTHVEN, 1984). É um importante processo de purificação e separação nas áreas petrolíferas, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. Uma opção válida para a remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos, bem como para a recuperação de componentes de alto valor agregado diluídos em correntes industriais (SCHEER et al., 2002).

O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessário a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente (MOREIRA et al., 2000). O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996)

Há, sem dúvida, uma busca incessante por novos materiais que possam ser usados como adsorventes, que tenham baixo custo operacional e que dêem resultados satisfatórios. No Laboratório de Transmissão de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química da UFCG vêm sendo desenvolvidos estudos com sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana, materiais abundantes na Região Nordeste do Brasil. As biomassas em estudo têm fornecido resultados promissores como material adsorvente para contaminantes orgânicos (SANTOS et al., 2003, 2004a, 2004b e SANTOS, 2005).

Por ser inédito, o sistema utilizado por SANTOS (2005), abriu um leque enorme de possibilidades de estudo desses materiais na purificação de efluentes contaminados por compostos orgânicos. É firmado nessa possibilidade de ampliação do conhecimento da capacidade adsorvente das biomassas estudadas que esse trabalho está fundamentado. Devido ao excelente funcionamento do sistema utilizado, e ao fato de que o Laboratório de Transmissão de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química da UFCG possuir todos os recursos para o bom andamento da pesquisa, justifica-se perfeitamente a continuação dessa linha de pesquisa.

1.1 - Objetivos

1.1.1 - Objetivo Geral

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo principal o estudo de biomassas (bagaço de cana e mesocarpo de coco), na sua forma natural seca, como adsorventes em uma coluna de leito fixo para purificação de efluentes contaminados por hidrocarbonetos, visando a obtenção de um efluente suficientemente puro com baixo custo operacional.

1.1.2 - Objetivos Específicos

- ✓ Estudar a cinética de adsorção multicomponente dos hidrocarbonetos: hexano, heptano e iso-octano, nas biomassas selecionadas.
- ✓ Estudar as isotermas de adsorção multicomponente para o sistema hidrocarbonetos e biomassa.
- ✓ Estudar o desempenho de uma coluna de leito fixo com recheio de biomassa na adsorção multicomponente de efluentes sintéticos contendo hexano, heptano e iso-octano.
- ✓ Modelar as avaliações e quantificação dos parâmetros de Langmuir multicomponente.
- ✓ Modelar o processo em leito fixo com simulação das curvas de ruptura.

O estudo desses parâmetros possibilitará observar o efeito da variação da concentração, individual e total, dos componentes do efluente, no desempenho de uma coluna de leito fixo, usando biomassa como adsorvente.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Por ser o petróleo formado por uma mistura de hidrocarbonetos, e os seus efluentes diretos, ou de seus derivados, apresentarem esse tipo de compostos, a revisão bibliográfica aqui apresentada enfoca o petróleo como base para o estudo desse tipo de contaminante orgânico.

2.1 - O Petróleo

O Petróleo é um líquido escuro, viscoso, mais leve que a água, extraído do subsolo, originário da decomposição orgânica animal e vegetal depositada em grandes quantidades no fundo dos mares e lagos há milhões de anos. É composto de uma mistura de milhares de hidrocarbonetos e uma pequena quantidade de impurezas como enxofre, nitrogênio e metais. A composição do petróleo varia de reservatório para reservatório, no entanto, todos os reservatórios apresentam análises elementares semelhantes às demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

ELEMENTO	% EM PESO
Hidrogênio	11 - 14
Carbono	83 - 87
Enxofre	0,06 - 8,00
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,1 - 2,0
Metais	Até 0,3

Fonte: THOMAS (2001)

Por apresentar, em sua composição, centenas de compostos químicos, é praticamente impossível separar o petróleo em componentes puros ou misturas de composição conhecida. Por isso é, normalmente, separado em frações de acordo com a faixa de pontos de ebulição dos compostos. A maior parte das frações de petróleo está entre compostos com quantidades de carbono entre 1 e 9, ou seja, os chamados hidrocarbonetos leves. (MANGO, 1996). Na Tabela 2, podem ser vistas as frações típicas do petróleo.

Tabela 2 – Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada
Gás residual	Até 40	C ₁ – C ₂
Gás liquefeito de petróleo		C ₃ - C ₄
GLP		
Gasolina	40 - 175	C ₅ – C ₈
Querosene	175 - 235	C ₁₁ – C ₁₂
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ – C ₁₇
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ – C ₁₅
Lubrificantes	400 - 5110	C ₂₆ – C ₃₈
Resíduo	Acima de 510	C ₁₈ +

Fonte: THOMAS (2001)

Mesmo apresentando diferentes características, Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos em diferentes quantidades. E, é em função dessas diferenças de composição e das condições de temperatura e pressão que os reservatórios de petróleo podem ser divididos em: reservatórios de líquidos (ou reservatórios de óleo), reservatórios de gás e reservatórios que possuem as duas fases em equilíbrio. Um reservatório típico apresenta vazões de produção de óleo, gás e água, as quais são expressas nas condições de temperatura e pressão a que a mistura é submetida nos equipamentos de separação na superfície.

A Figura 1 mostra esquematicamente os fluidos existentes em um reservatório e o resultado obtido quando são levados à superfície.

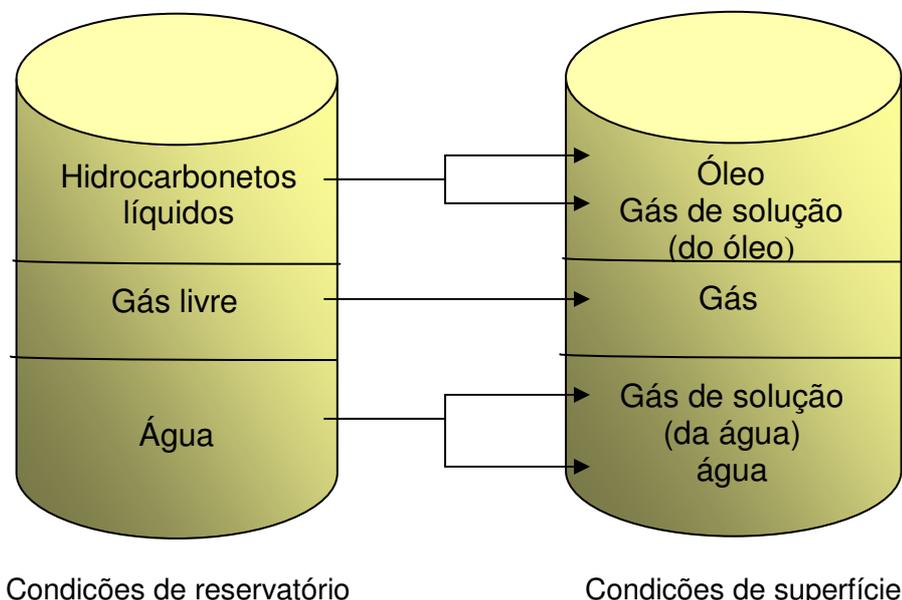


Figura 1 - Fluidos no reservatório e na superfície

Fonte: THOMAS (2001)

Um campo de petróleo, geralmente, produz simultaneamente gás, óleo e água, além de impurezas. Porém, economicamente, apenas os hidrocarbonetos são importantes, daí a necessidade de que os campos sejam equipados de forma que possa ocorrer ali a separação do óleo, do gás e da água com as impurezas em suspensão; como também o tratamento e ou condicionamento dos hidrocarbonetos para serem transferidos às refinarias onde o processamento propriamente dito, ocorrerá e ainda, o tratamento da água para posterior reinjeção ou descarte.

A quantidade de água produzida conjuntamente com os hidrocarbonetos, varia de acordo com as características do reservatório, idade dos poços (quanto mais velho o poço, maior a quantidade de água com mobilidade superior a do óleo) e dos métodos de recuperação utilizados. A presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino, pois, a água, obviamente não é pura. Pode conter sais; microorganismos

(bactérias, fungos, algas); gases dissolvidos; material sólido, vindo das rochas (sílica, argila), de processos corrosivos (óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro) e de incrustações (carbonato de cálcio e sulfetos de bário, cálcio e estrôncio). Podendo resultar em sérios problemas operacionais com conseqüências graves para o homem e para o meio ambiente (TRIGGIA, et al., 2001).

O processamento do petróleo gera resíduos cujas concentrações sofrem muitas variações incluindo amônia, sulfetos, fenóis e hidrocarbonetos, dependendo do tipo de petróleo. A composição do efluente não pode ser generalizada pois depende da refinaria e de quantas unidades estão operando em dado momento, o que dificulta a predição dos efeitos no ambiente. (WAKE, 2005).

O descarte da água separada do petróleo deve ser feito obedecendo todo um controle de poluentes, pois, a quantidade de água gerada na produção de petróleo é demasiadamente grande. Sendo assim, mesmo que os poluentes estejam em pequenas concentrações, quando relacionados ao grande volume de água lançado pelos efluentes, esses poluentes poderão afetar grandemente o meio ambiente.

Um pequeno acidente pode causar sérios danos a um ambiente de grande sensibilidade. Além disso, o tipo de produto do petróleo pode afetar a gravidade do dano ecológico. As mais importantes considerações devem ser feitas quanto ao grau de toxicidade e a persistência ambiental dos materiais derramados. A toxicidade dos hidrocarbonetos é bem conhecida e bem estudada, com uma grande quantidade de dados de bioensaios de laboratório e de campo. Muitos bioensaios têm sido feitos para avaliar a provável toxicidade de espécies de hidrocarbonetos. Uma importante observação é que a toxicidade de hidrocarbonetos é fortemente relacionada à sua estrutura química e sua hidrofobicidade. Ou seja, os hidrocarbonetos que são mais solúveis em água são menos tóxicos (CEITA, 2000).

Para evitar a poluição ambiental, as refinarias têm desenvolvido sistemas de tratamento para todos os efluentes, chaminés, filtros e outros dispositivos evitam a emissão de gases, vapores e poeiras para a atmosfera; unidades de recuperação retiram o enxofre dos gases, cuja queima produziria dióxido de enxofre, um dos principais poluentes dos centros urbanos. Os despejos líquidos

são tratados por meio de processos físicos (separação por gravimetria, flotação, adsorção, micro e nano filtração e extração), químicos (neutralização, precipitação, oxidação e combustão) e biológicos. (APOSTILAS DA PETROBRÁS, 2000; RIBEIRO et al., 2000).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos procurando soluções para a poluição produzida a partir do petróleo e de outros efluentes industriais. KHAN et al., (2004), estudaram diversas biomassas como adsorventes para remoção de óleos poluentes gerados em um posto de gasolina. Em seu trabalho, usaram como adsorventes: fibra de poliéster, fibra de Kapok, fibra de cattail, salvínia sp, lascas de madeira, casca de arroz, casca de coco e bagaço. Todos os adsorventes foram testados, tanto para a adsorção quanto para a dessorção, com exceção do bagaço e da casca de coco, por apresentarem desempenho inferior aos outros quanto à adsorção. Os autores chegaram a conclusão de que, os adsorventes estudados conseguiram adsorver até 70% da massa de óleo do efluente, com exceção do bagaço e da casca de coco, as quais adsorveram apenas 32 e 20% respectivamente. DUARTE et al., (2004) estudaram o tratamento de efluentes de petróleo por elétron irradiação; AHMAD et al., (2005), usaram adsorventes naturais para remoção de óleos e sólidos suspensos usando como adsorventes: a quitosana, fibra obtida a partir do camarão, a bentonita e o carvão ativado. A quitosana comparada com os outros dois adsorventes, apresentou uma melhor remoção de óleo e ainda minimizou consideravelmente os valores dos sólidos suspensos. WAKE, (2005), estudou o impacto ecológico de óleos de refinarias no ambiente aquático, ressaltando que a maior dificuldade em distinguir o efeito dos efluentes no meio ambiente é a diversidade da composição do efluente. Salienta ainda que, nos últimos anos, a descarga proveniente das refinarias, têm reduzido a quantidade e a toxicidade dos efluentes, permitindo que muitos ambientes impactados em estuários e costas, tenham uma recuperação substancial; AUFLEM et al., (2001), pesquisaram a influência da pressão e solubilização na separação da dispersão de água e óleo cru ; LINGBO et al., (2005), fizeram a caracterização de efluentes de refinarias contendo derivados de substâncias húmicas, usando vários métodos espectroscópicos; SCHOLZ & FUCHS, (2000), examinaram a possibilidade de aplicação de um bioreator de

membrana no tratamento de águas residuárias contaminadas por óleo. Concluíram que o bioreator de membrana apresentou-se muito eficiente na remoção dos poluentes analisados (óleo combustível, óleo lubrificante e surfactantes), possibilitando ainda a reciclagem do efluente para reuso no processo industrial. RIBEIRO et al., (2000), apresentaram estudos de sorção de petróleo e azul de metileno pela biomassa seca do macrófito *Salvinia* sp. (RS), incluindo a caracterização física, química e físico-química daquele sorvente. O processo de sorção foi estudado através das isotermas de equilíbrio, da cinética do processo e das curvas de saturação (“breakthrough”). Concluíram que a biomassa *Salvinia* sp apresentou boa capacidade de sorção do corante, como também excelente capacidade de sorção de óleos emulsificados em comparação com adsorventes comerciais. SANTOS (2005), estudou a utilização de diversas biomassas (sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana) como adsorventes para remoção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração de petróleo, concluindo que o bagaço de cana e o mesocarpo de coco apresentaram melhor desempenho do que o sabugo de milho e a serragem, que apresentaram resultados favoráveis que justificam sua utilização como sorventes na remoção de contaminantes presentes nos efluentes provenientes dos processos de extração e produção de petróleo. SILVA et al., (2002), estudaram o equilíbrio e a cinética de adsorção dos produtos de um óleo isolante de transformador, utilizando argila como adsorvente, concluindo que a argila analisada, de nome comercial, Filtrol 24, da Engelhard, apresentou bom desempenho adsorativo, as curvas de equilíbrio foram razoavelmente ajustada pelo modelo de Freundlich e os modelos de difusão, tanto o de volume finito quanto infinito, ajustaram bem as curvas experimentais cinéticas. OLIVEIRA et al., (2004), avaliaram a cinética de adsorção de corante têxtil sobre bagaço de cana “*in natura*” e carvão ativado, aplicando o modelo de equilíbrio de Langmuir para o sistema corante-adsorvente, obtendo valores de capacidade máxima de adsorção bem próximas para ambos os adsorventes (1,098mg/g para o bagaço de cana e 1,176mg/g para o carvão ativado). Propuseram também, um modelo cinético baseado na solução numérica pelo método de integração do tipo Range-Kutta de 4ª ordem, seguindo o método de otimização entre os valores calculados e

experimentais das concentrações dos componentes, obtendo um ótimo ajuste do modelo aos dados experimentais, tanto para o bagaço de cana quanto para o carvão ativado.

2.2 - Adsorção

Em termos gerais, pode-se definir adsorção como sendo a fixação de moléculas (adsorbato) de um fluido, líquido ou gás, na superfície de um sólido (adsorvente). A atração e fixação do adsorbato à superfície do adsorvente se dá através de forças físicas, adsorção física ou de interações químicas, adsorção química.

Na adsorção física ou fisissorção, as forças de atração são fracas pois provêm de ligações secundárias (intermoleculares), tais como forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, não havendo transferência de elétrons entre as fases. Na quimissorção, ocorrem interações mais energéticas, podendo haver troca de elétrons entre as fases.

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de novos materiais adsorventes (zeólitas sintéticas) conduziu ao desenvolvimento da adsorção como processo de separação (RUTHVEN, 1988).

A adsorção é um importante processo de purificação e separação nas áreas petrolífera, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. Uma opção válida para a remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos, bem como para a recuperação de componentes de alto valor agregado, diluídos em correntes industriais (SCHEER et al., 2002).

O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessário a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente, (MOREIRA et al., 2000). O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996).

2.2.1 - Equilíbrio em Adsorção

A relação entre a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de sólidos e sua concentração na fase fluida em equilíbrio, à temperatura constante é dada por uma isoterma de adsorção.

As informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio.

Tipos de Isotermas

As isotermas de equilíbrio podem ser classificadas em cinco tipos, conforme a Figura 2.

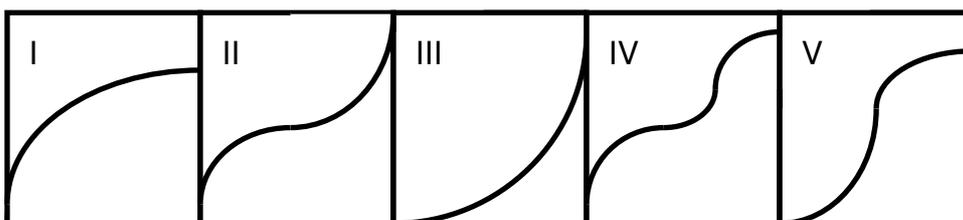


Figura 2 - Classificação das isotermas (RUTHVEN, 1984).

- Isotermas do tipo I - São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (exemplo, carvões ativos). A quantidade adsorvida tende a um limite $d_p < 20 \text{ \AA}$
- Isotermas dos tipos II e III - A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.
- Isotermas dos tipos IV e V - São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

Há diversos modelos através dos quais as isotermas de adsorção podem ser geradas. Dentre eles podem ser citados:

Lei de Henry

Esse modelo toma como linear a relação de equilíbrio entre o teor de adsorbato na fase adsorvida e aquele na fase líquida. O tipo de adsorção é física, considerando a superfície homogênea com concentrações suficientemente baixas, obtendo uma isoterma de equilíbrio aproximadamente linear

$$q = K.c \quad (1)$$

q = concentração da fase adsorvida (g do soluto/100g de sorvente)

K = constante de Henry

c = concentração do adsorbato na fase fluida

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

Isoterma de Freundlich - Equação empírica, sem nenhum embasamento teórico. Sua utilização está limitada a uma estreita faixa de concentrações e não segue a lei de Henry para baixas concentrações. É o modelo mais usado para adsorção de um único componente.

$$q = A.c^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

A = constante empírica

n = constante empírica

A e n são constantes características da equação de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente. (NG et al., 2002). Os valores de A e n podem ser encontrados plotando-se um gráfico de $\log q$ em função de $\log c$, sendo A o coeficiente linear da reta e n o coeficiente angular.

Isoterma de Langmuir

Pode ser considerado como o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente. Esse modelo considera que há um número fixo de sítios no sólido; todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção; cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada); as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si e que no equilíbrio a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1+bc} \quad (3)$$

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

Isoterma de Langmuir para misturas multicomponentes - O modelo de Langmuir pode ser estendido para sistemas binários e multicomponentes.

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1c_1}{1+b_1c_1+b_2c_2+\dots} \quad (4)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2c_2}{1+b_1c_1+b_2c_2+\dots} \quad (5)$$

Isoterma de Langmuir-Freundlich

Por causa da limitação do modelo de Langmuir em prever com sucesso o equilíbrio de misturas, muitos autores modificaram a equação, e introduziram a forma de Freundlich.

Para componentes puros:

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1 p_1^{n_1}} \quad (6)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_2 p_2^{n_2}} \quad (7)$$

Para mistura binária, temos:

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2}} \quad (8)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2}} \quad (9)$$

Apesar de não ser termodinamicamente consistente, essa expressão tem sido vista como uma boa correlação empírica para dados de equilíbrio binário e largamente usada para projetos com peneiras moleculares. De qualquer forma, por causa da falta de fundamentação teórica, é uma aproximação a ser considerada com cautela.

2.2.2 - Cinética de Adsorção

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

Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas.

Essas resistências podem ser observadas na Figura 3:

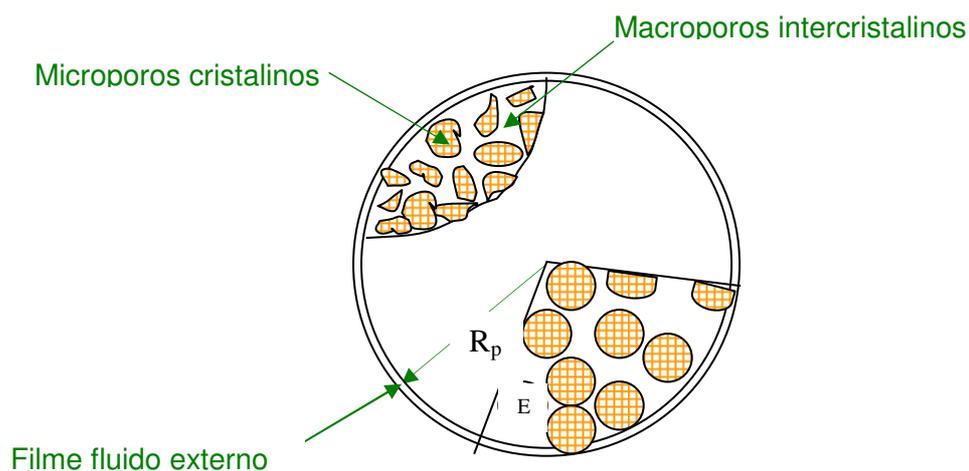


Figura 3 – Diagrama esquemático de pellet adsorvente (representação ideal, cristalitos esféricos uniformes), mostrando os três tipos principais de resistência à transferência de massa. (RUTHVEN, 1984)

MENDES (1996), estudando a adsorção do sistema metanol-tolueno em zeólita 4A comercial, obteve curvas cinéticas idênticas utilizando partículas de dois tamanhos diferentes. As curvas se ajustaram perfeitamente ao modelo de difusão no microporo.

PEREIRA (1998), estudando a adsorção de metanol em aluminas, observou que variando o tamanho do pellet, a cinética de adsorção foi afetada, evidenciando que o mecanismo controlador, para aquele sistema, era a difusão no macroporo.

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

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

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

A importância relativa entre as resistências do macro e microporo depende da razão entre as constantes de tempo difusional $(D_{\text{micro}}/r^2)/(D_{\text{macro}}/R^2)$ e portanto, a variação nos tamanhos da macro e micropartículas constitui-se em um teste experimental direto para distinguir as resistências controladoras.

Diversas técnicas experimentais podem ser aplicadas no estudo da difusão em adsorventes microporosos. Dentre elas estão a cromatografia, medidas de taxa de "uptake", métodos de RMN (Ressonância Magnética Nuclear e dessorção com traçadores). No caso da difusão intracristalina como etapa principal e controladora da velocidade de sorção, um método simples e eficaz para sua comprovação é a realização de experimentos com variações no tamanho do cristal adsorvente.

2.2.3 - Processo de Adsorção em Leito Fixo

A adsorção em leito fixo representa uma técnica amplamente usada nos processos de adsorção. Pode ser empregada em processos de separação em grande escala, como também para estimar parâmetros em escala laboratorial. (GUTSCHE & HARTMANN, 1996).

Na Figura 4 está mostrado um esquema do funcionamento de um leito fixo, considerando uma solução líquida ou gasosa de concentração conhecida c_0 que

atravessa, continuamente um leito poroso adsorvente inicialmente isento de adsorbato.

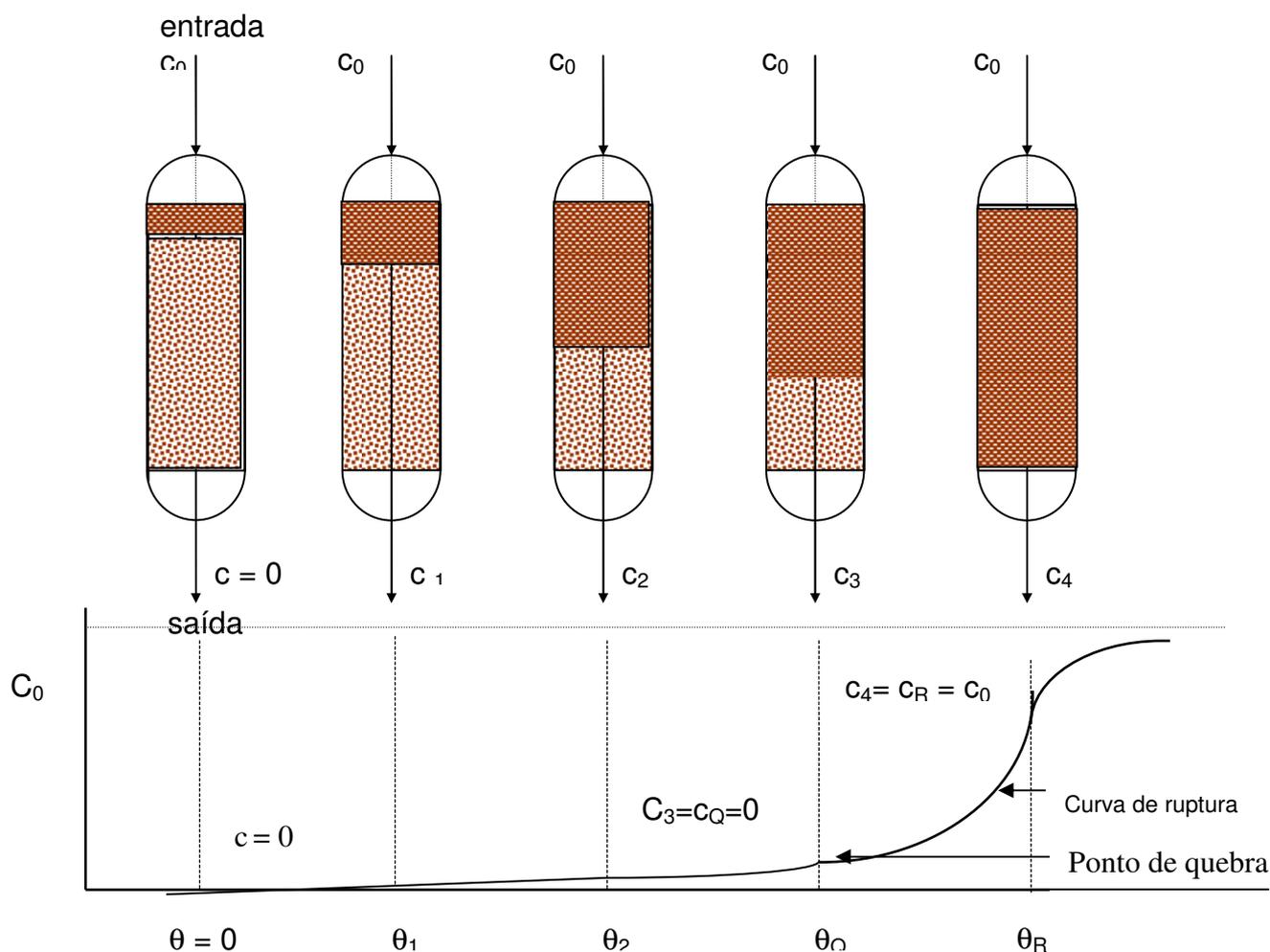


Figura 4: Dinâmica de adsorção em leito fixo: curva de ruptura

Fonte: GOMIDE (1980)

Ao penetrar no leito, o soluto é rapidamente adsorvido, de modo que, a concentração de soluto na saída do leito será zero ($c=0$). A partir de um instante θ_1 em que a parte superior do leito já está saturada e já não há mais adsorvente puro no leito, a concentração do soluto na saída, apesar de muito menor do que a da entrada, já não é mais zero. ($c_1 \neq 0$). A medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade inferior à velocidade superficial da solução que atravessa o leito. Em um dado instante θ_2 , mais da metade do leito já está

saturado , mas a concentração de soluto na saída (c_2) ainda é bastante pequena. Em um instante θ_Q , a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração de saída (c_Q) já é apreciável. A partir daí, a concentração de soluto na saída aumenta rapidamente até que, num instante θ_R , a solução sai com uma concentração praticamente igual a da entrada ($c_R \approx c_0$). Se a solução continuar passando pelo leito após o instante θ_R , haverá muito pouca adsorção adicional, visto que o leito já está praticamente em equilíbrio com a solução alimentada. A parte da curva de adsorção entre θ_Q e θ_R constitui a curva de ruptura.

Para determinar a capacidade de adsorção e a seletividade de um leito adsorvente a partir da curva de ruptura pode-se utilizar um balanço material global, o qual pode ser aplicado aos dados experimentais, fornecendo a seguinte equação para sistemas com um único componente:

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

À partir da resolução da equação 10, pode-se obter a seguinte relação:

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

Em que:

$\int_0^t \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt$, fornece a área sob a curva de ruptura da Figura 4, o termo v/L , é o

inverso do tempo de residência e o termo $1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{q_0}{c_0}$ é o tempo estequiométrico

ou de retenção.

A Figura 5 mostra esquematicamente a curva de ruptura para sistemas com dois ou mais componentes a partir do funcionamento de um leito fixo de porosidade ε e comprimento L , onde uma mistura binária (A + B) entra com concentrações iniciais c_{A0} e c_{B0} e com velocidade intersticial v .

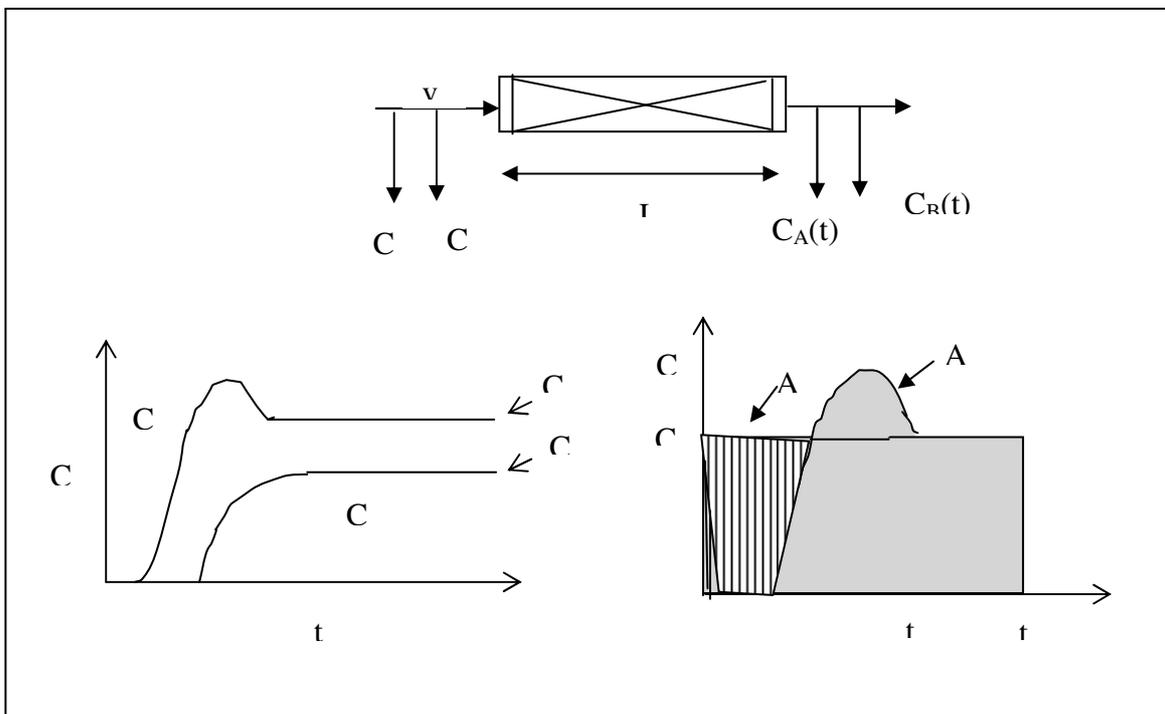


Figura 5 – Curva de ruptura para um sistema multicomponente

Fonte (RUTHVEN, 1996)

A partir de um balanço de massa, para o componente A, tem-se:

$$v \cdot \varepsilon \cdot A(t \cdot c_{0A}) - v \cdot \varepsilon \cdot A \int_0^t c dt = (1 - \varepsilon) L \cdot A \cdot q_A + L \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c_{0A} \quad (12)$$

em que: $v \cdot \varepsilon \cdot A(t \cdot c_{0A})$, entrada do componente A no tempo t' , corresponde a área

A_1 na Figura 5; $v \cdot \varepsilon \cdot A \int_0^t c dt$, fluxo de saída do componente A no tempo t' ,

correspondente à área A_2 na Figura 5 e $(1 - \varepsilon) L \cdot A \cdot q_A + L \cdot A \cdot \varepsilon \cdot c_{0A}$ corresponde à quantidade adsorvida do componente A.

Assim sendo, a capacidade de adsorção do componente A no adsorvente estudado, pode ser dada como:

$$(A_1 - A_2) \frac{\varepsilon v}{(1 - \varepsilon)L} = q_A + \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)} c_{0A} \quad (13)$$

Utilizando o mesmo procedimento, pode-se calcular a capacidade de adsorção para os demais componentes da mistura.

2.2.4 - Modelagem Matemática

Um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de uma coluna de adsorção em leito fixo, pode ser obtido a partir de um balanço de massa num elemento diferencial da coluna conforme a Figura 6

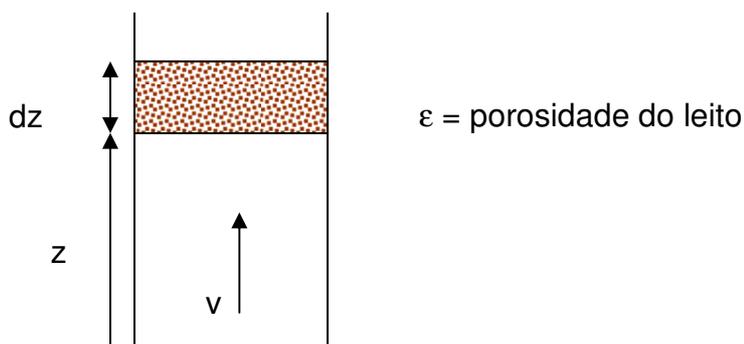


FIGURA 6 - Elemento diferencial numa coluna de leito fixo. (Ruthven, 1988)

Fazendo o balanço, no escoamento intersticial:

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

(A) (B) (C) (D)

- (A) = Termo referente à dispersão axial
- (B) = Termo referente à transferência convectiva forçada
- (C) = Termo referente à acumulação
- (D) = Termo referente à adsorção

Para uma partícula adsorvente, tem-se:

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

Classificação de sistemas de simples transição

Segundo RUTHVEN (1984), os sistemas de simples transição podem ser classificados de acordo com cinco critérios: Natureza da relação de equilíbrio; termicidade; nível de concentração dos componentes adsorvidos; modelo de escoamento e complexidade do modelo cinético

A natureza geral da concentração de fronteira ou zona de transferência de massa é determinada inteiramente pela isoterma de equilíbrio, embora a forma do perfil de concentração possa ser significativamente modificada pelos efeitos cinéticos. Três casos gerais podem ser distinguidos dependendo se a relação de equilíbrio é linear, favorável ou não-favorável sobre a faixa de concentração correspondente a transição considerada. A Figura 5 mostra uma representação não-dimensional da relação de equilíbrio expressa em termos das variáveis reduzidas

$(q^* - q_0)/(q_0 - q_0')$ e $(c - c_0)/(c_0 - c_0')$ onde $q_0 - q_0'$ e $c_0 - c_0'$ representam as respectivas mudanças na fase adsorvida e na concentração da fase fluida sobre a zona de transferência de massa para o componente considerado.

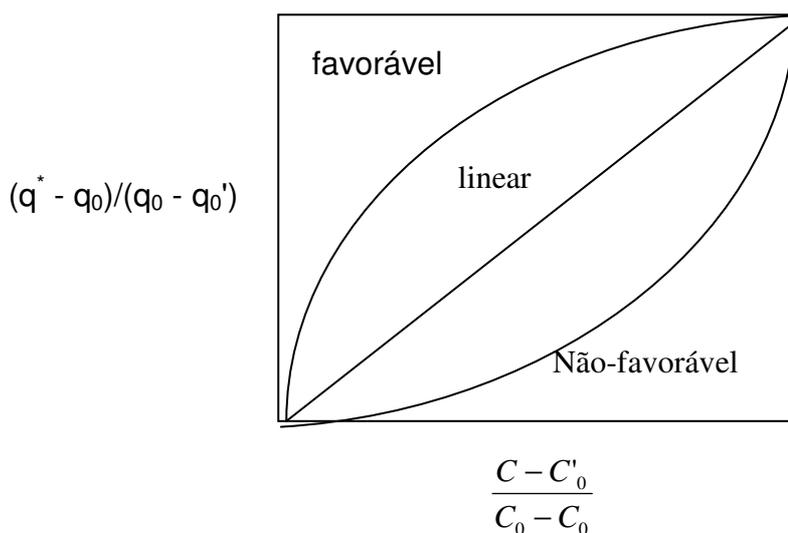


FIGURA 7 - Isotermas favorável, linear e não-favorável.(RUTHVEN, 1984)

favorável

$$\frac{q^* - q_0}{q_0 - q_0} > \frac{c - c_0}{c_0 - c_0}$$

não-favorável

$$\frac{q^* - q_0}{q_0 - q_0} < \frac{c - c_0}{c_0 - c_0}$$

Na isoterma linear o comportamento é dispersivo, com soluções analíticas por salto ou pulso; na isoterma favorável apresenta concentração com as vizinhanças na forma constante de fronteira, soluções analíticas para perfil da constante de fronteira, são pouco obtidas, mas geralmente a solução analítica por curvas de ruptura ou pulso de resposta é muito possível para casos especiais; na isoterma desfavorável o comportamento é dispersivo, são comumente observadas na dessorção de espécies adsorventes favoráveis, soluções analíticas, geralmente não são possíveis.

Quanto a termicidade, os sistemas podem ser: Isotérmico e não-isotérmico. O sistema isotérmico apresenta, resistência à transferência de calor desprezível; frente de concentração controlada por resistências à transferência de massa e dispersão axial e baixa concentração do sorbato no inerte que o conduz. No sistema Não-isotérmico a transferência de calor entre o fluido e o sólido é baixa o bastante para causar alargamento adicional à frente de concentração, apesar disso, a transferência de calor entre a coluna e as vizinhanças é bastante rápida, impedindo a formação de uma fronteira térmica distinta e associada a uma zona secundária de transferência de massa.

No que diz respeito a concentração do adsorbato, no sistema com concentração do adsorbato baixa, as mudanças na velocidade do fluido através da zona de transferência de massa são desprezíveis. No Sistema com

concentração do adsorbato alta, os componentes do adsorbato são presentes em concentrações suficientemente altas, causando variações significantes na velocidade do fluido através da zona de transferência de massa.

O modelo de fluxo pode ser dado por escoamento pistonado, com dispersão axial desprezível e por escoamento pistonado dispersivo, com dispersão axial bastante significativa.

Quanto à complexidade do modelo cinético, os sistemas podem apresentar resistência à transferência de massa desprezível, equilíbrio instantâneo em toda a coluna ou resistência à transferência de massa simples, com expressão da velocidade linear; $\frac{\partial q}{\partial t} = K(q^* - q)$ ou $K'(c - c^*)$; modelos difusionais em que a resistência à transferência de massa está predominantemente na difusão intrapartícula, descrita pela equação da difusão com as condições de fronteira associadas; duas resistências à transferência de massa: resistência do filme externo, resistência difusional interna (macro ou microporo) ou ainda, três resistências à transferência de massa: resistência do filme externo mais duas resistências intrapartícula (macroporo e microporo).

2.3 – Adsorvente

Em geral, os adsorventes são materiais de porosidade elevada com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. Portanto, o processo de adsorção consiste na seqüência de operações de transferência de massa através das quais o soluto é transportado no interior do adsorvente em que está sendo adsorvido.

A escolha de um adsorvente adequado à separação que se deseja realizar é de importância fundamental. Segundo RUTHVEN (1988), em um processo de separação por adsorção, é primordial que o adsorvente apresente as seguintes características: alta seletividade, adsorção preferencial de um componente em uma mistura; área superficial específica, possibilitando o uso de equipamentos economicamente viáveis; estabilidade, boa resistência para suportar o manuseio e capacidade de regeneração por dessorção.

Em muitos casos, a adsorção dos compostos orgânicos ocorre por meio dos dois mecanismos de sorção, adsorção e absorção, sendo, portanto, a sorção função da hidrofobicidade, da porosidade, estrutura molecular e variação de volume do material.

Para a remoção de poluentes provenientes de efluentes de petróleo, diversos adsorventes podem ser usados. O material adsorvente pode ser mineral, orgânico sintético, orgânico natural de origem vegetal ou animal.

A biotecnologia tem surgido como alternativa viável na busca de métodos e materiais adsorventes com menor impacto ambiental e de menor custo, com resultados satisfatórios. Apesar de o termo Biomassa ter surgido para caracterizar fontes orgânicas usadas para produzir energia a partir da energia capturada do sol pelas plantas, através da fotossíntese, transformando essa energia em energia química, a qual pode ser convertida em eletricidade, combustível ou calor, hoje as biomassas têm sido estudadas para outros fins que não apenas como combustíveis.

O processo de adsorção usando biomassas como sorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (DUARTE et al., 2000, LISTER et al., 2001; COSSICH et al., 2002; BARROS et al., 2004, FERREIRA et al., 2004), e também no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como é o caso dos efluentes de petróleo. (RIBEIRO, 2000, SANTOS et al., 2004a, SANTOS, 2005).

Dentre os materiais vegetais usados na adsorção de poluentes orgânicos provenientes do petróleo, o carvão ativado tem sido o mais usado. Porém a busca de outros materiais que atendam às características de um bom adsorvente, que tenha alta capacidade de remoção de material orgânico, seja de fácil manuseio e transporte, tenha ainda baixo custo de aquisição e operacional, tem sido intensificada, visando a utilização de subprodutos como sabugo de milho, casca de amendoim, cascas e mesocarpo de coco, serragem de madeira e bagaço de cana entre outros, os quais têm baixo valor agregado e existem em grande quantidade como resíduos agrícolas e de usinas de álcool e açúcar.

2.3.1 - Bagaço de Cana de Açúcar (*Saccharum officinarum*)

A cana-de-açúcar (*Saccharum hybridas*) é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. A palavra "açúcar" tem um etimologia indiana, e certamente, o termo do Sânscrito "sarkara" que deu origem a todas as versões da palavra açúcar nas línguas indo-europeias: sukkar em árabe, saccharum em latim, zuccheru em italiano, seker em turco, zucker em alemão, sugar em inglês. Sua origem, é presumidamente da Ásia, numa região entre a Índia e a China. (www.copersucar.com.br)

Trazida pelos portugueses, a cana-de-açúcar aclimatou-se muito bem no Brasil. Hoje o Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar, liderando a lista dos 80 países produtores, apresentando uma área total de plantio da ordem de 4,2 milhões de hectares, o que representa 7,5% da área cultivada, respondendo por 25% da produção mundial.

A importância da cana-de-açúcar é devida à sua múltipla utilidade, podendo ser empregada "*in natura*", sob a forma de forragem, para alimentação animal, ou como matéria-prima para a fabricação de rapadura, melado, aguardente, açúcar e álcool. Seus resíduos também têm grande importância econômica: o vinhoto é transformado em adubo e o bagaço, sub-produto da indústria sucro-alcooleira, pode ter vários usos, dentre eles, como combustíveis, como biomassa sorvente, como veículo para ração animal, dentre outros. (www.copersucar.com.br e www.polimarketing.com.br).

O bagaço de cana é o resíduo da cana após a moagem. É um material fibroso obtido após a extração do caldo num terno de moendas. Ao sair da moenda, o bagaço tem aproximadamente 30% da massa da cana e uma umidade em torno de 50%.

De um modo geral, o bagaço é constituído de fibras e medula (tecido parenquimoso de caráter não fibroso cuja função principal é armazenar o suco adocicado produzido pela planta). A proporção de cada um é de 65% e 35% respectivamente. As células das fibras possuem uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro (aproximadamente 70) e um elevado coeficiente de expansão e contração sob processos de umedecimento e secagem, o que produz

fortes interações entre as fibras e contribui para a força e coesão necessárias à produção de papel. Já as células da medula são de forma e tamanho irregulares com razão diâmetro/comprimento por volta de 5. A fração fibra do bagaço, é praticamente insolúvel em água, apenas 0,34% enquanto que a fração medula é cerca de 1% solúvel (MACHADO, 2000).

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio. A Tabela 3 mostra a composição média característica do bagaço de cana, em que a fibra é a matéria seca e insolúvel em água, contida na cana de açúcar e o Brix mede os sólidos solúveis em água.

Tabela 3 – Composição média do bagaço de cana

Composição química média	
Carbono	39,7 – 49%
Oxigênio	40 – 46%
Hidrogênio	5,5 – 7,4%
Nitrogênio e cinzas	0 – 0,3%
Propriedades físico-químicas	
Umidade	50%
Fibra	46%
Brix	2%
Impurezas minerais	2%
Composição média da fibra do bagaço	
Celulose	26,6 – 54,3%
Hemicelulose	14,3 – 24,4%
Lignina	22,7 – 29,7%

FONTES: PERES, (1999) e <http://www.estado.estadao.com.br>

O bagaço de cana tem sido produzido cada vez em maior quantidade devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana de açúcar, decorrentes principalmente de investimentos públicos e privados na produção alcooleira. A melhoria do balanço energético das antigas usinas e a entrada de

atividade de um número cada vez maior de destilarias autônomas aumentou a porcentagem de sobras, consideravelmente (MELLO JR, 1989).

O bagaço de cana, é, sem dúvida, o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil, aproximadamente 280 Kg/ton de cana moída. Estima-se que a cada ano sejam produzidos de 5 a 12 milhões de toneladas desse material, correspondendo a cerca de 30% do total da cana moída (SANTOS, 2005).

Grande parte do bagaço produzido, é utilizado pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e na geração de energia elétrica. É bem verdade que o bagaço de cana hoje tem sido alvo de vários estudos visando seu potencial energético no que diz respeito a geração de energia elétrica, porém, seu uso não está restrito a esse fim. Devido à grande quantidade produzida e a suas características físicas e químicas, esse material encontra um vasto campo de utilização, dentre eles na produção de ração animal (VIEIRA et al., 2003), na indústria química (CERQUEIRA et al., 2000), na fabricação de papel, papelão e aglomerados, como material alternativo na construção civil, e na produção de biomassa microbiana. Além de tudo isso, estudos têm sido realizados utilizando o bagaço de cana como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos com resultados satisfatórios (SANTOS 2005). O que nos leva a crer que o potencial desse material tão abundante e de fácil aquisição no Brasil, é de grande relevância e pode fazer a diferença no mundo globalizado que vive a busca de desenvolvimento sustentável.

2.3.3 – Mesocarpo de coco

O coqueiro (*Cocos nucífera L.*) é cultivado em aproximadamente 90 países, sendo tipicamente tropical. Sua origem é relatada como sendo no Sudeste Asiático. Os maiores produtores mundiais são: Filipinas, Indonésia e Índia. No Brasil, a cultura do coqueiro variedade gigante, chegou possivelmente na colonização portuguesa, oriunda de Cabo Verde na África. O coqueiro variedade anã, foi introduzido no Brasil pelos Doutores: Artur Neiva e Miguel Calmon, vindo de uma viagem ao Oriente em 1921, estimulados pela precocidade na produção e facilidade de colheita dos frutos.

No Brasil, a cultura se adaptou bem no litoral, podendo ser encontrada em áreas desde o Maranhão até o Espírito Santo. O coqueiro pertence ao gênero *Cocos* e Família *Palmae*, sendo comumente tratada como palmeira. Atualmente o Brasil possui aproximadamente 50 mil hectares plantados, com a cultura do coqueiro anão.

O coqueiro não fornece apenas alimento, água e óleo de cozinha, mas também folhas para telhados de palha, fibras para cordas, tapetes e redes, casca que pode ser usada em utensílios e ornamentos, e inúmeros outros produtos podem ser elaborados de partes da planta. (AATERRO, 2005).

O coco pode ser dividido em quatro partes, exocarpo ou epicarpo, mesocarpo, endocarpo e polpa. O exocarpo ou epicarpo é a parte mais externa, apresenta-se em uma fina camada. O mesocarpo, é a parte fibrosa que é recoberta pelo exocarpo, tem aproximadamente de 3 a 5 cm de espessura e fornece fibras de grande durabilidade para confecção de cabos, cordas, tapetes, sacos e linhas de pesca. O endocarpo é a camada mais dura do coco, é um material lenhoso marrom, de 3 a 6 mm de espessura, denominado casquilho, serve para a produção de cuias, copos e artesanato. A polpa contém gordura, a qual pode ser usada na produção de cosméticos, detergentes e margarina. A água de coco, é uma bebida isotônica, rica em sais minerais como sódio e potássio e o açúcar simples glicose. Tem a composição semelhante ao soro sangüíneo, funciona como revitalizante para quem perde sais minerais e combate com eficiência a desidratação. (www.radiobras.gov.br).

O consumo de água de coco verde tem crescido consideravelmente, já existindo no comércio, inclusive na forma envasada em embalagens tipo longa vida. Esse alto consumo tem gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos, aproximadamente 1 Kg de resíduo para cada 250mL de água. A casca do coco verde, resíduo do uso e da industrialização da água de coco, é simplesmente descartada em lixões tornando-se sem nenhuma utilidade. Como é um material de difícil decomposição, demorando de 8 a 12 anos para se decompor, há a necessidade da buscas do reuso desse material.

Como dito anteriormente, já existe alguma utilização para esse material, confecção de cabos, cordas, tapetes, sacos e linhas de pesca, produção de cuias,

copos e artesanato, porém, tudo isso é feito em escala artesanal. Em escala industrial, a Mercedes Benz, na Alemanha, utiliza o mesocarpo de coco para enchimento de estofados de caminhões e também na fabricação de painéis de controle. Há algum tempo atrás, quando do acidente com a usina nuclear de Chernobyl, na Ucrânia, pesquisadores empregaram a casca de coco na manipulação de um remédio para tratar as vítimas da radiação. A casca reteve o estrôncio, material radioativo que causa lesões na pele do ser humano. (www.radiobras.gov.br).

Recentemente, várias pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando a casca do coco (exocarpo e/ou endocarpo), por ser um material abundante, de baixo custo e que pode ser de grande importância em diversas áreas de estudo. Alguns trabalhos podem ser citados, como por exemplo: a utilização como substrato de plantas (CARRIJO et al., 2004), no tratamento de efluentes industriais e radioativos (MOZAMMELA et al., 2002; KARDIVELU et al. (2003), SANTOS, (2005), (www.usp.br/agenciausp), e em testes preliminares para a produção de carvão ativado (SANTIAGO, 2004).

Esta revisão bibliográfica serve de embasamento teórico para o desenvolvimento e desempenho do estudo das biomassas aqui relatadas como adsorventes de contaminantes orgânicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais aqui utilizados, foram escolhidos baseados nos resultados obtidos por SANTOS (2005), em que, as biomassas ali estudadas, forneceram resultados promissores como material adsorativo para contaminantes orgânicos. Logo, a ampliação do conhecimento da capacidade adsorativa daquelas biomassas, é de suma importância.

3.1 – Materiais

Hidrocarbonetos: Pentano P.A., hexano P.A., heptano P.A., e iso-octano P.A. Todos eles da marca Vetec. Destes hidrocarbonetos, apenas o iso-octano é puro, os demais são mistura de isômeros.

Biomassas: Bagaço de cana de açúcar e mesocarpo de coco verde.

3.1.1– Biomassas

3.1.1.1 – Bagaço de cana de açúcar

O bagaço de cana de açúcar aqui utilizado, foi adquirido junto à Destilaria GIASA, localizada no município de Pedras de Fogo – PB.

Quando da coleta deste material, o mesmo já havia passado por todos os processos usados na destilaria para obtenção de álcool, sendo, portanto, considerado resíduo final (SANTOS, 2005).

Por ter passado por todos os processos da destilaria, o bagaço já estava bem triturado, não necessitando de nenhum tipo de moagem antes de seu uso nos experimentos.



FIGURA 8 - Bagaço de cana-de-açúcar

3.1.1.2 – Mesocarpo de coco

O mesocarpo de coco utilizado, foi retirado de resíduos de coco verde, obtidos no município de Campina Grande. Esses resíduos encontravam-se depositados a céu aberto quando de sua coleta. (SANTOS, 2005).

O mesocarpo do coco foi separado do exocarpo (parte mais externa da casca) e triturado em máquina forrageira.



FIGURA 9 – Mesocarpo de coco

3.1.1.3 – Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos, hexano, heptano e iso-octano foram usados na formação de dispersão água/óleo, com concentração variando entre 6 e 30%, para verificar a capacidade de adsorção das biomassas frente a efluentes orgânicos contendo diferentes concentrações, até mesmo superiores às concentrações de efluentes normais de refinaria. Os valores das concentrações foram baseados nos dados de SANTOS (2005), que utilizou um efluente sintético estimando sua concentração a partir de efluentes de petróleo com predominância de hidrocarbonetos parafínicos.

O pentano foi usado como solvente para extração líquido-líquido dos demais hidrocarbonetos contidos nas amostras coletadas ao longo dos experimentos em coluna de leito fixo. Isto foi feito para que as amostras pudessem ser analisadas por cromatografia gasosa, visto que a coluna cromatográfica utilizada não aceita água.

A Tabela 4 mostra algumas características dos hidrocarbonetos utilizados.

Tabela 4 – Características dos hidrocarbonetos utilizados

Hidrocarboneto	Peso Molecular (PM)	Densidade (Kg/L)	Ponto de Ebulição (°C)
Pentano	72,15	0,63	28-36
Hexano	86,16	0,66	50-69
Heptano	100,20	0,68	98
Iso-octano	114,23	0,69	126

A Tabela 5 mostra a concentração de um efluente sintético utilizado por SANTOS 2005.

Tabela 5 – Concentração de efluente sintético

Hidrocarboneto	Concentração (%)	
	Efluente 1	Efluente 2
Pentano	3,06	0,86
Hexano	5,06	1,40
Heptano	7,66	2,14
iso-octano	7,91	2,36

FONTE: SANTOS (2005)

3.2 - Equipamentos

Os equipamentos aqui relacionados, em sua maioria, pertencentes ao Laboratório de Transferência de Calor e Massa em Meios Porosos e Sistemas Particulados do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, foram utilizados nas várias etapas experimentais realizadas durante todo o processo de elaboração desta Tese de Doutorado.

3.2.1 – Sistema de peneiras

Foram usadas peneiras com malhas de 1 e 2 mm para uniformizar as dimensões das biomassas utilizadas.

3.2.2 – Sistema para avaliações cinéticas

Para as avaliações cinéticas, foram utilizados agitadores magnéticos do tipo com eletroímãs, beakers de 50mL e filme plástico de PVC. A Figura 10 mostra um esquema do agitador magnético.



Figura 10 – Esquema do equipamento para avaliações cinéticas

3.2.3 – Sistema para avaliações

Para as avaliações de equilíbrio foi usado um agitador mecânico Fisatom MOD 713D com eixos vertical e horizontal. Ao eixo horizontal, foi acoplado um dispositivo circular de 150mm de diâmetro, com orifícios de 1,0 cm de diâmetro aos quais foram adaptadas seringas de vidro de 10mL de volume. O Esquema para coleta de dados de equilíbrio, pode ser visto na Figura 11.

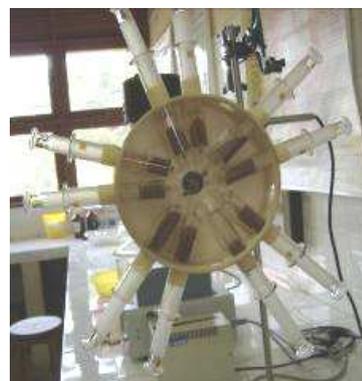
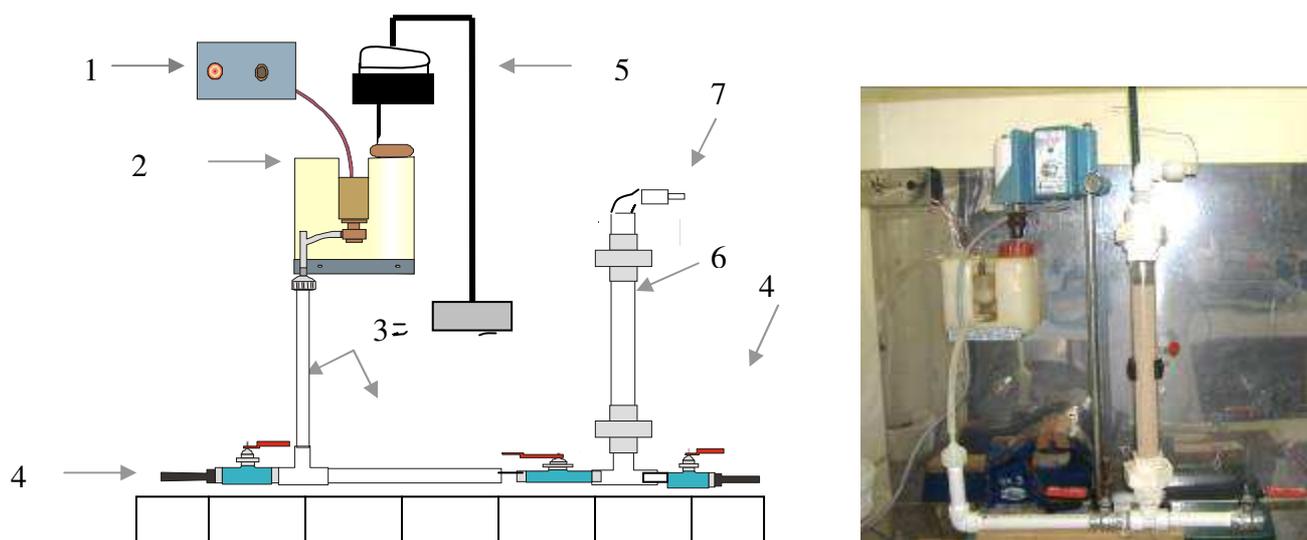


Figura 11 – Esquema do equipamento usado para as avaliações de equilíbrio. (a) vista lateral , (b) vista frontal do dispositivo circular.

3.2.4 – Sistema de leito fixo

O equipamento usado para os experimentos em coluna de leito fixo de biomassa, está ilustrado na Figura 12.



- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 – Válvula de controle de vazão | 2 – Reservatório para a dispersão |
| 3 – tubulação em PVC | 4 – Válvulas de passagem |
| 5 – Agitador mecânico | 6 – Coluna de leito fixo |
| 7 – Saída da coluna | |

Figura 12 – Equipamento para experimentos em leito fixo

O reservatório para líquidos tem capacidade para 1,5L , a coluna para leito fixo, consiste de um tubo de vidro com 30 cm de altura e diâmetro interno de 2,94cm. O fluxo da dispersão através da coluna ocorre de forma ascendente e a coleta de amostras se dá na saída da coluna, ou seja, parte superior. As válvulas de passagem permitem direcionar o fluxo para a coluna ou para descarga externa.

3.2.5 – Capela de exaustão de gases

A capela de exaustão de gases, mede 120cm de largura, 135cm de altura e 56 cm de profundidade, tendo assim, capacidade para comporta todos os equipamentos necessários a cada experimento evitando que os gases tóxicos se espalhem pelo ambiente e sejam inalados.

Todos os equipamentos citados até aqui, inclusive a vidraria necessária a cada experimento, estão à disposição 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.

3.2.6 – Cromatógrafo

Para quantificar a concentração dos hidrocarbonetos ao longo dos experimentos em coluna de leito fixo, foram feitas análises por cromatografia gasosa na Empresa FELINTO LTDA. O tipo de cromatógrafo usado foi o CG MASTER 690, coluna empacotada com sílica de 250 microns, detector de ionização de chama (DIC). Temperatura da coluna 160°C, temperatura do vaporizador 170°C, temperatura do detector 180°C. Gases usados nitrogênio, hidrogênio e ar sintético.

3.2.7 – Equipamentos auxiliares

- Balança Mettler PC 440, capacidade 420g com precisão de leitura de 0,001g, fabricado pela Mettler Instrument AG.
- Cronômetro Pockut Timer.

3.3 – Metodologia

A Figura 13, mostra o esquema para metodologia geral desenvolvida neste trabalho.

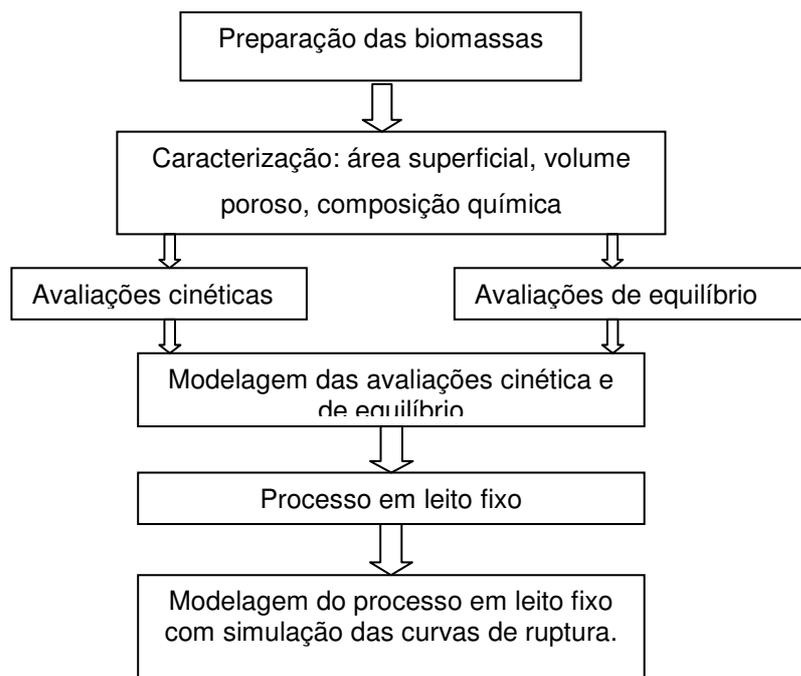


Figura 13 – Esquema da metodologia geral utilizada

3.3.1 - Preparação das Biomassas

Inicialmente as biomassas foram peneiradas, de maneira a se obter um material uniforme com diâmetro entre 1 e 2 milímetros. Em seguida foram lavadas diversas vezes em água corrente, para retirada de impurezas, sendo, logo após, secas à temperatura ambiente, e por fim, acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados, para posterior utilização.

3.3.2 – Caracterização das biomassas

3.3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica das biomassas “*in natura*”, e após o contato com o efluente sintético contendo hidrocarbonetos, foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura digital, do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. As amostras foram colocadas sobre fita adesiva de

carbono em um porta-amostras de alumínio e metalizadas com ouro por aproximadamente 2 horas, antes de serem analisadas por MEV.

3.3.3 – Avaliações para validação dos procedimentos experimentais

Foram realizados alguns testes iniciais para dar suporte aos experimentos propriamente ditos. Dentre eles, estão os testes de evaporação, usando um sistema igual ao utilizado para obtenção das curvas cinéticas, utilizado-se apenas dispersão água/hidrocarbonetos, sendo mantido sob agitação por 60 minutos para quantificar as perdas por evaporação ou respingos. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

TABELA 6 – Volumes inicial e final para água e hidrocarbonetos na dispersão água/hidrocarbonetos submetida a agitação durante 60 minutos.

Hidrocarboneto	V _{iag} (mL)	V _{iHc} (mL)	V _{fag} (mL)	V _{fHc} (mL)
Hexano	20	6,0	19,8	5,8
Heptano	20	6,0	19,8	5,8
Isso-octano	20	6,0	19,9	5,9

Para os experimentos em coluna de leito fixo, foram avaliados o tempo de agitação e a rotação do agitador mecânico acoplado ao reservatório da dispersão água/hidrocarbonetos, de forma que a dispersão fosse mantida sem a formação de “gotas” de óleo, ou seja, a concentração fosse a mesma, ao longo de todo o sistema, desde a saída do reservatório de líquidos até a saída da coluna. Esses testes foram realizados com a coluna vazia. Obtendo-se como valores ideais, a rotação máxima do agitador e o tempo de 5 minutos de agitação antes de começar o experimento e a coleta de dados. Deve-se observar que o experimento era realizado sob contínua agitação. A Tabela 7 mostra os valores encontrados para a concentração na saída da coluna para diversas rotações e tempos de agitação.

Tabela 7 – Concentração de hidrocarbonetos na saída da coluna para diversas rotações do agitador e diversos tempos de agitação. Concentração de hidrocarbonetos no reservatório de líquidos igual a 15%.

Tempo de agitação (min)	Rotação do agitador	Concentração de hidrocarbonetos na saída da coluna (C_s) (%)
1	Mínima	10
1	Média	10
1	Máxima	11
3	Mínimo	11
3	Média	12,5
3	Máxima	13
5	Mínimo	13
5	Média	14,6
5	Máxima	15
10	Mínimo	13,7
10	Média	15
10	Máxima	15

3.3.4 – Sistema para avaliações cinéticas

As curvas cinéticas para adsorção de hexano, heptano e iso-octano individualmente, em bagaço de cana e também no mesocarpo de coco, foram obtidas ponto a ponto. O experimento era realizado utilizando uma dispersão água/óleo com concentração de 23,1% e relação volume de hidrocarboneto por grama de biomassa (mL/g) igual a 10. A rotação do agitador magnético era ajustada de forma que se pudesse ter uma mesma agitação em todos os experimentos, variando apenas o tempo de contato entre a dispersão água/óleo e a biomassa. O tempo de agitação variou de 5 a 60 minutos. Para evitar perdas por respingos da agitação, ou ainda, por evaporação dos hidrocarbonetos, o

recipiente usado para agitação, era sempre coberto com filme plástico durante todo o tempo de agitação.

3.3.5 – Sistema para avaliações de equilíbrio

As avaliações de equilíbrio não foram feitas para os hidrocarbonetos individuais porque SANTOS (2005), já havia realizado tais experimentos. Logo, o que se quis observar foi a influência da concentração de cada hidrocarboneto na mistura, com relação à quantidade final adsorvida por cada biomassa. Os experimentos foram realizados de maneira que, em um deles a proporção de todos os hidrocarbonetos era a mesma na dispersão. Nos demais experimentos, houve a variação da proporção dos hidrocarbonetos para observar se algum deles exercia influência isolada sobre a adsorção da mistura. A concentração total da solução, variou de 5 a 50% para cada isoterma. Vale salientar que para cada isoterma era mantida a proporção entre os hidrocarbonetos, mesmo variando a concentração total. A notação para as concentrações foi a seguinte : a concentração referida por 1:1:1 é aquela em que hexano, heptano e iso-octano estão presentes em quantidades iguais na solução; 2:1:1 é aquela em que a quantidade de hexano é o dobro da de heptano e iso-octano; 1:2:1 é aquela em que a quantidade de heptano é o dobro das demais e em fim, 1:1:2 é aquela em que a quantidade de iso-octano é o dobro das demais.

Para a obtenção das isotermas de adsorção para a mistura de hidrocarbonetos frente a cada uma das biomassas, foi usado um sistema rotatório (Figura 9), ao qual eram acopladas seringas de vidro de 10mL, contendo 0,2g de biomassa e 6,0mL da dispersão água/hidrocarbonetos, variando a concentração de 5 a 50%. As seringas eram devidamente vedadas, evitando vazamentos e perda de material. O sistema rotatório ficava acoplado ao eixo horizontal de um agitador mecânico, o qual tinha sua rotação ajustada para 40 rpm, ficando o material sob agitação durante 60 minutos e, em seguida, era medido o volume final de hidrocarbonetos tendo assim por diferença, a quantidade de hidrocarbonetos adsorvida pela biomassa. As isotermas foram obtidas à temperatura ambiente.

3.3.6 – Modelagem das avaliações cinéticas

As curvas cinéticas obtidas para a adsorção da mistura de hidrocarbonetos nas biomassas, foram modeladas usando um modelo de difusão em esfera (CRANK, 1992), considerando partículas esféricas; estado não estacionário; a difusão ocorre a partir de agitação mecânica intensa com volume finito. As suposições do modelo são: A esfera ocupa um espaço $r \leq a$; o volume do banho finito com a solução (incluindo os espaços ocupados pelas esferas) é V ; a concentração do soluto na solução é sempre uniforme e a concentração inicial é C_0 ; a esfera inicialmente está livre de soluto; O fenômeno é regido pela difusão em regime transiente e o coeficiente de difusão é independente da concentração.

Partindo da equação difusional em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2}{\partial r} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (14)$$

E usando como condições de contorno,

$t = 0$	$q = 0$	$r \leq a$
$t > 0$	$q = q_e(t)$	$r = a$
	$q = q_t (< q_e)$	$r \leq a \quad m = m_t$
$t \rightarrow \infty$	$q = q_e$	$r \leq a \quad m = m_\infty$

A relação entre a quantidade de soluto na esfera no tempo t em função da fração correspondente a quantidade de soluto na esfera após um tempo infinito (equilíbrio), $\frac{m_t}{m_\infty}$, é dada pela Equação:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2\alpha^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right) \quad (15)$$

Em que λ_n são raízes diferentes de zero

$$tg \lambda_n = \frac{3\lambda_n}{3+\alpha\lambda_n^2} \quad (16)$$

α é a razão entre os volumes da solução e esfera, podendo ser expresso em termos da fração do soluto na esfera pela equação

$$\frac{m_{\infty}}{VC_{ia}} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (17)$$

Em que: V = volume da solução; m_t = Massa do adsorbato no adsorvente após o tempo t; m_{∞} = massa do adsorbato no adsorvente no equilíbrio; q_e é a quantidade do adsorbato no adsorvente no equilíbrio e D é o Coeficiente de difusão. O ajuste das curvas cinéticas, neste trabalho, foi feito através de um programa computacional na linguagem FORTRAN.

3.3.7 – Modelagem das avaliações de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio foram ajustadas pelo modelo da isoterma de Langmuir. Equação 18.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1 + bC} \quad (18)$$

Em que, q_s é a capacidade máxima de adsorção em mL/g e b é o parâmetro de Langmuir. Os parâmetros de Langmuir foram obtidos pelo programa computacional Microcal Software Origin 5.0.

3.3.8 – Planejamento experimental

Para os experimentos em coluna de leito fixo de biomassa, foi feito um planejamento experimental, porque, esse tipo de ferramenta possibilita determinar as variáveis de entrada que têm maior influência nos resultados, realizando um número mínimo de experimentos, através dos quais se pode avaliar simultaneamente vários fatores, observando seus respectivos efeitos individuais

sobre às variáveis resposta. Sem contar que um planejamento experimental determina a confiabilidade dos resultados, visto que através de expressões matemáticas representa o processo em estudo, logo, fica mais visível se determinado resultado faz sentido ou não.

Para o planejamento experimental, as variáveis de entrada foram as concentrações iniciais dos hidrocarbonetos, hexano, heptano e iso-octano. Como variáveis de resposta foram tomados o tempo para que o sistema retivesse até 80% dos contaminantes, o tempo para retenção de até 70% dos contaminantes e o tempo de ruptura (tempo em que a concentração na saída da coluna já é diferente de zero). O planejamento foi do tipo 2^3 com dois experimentos no ponto central.

3.3.9 – Sistema para adsorção em leito fixo

Para os experimentos em leito fixo, inicialmente, a solução água/hidrocarboneto com a concentração desejada era preparada e, em seguida colocada no reservatório para líquidos sendo submetida à agitação durante cinco minutos e só depois disso, o sistema de bombeamento era acionado, para que a dispersão atravessasse o leito fixo de biomassa. Os experimentos foram realizados a uma vazão de 2,9 mL/s, com uma altura do leito de 23,6cm. As amostras para análise do desempenho do leito fixo quanto à adsorção dos hidrocarbonetos, eram tomadas de 10 em 10 segundos até 230 segundos, em média, coletas em recipientes plásticos que possuem tampa com rosca e ainda vedados com filme plástico até o momento de serem analisados.

As amostras a serem analisadas por cromatografia gasosa, foram submetidas à extração líquido-líquido, para se adequarem à coluna cromatográfica utilizada para as análises na empresa FELINTO LTDA. Para a extração, o solvente usado foi o pentano. Como o volume médio de hidrocarbonetos por amostra era igual ou inferior a 2,0 mL, foram utilizados para extração, 5 mL de pentano, que eram adicionados a cada amostra sendo o frasco vedado e agitado. Após alguns minutos, tempo suficiente para que todas as

amostras já contivessem pentano, retirava-se a maior quantidade possível do óleo, evitando a água, e dessa porção, depois de agitada mais uma vez, era retirada uma alíquota para ser analisada por cromatografia. Após a extração, as amostras eram acondicionadas em pequenos frascos de vidro com tampa que ainda eram lacrados com filme plástico e levadas ao Laboratório de Controle de Qualidade da Empresa FELINTO LTDA para análise dos resultados em termos de percentual de cada hidrocarboneto por amostra.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados aqui apresentados e discutidos seguem a metodologia geral, anteriormente comentada.

4.1 – Preparação e caracterização das biomassas

As biomassas peneiradas e secas ficaram com um aspecto de pó não muito fino, visto que a granulometria está entre 1 e 2 mm.

4.1.2 – Bagaço de cana de açúcar

4.1.2.1 – Características Físicas

A Tabela 8 mostra algumas características físicas e químicas do bagaço de cana “in natura” utilizado neste trabalho.

Tabela 8 – Características físicas e químicas do bagaço de cana “in natura”.

Umidade (%)	13,5 ± 0,21
Material volátil (%)	73,1 ± 0,21
Teor de cinzas (%)	74,5 ± 0,15
Carbono fixo(%)	61,1 ± 0,17
Granulometria (mm)	1 – 2
Porosidade do leito (ε)	0,41

Fonte: SANTOS (2005)

4.1.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Buscando entender o que ocorre com a biomassa após o contato com a dispersão água/hidrocarbonetos, foram feitas micrografias do material “in natura” e também após 60 min de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos sob agitação constante. Para estas análises foram utilizadas três amostras, uma com o bagaço apenas triturada, lavado e seco, outra amostra com o bagaço já submetido ao contato com uma solução com concentração total de 23,1% de

hidrocarbonetos hexano, heptano e iso-octano em iguais proporções, durante uma hora sob agitação constante e a terceira com o bagaço submetido diretamente ao contato com heptano puro, sob agitação constante durante 60 minutos. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 14, 15 e 16.

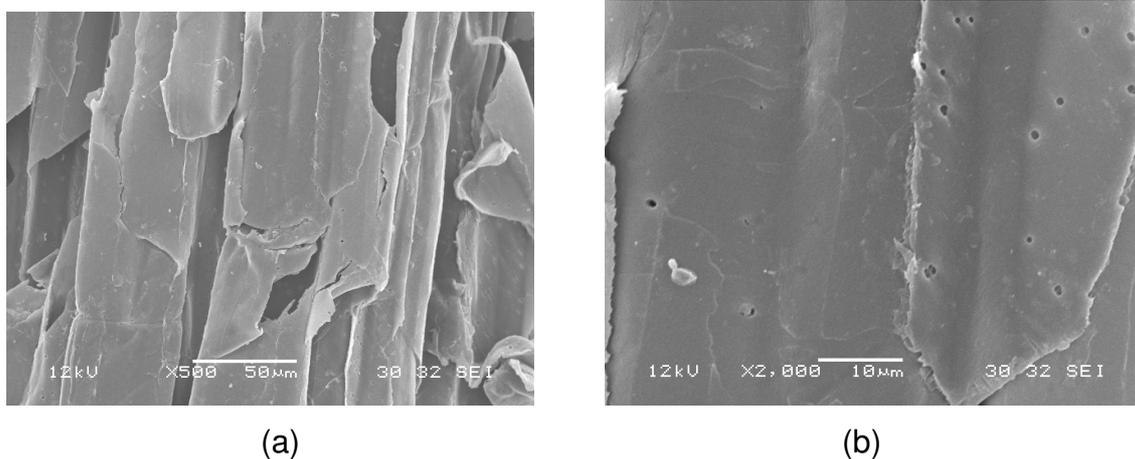


Figura 14 – Micrografias do bagaço de cana “in natura” (a) aumento 500X (b) aumento 2000X

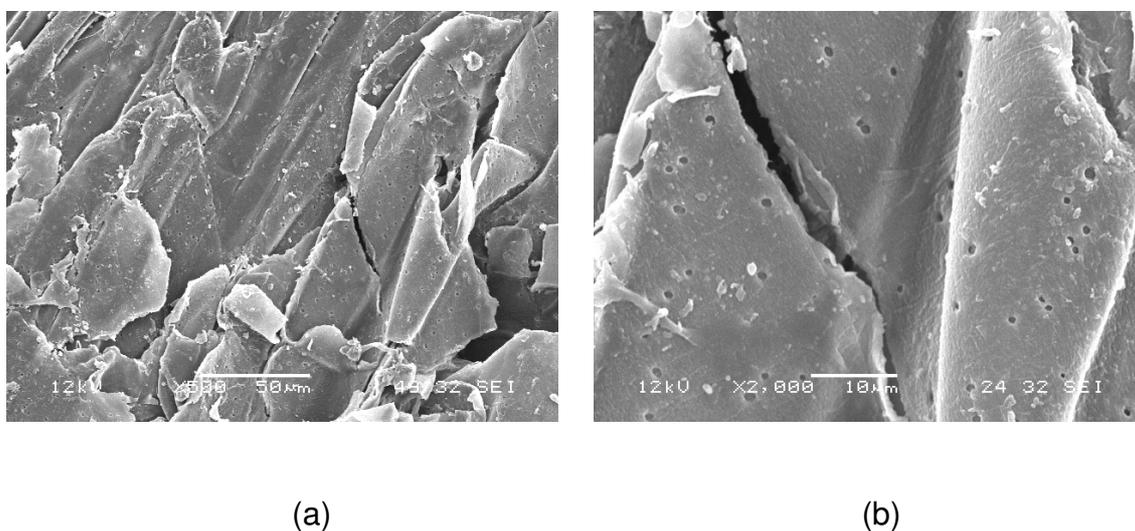
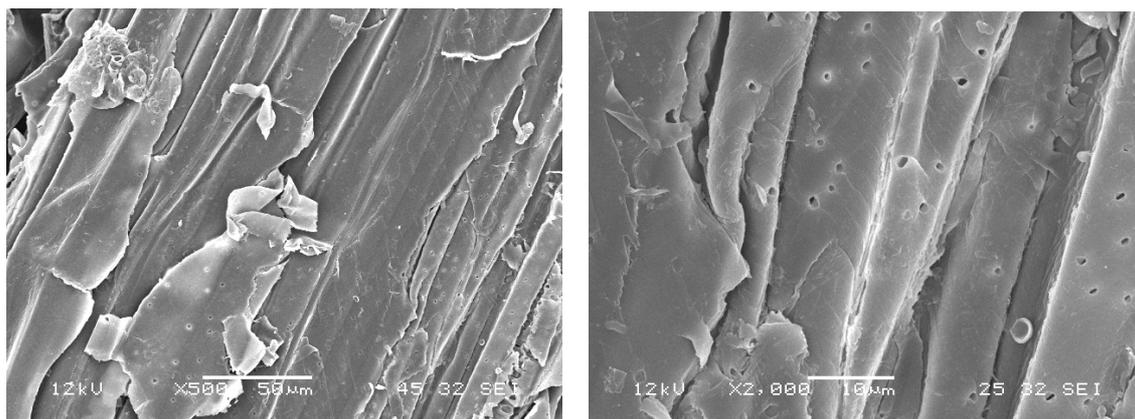


Figura 15 - Micrografias do bagaço de cana após 60 minutos de contato com heptano puro. (c) aumento 500X (d) aumento 2000X.



(a)

(b)

Figura 16 - Micrografias do bagaço de cana após 60 minutos de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração 23,08 (%). (a) aumento 500 X (b) aumento 2000X.

As microscopias, para o bagaço de cana “*in natura*”, mostram uma estrutura de fibras compactadas, indicam a existência de uma superfície porosa que sofre ataque dos hidrocarbonetos, dando a impressão de deposição dos mesmos ou arraste de componentes das fibras. Isto é visto de maneira mais acentuada quando se compara o material “*in natura*” com o submetido a heptano puro. Observa-se também que o contato com os hidrocarbonetos não acarreta mudanças estruturais, pois, a comparação entre as microscopias antes e depois do contato com heptano puro ou com a mistura de hidrocarbonetos, mostra que a estrutura fibrosa compactada do material “*in natura*” permanece inalterada. ANDRADE (2003), em seu trabalho intitulado “Análise e Morfologia do Bagaço de Cana-de-açúcar por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)”, observou que o processo de deslignificação com um pré-tratamento ácido promove a descompactação das fibras tornando-se menos resistente à difusão de reagentes na deslignificação, ou seja, a separação das fibras favorece a remoção da lignina. O contato com os hidrocarbonetos, no entanto promoveu apenas a deposição dos mesmos nas fibras do bagaço.

4.1.2.3 – Difração de Raios X

Ainda no processo de caracterização do bagaço de cana, foram realizadas análises de difração por raios-x, comparando o material “in natura” com o material submetido ao contato com os hidrocarbonetos, obedecendo à mesma metodologia usada para as análises em MEV. O resultado pode ser visto na Figura 17, porém não se pode afirmar se realmente houve alguma alteração no material ou apenas um deslocamento experimental nas curvas.

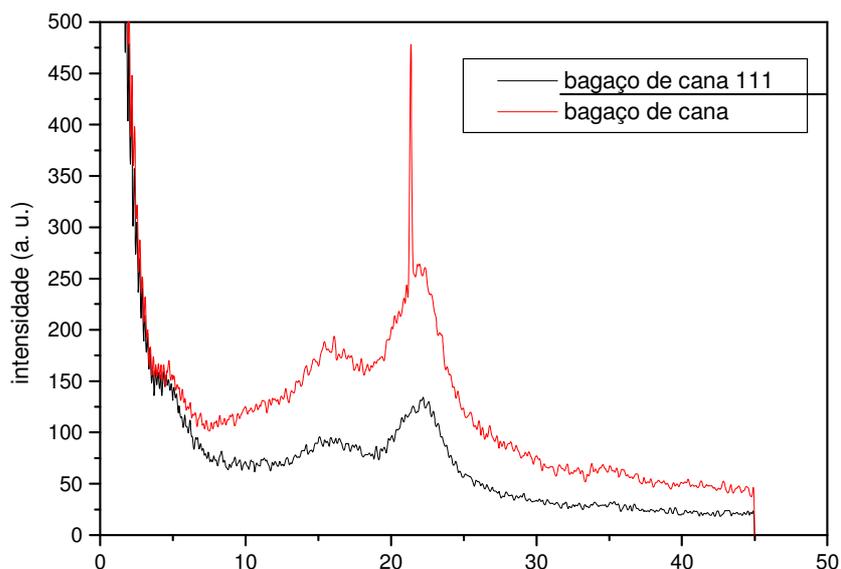


Figura 17 – Comparação entre o DRX do bagaço de cana “in natura e após contato por 60min com a dispersão água/hidrocarbonetos.

4.1.3 – Mesocarpo de coco

4.1.3.1 – Características Físicas

A Tabela 9 mostra algumas características físicas e químicas do mesocarpo de coco “in natura” utilizado neste trabalho.

Tabela 9 – Características físicas e químicas do mesocarpo de coco “in natura”

Umidade (%)	19,91 ± 0,18
Material volátil (%)	87,0 ± 0,17
Teor de cinzas (%)	76,04 ± 0,22
Carbono fixo(%)	78,94 ± 0,15
Granulometria (mm)	1 – 2
Porosidade (ϵ)	0,36

Fonte: SANTOS (2005)

4.1.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Para o mesocarpo de coco também foram feitas micrografias do material “in natura” e após 60 min de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos sob agitação constante. Os resultados podem ser vistos nas Figuras 18, 19 e 20.

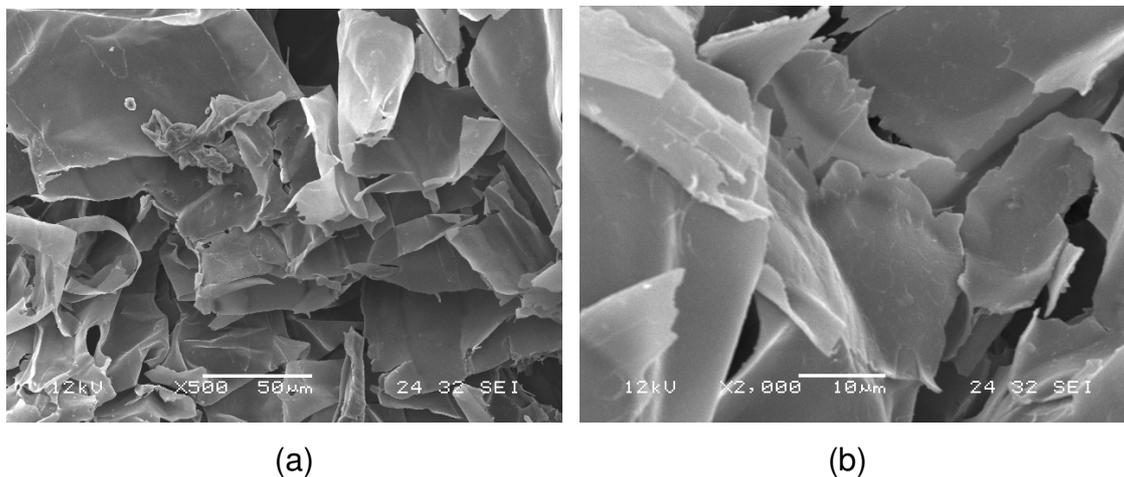


Figura 18 – Micrografias do mesocarpo de coco “in natura” (a aumento 500X (b) aumento 2000X.

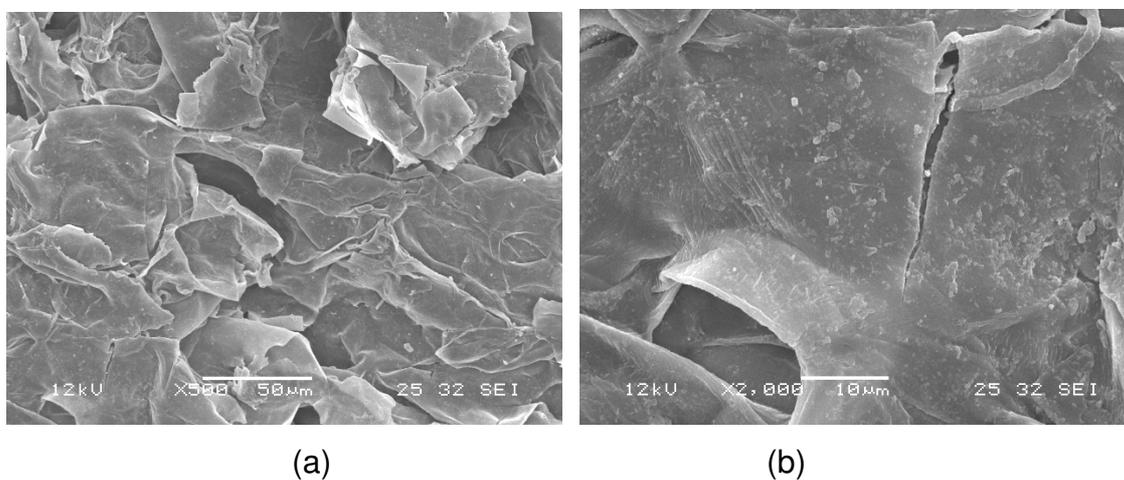


Figura 19 - Micrografias do mesocarpo de coco após 60 minutos de contato com heptano puro. (a) aumento 500X (b) aumento 2000X.

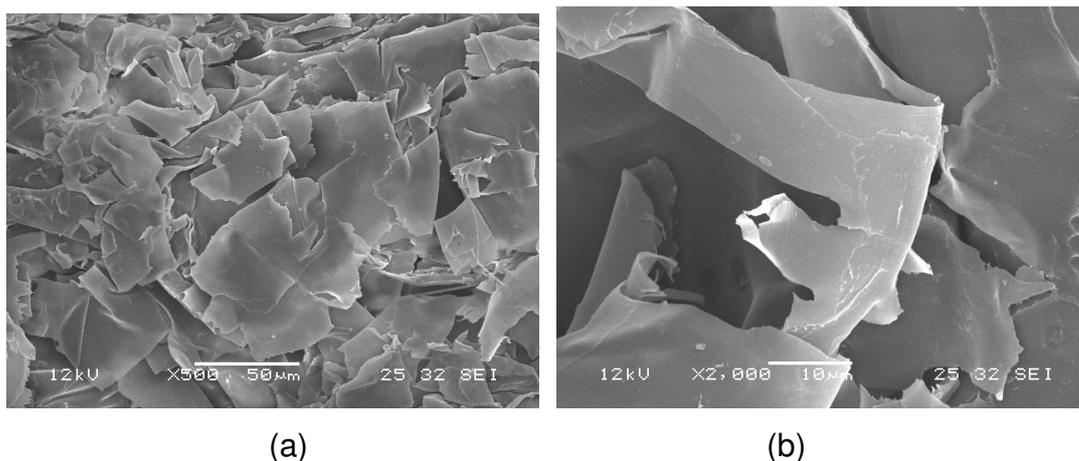


Figura 20 - Micrografias do mesocarpo de coco 60 minutos de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração 23,08 (%). (a) aumento 500X (b) aumento 2000X

As micrografias para o mesocarpo de coco indicam um aspecto fibroso menos compactado do que o bagaço de cana e com fibras distribuídas de forma um tanto aleatória. A superfície das fibras não se apresenta com poros visíveis no ajuste de aumento utilizado nas micrografias aqui analisadas. Porém, sofre o ataque dos hidrocarbonetos a que foram submetidos, dando a impressão de deposição dos mesmos ou arraste de ceras componentes das fibras. Isto é visto de maneira mais acentuada quando se compara o material “*in natura*” com o submetido a heptano puro. Observa-se também que a estrutura fibrosa do material “*in natura*”, permaneceu a mesma após o contato com o heptano puro.

4.1.3.3 – Difração de Raios X

A Figura 21 mostra a comparação entre as análises de DRX para o mesocarpo de coco “*in natura*” e após 60 min de contato com a dispersão água/hidrocarbonetos. Não se pode afirmar que houve alteração do material após o contato com os hidrocarbonetos ou se a alteração vista no DRX é apenas um deslocamento experimental.

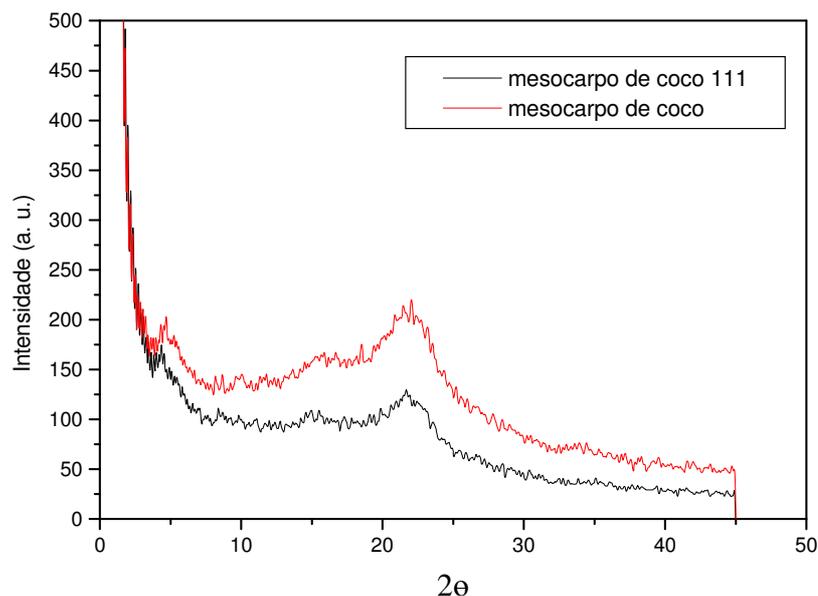


Figura 21 – Comparação entre o DRX do mesocarpo de coco “in natura e após contato por 60.min com a dispersão água/hidrocarbonetos.

4.2 – Avaliações Cinéticas

Foram realizados experimentos em banho finito, em que 0,6g de biomassa foram colocados em contato, sob agitação constante, com 26 mL da dispersão água/hidrocarbonetos, de concentração 23,1%, e uma relação mL de hidrocarboneto por grama de biomassa (R_{HCB}) igual a 10. Os pontos para as curvas cinéticas foram obtidos, em experimentos individuais, variando apenas o tempo de contato entre a biomassa e a dispersão água/hidrocarbonetos que variou de 5 a 60 minutos. As Figuras de 22 a 26 mostram o efeito do tempo de contato da dispersão água/hidrocarbonetos sobre a concentração final na fase fluida. As curvas cinéticas experimentais e a comparação das mesmas com o modelo difusional descrito anteriormente estão mostradas nas Figuras de 27 a 30.

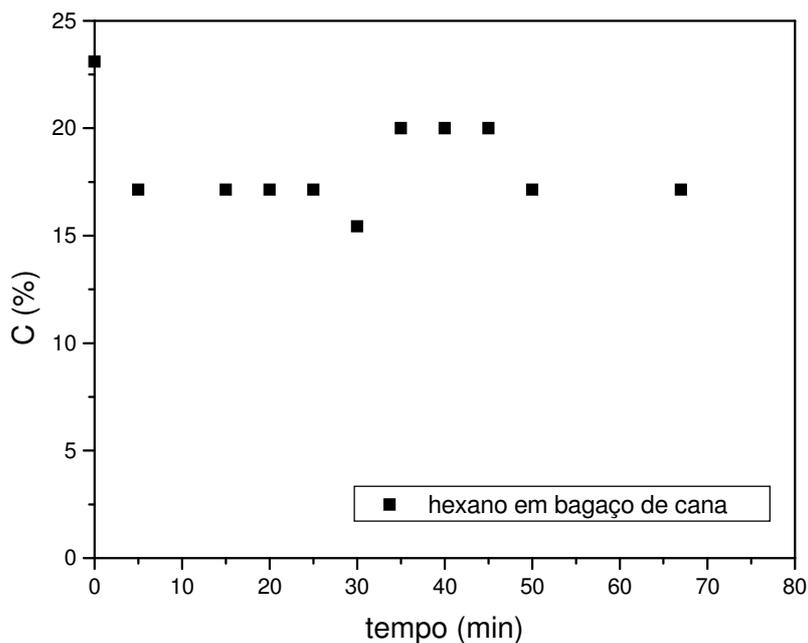


Figura 22 - Efeito do tempo de contato de hexano em bagaço de cana sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$

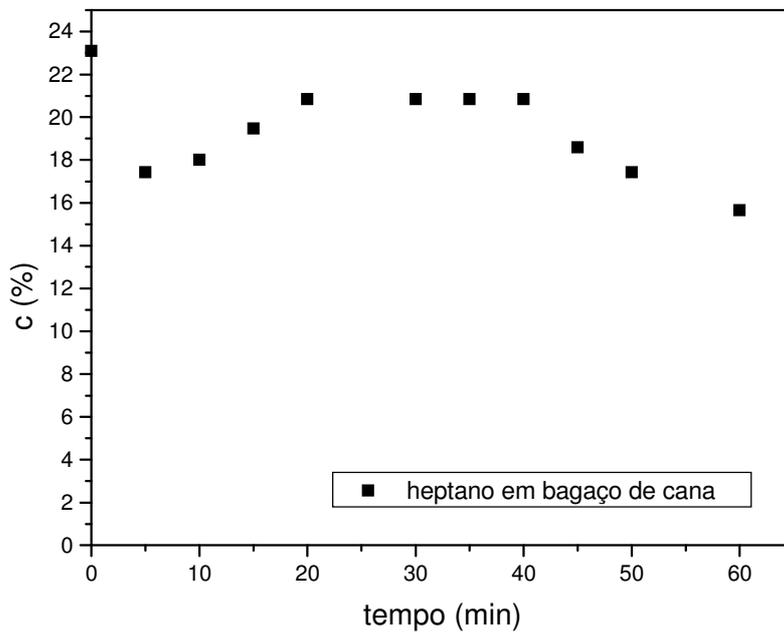


Figura 23 - Efeito do tempo de contato de heptano em bagaço de cana sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$

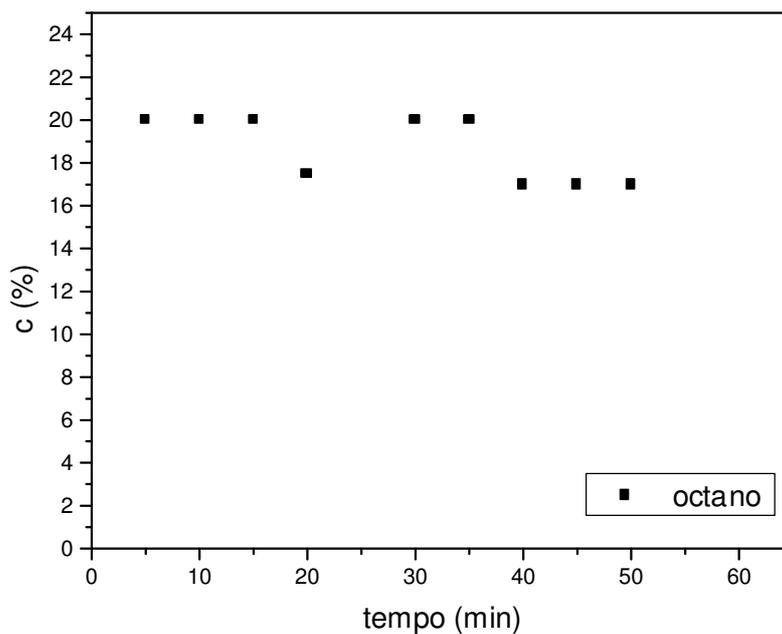


Figura 24 - Efeito do tempo de contato de iso-octano em bagaço de cana sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$

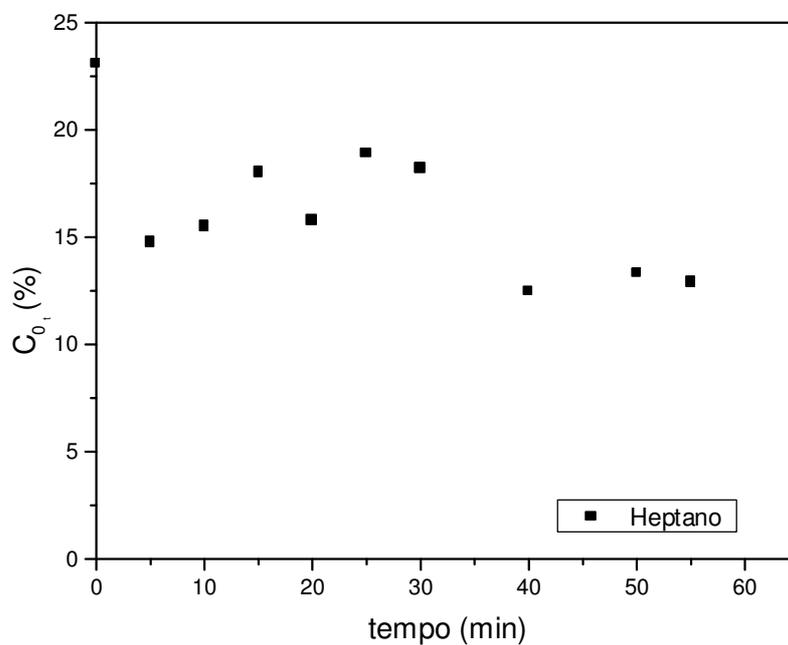


Figura 25 - Efeito do tempo de contato de heptano em mesocarpo de coco sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$

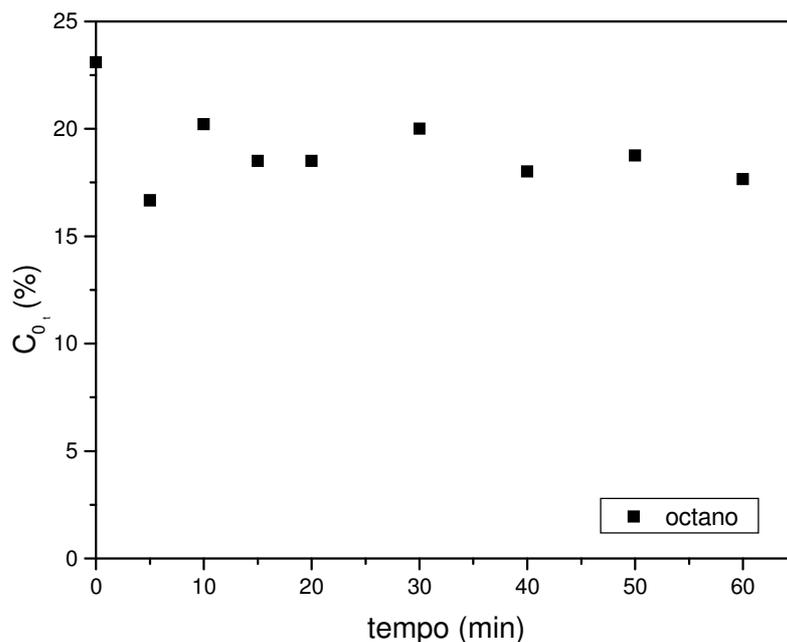


Figura 26 - Efeito do tempo de contato de iso-octano em mesocarpo de coco sobre a concentração final na fase líquida. $R_{HCB} = 10$

As Figuras de 22 a 26 mostram uma pequena capacidade de adsorção para ambas as biomassas, porém o que ocorre na verdade é que, tanto o bagaço de cana, quanto o mesocarpo de coco adsorvem também a água contida na dispersão e nas referidas Figuras são mostradas apenas as concentrações finais dos hidrocarbonetos, as quais são afetadas pela quantidade de água que foi adsorvida. A Figura 27 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção de Heptano puro em bagaço de cana. Foram usados 26 mL de heptano em contato com 0,6 g de bagaço de cana sob agitação constante da mesma forma que os experimentos anteriores.

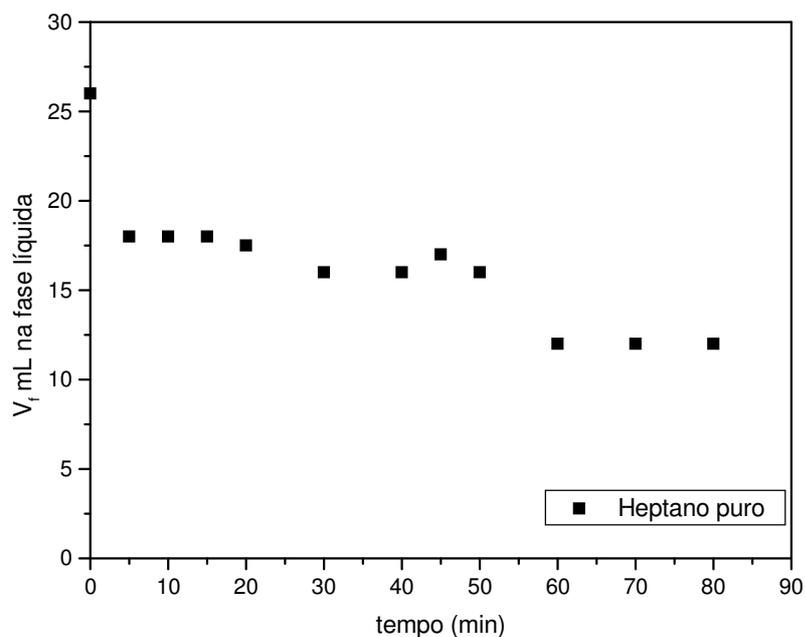


Figura 27 - Efeito do tempo de contato do heptano puro em bagaço de cana sobre o volume final de heptano na fase líquida.

Observa-se na Figura 27, que após 50 minutos de contato, 60% do heptano foi adsorvido, chegando possivelmente à capacidade máxima de adsorção, pois a relação heptano puro/grama de adsorvente é muito alta, $R_{\text{HCB}}=43,33$. Mas, dá uma idéia da quantidade adsorvida ao longo do tempo.

As Figuras 28, 29 e 30, mostram curvas para cinética de adsorção de hexano, heptano e iso-octano, em bagaço de cana.

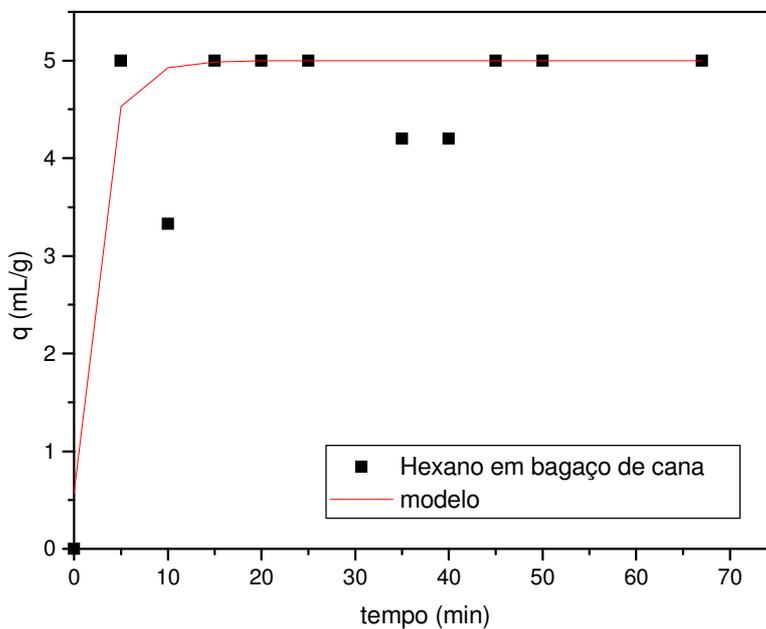


Figura 28 – Cinética de adsorção de hexano em bagaço de cana, $R_{HCB} = 10$.

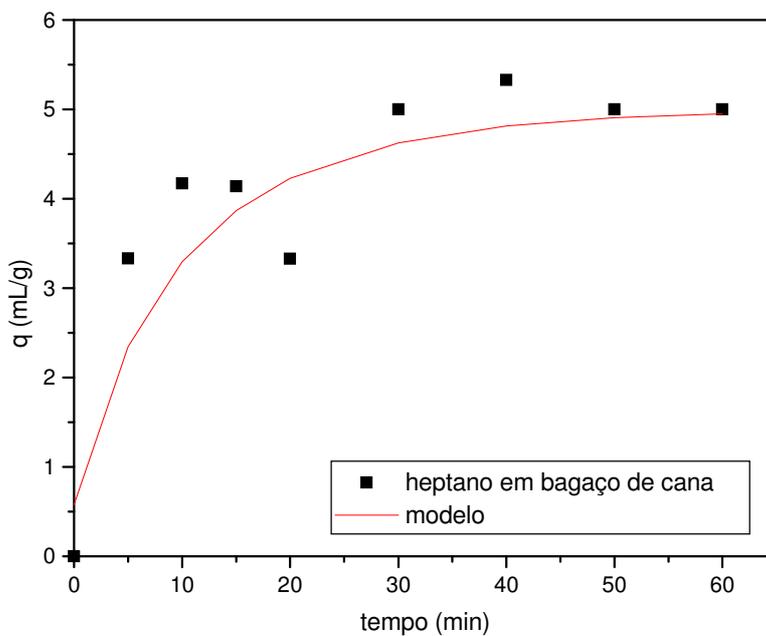


Figura 29 – Cinética de adsorção de heptano em bagaço de cana, $R_{HCB} = 10$

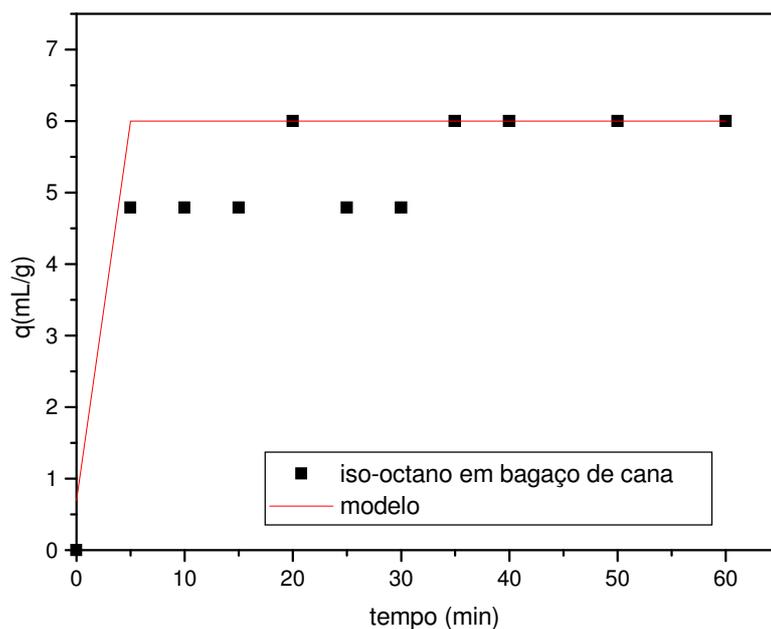


Figura 30 – Cinética de adsorção de Iso-octano em bagaço de cana, $R_{HCB}=10$.

As Figuras 31 e 32 mostram curvas para cinética de adsorção de hexano, heptano e iso-octano em mesocarpo de coco.

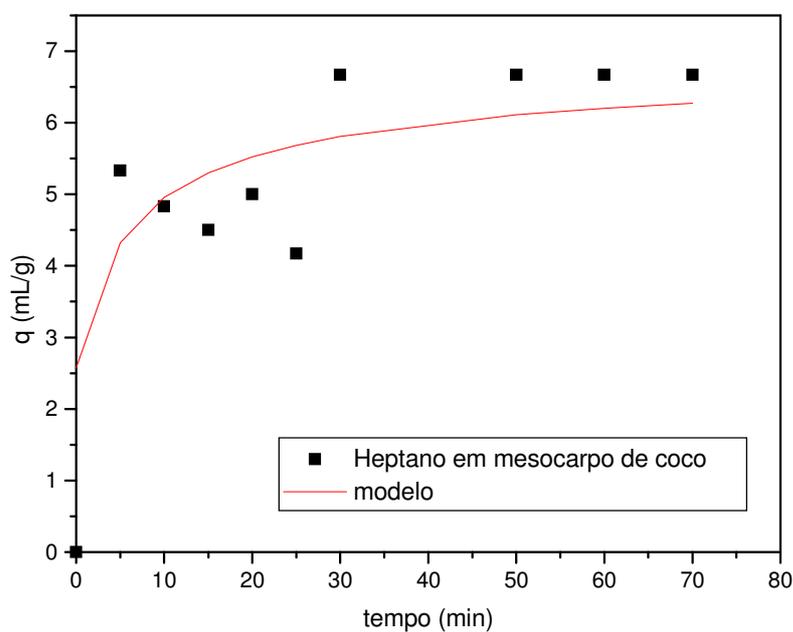


Figura 31 – Cinética de adsorção de heptano em mesocarpo de coco, $R_{HCB} = 10$

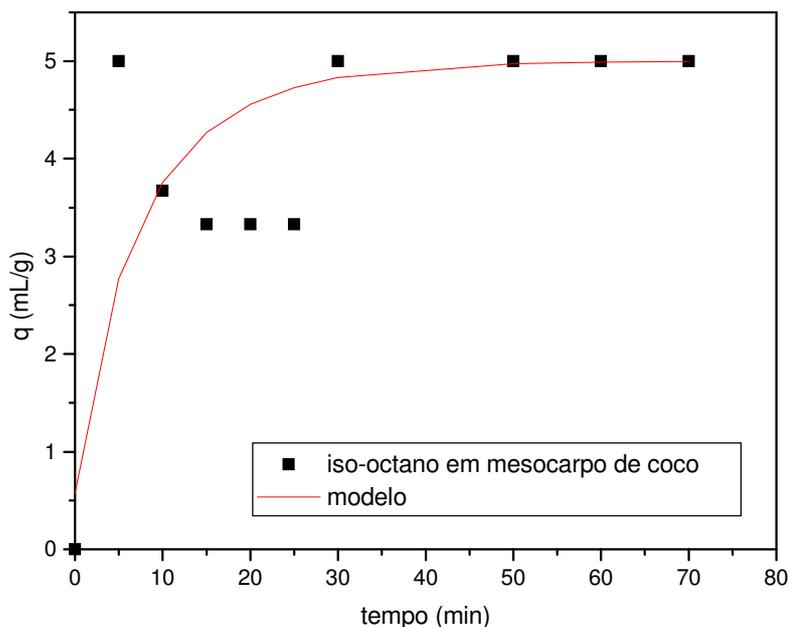


Figura 32 – Cinética de adsorção de iso octano em mesocarpo de coco, R_{HCB10}

Analisando as curvas cinéticas, tanto para bagaço de cana como para o mesocarpo de coco, pode-se observar que a cinética é muito rápida e apresenta alguns pontos que fogem ao comportamento cinético esperado, pois para determinados tempos de contato, há uma redução na quantidade de hidrocarboneto adsorvida, isto talvez possa ser explicado, mais uma vez, pelo fato de que as biomassas estudadas adsorverem também água. Pois na composição média desses tipos de biomassas, estão presentes a lignina, que é organofílica, mas também a celulose que é hidrofílica. Segundo KRÄSSIG (1992), a adsorção de água na celulose promove o colapso dos poros, dificultando assim a entrada de outros substratos. Isto pode ter ocorrido com as biomassas em estudo, visto que, tanto o bagaço de cana, quanto o mesocarpo de coco são ricos em celulose. Porém, a água faz “inchar” os poros e de alguma forma, ao longo do tempo de contato sob forte agitação, esses poros “inchados”, são ocupados pelos hidrocarbonetos. Quanto ao modelo difusional, observa-se que há uma tendência ao ajuste, que é afetado pelo fato de que o modelo não prediz esse comportamento excepcional que dá a impressão de que, em algum momento há a dessorção do hidrocarboneto, seguida de nova adsorção.

Os coeficientes de difusão efetivos, obtidos a partir do modelo difusional utilizado para ajustar as curvas cinéticas (equação 15), estão listados na Tabela 10. Em que se pode observar que apesar dos desvios de um comportamento cinético ideal, os coeficientes de correlação estão razoavelmente bons, significando que o ajuste dos dados experimentais é satisfatório.

Tabela 10 – Coeficientes obtidos a partir do Modelo Difusional usado para ajustar as curvas cinéticas.

Parâmetro	Bagaço de Cana		
	Coef. de Difusão (m ² /s) X 10 ¹⁴	% de variação explicada	Coef. de correlação
HEXANO	0,7906	0,8084	0,8991
HEPTANO	0,2146	0,8742	0,8742
ISO-OCTANO	7,2465	0,9595	0,9795

Observa-se que o coeficiente de difusão efetivo para o iso-octano, foi uma ordem de grandeza maior do que os demais e o hexano tem coeficiente de difusão efetivo cerca de três vezes maior do que o heptano. Vale salientar que o hexano e o heptano utilizados, são mistura de isômeros, o hexano tem cinco isômeros e o heptano nove, porém não são quantificadas as quantidades de cada isômero no reagente utilizado. Já o iso-octano utilizado é considerado puro no que diz respeito à presença de isômeros. Logo no iso-octano, o efeito dinâmico é apenas dele, enquanto para o hexano e o heptano, os efeitos dinâmicos correspondem a todos os isômeros presentes.

Para tentar entender melhor a cinética de adsorção, foram feitos gráficos mostrando a cinética de adsorção da água e do hidrocarboneto contido na dispersão, em bagaço de cana, nas mesmas condições que as curvas cinéticas anteriores.

As Figuras de 33 a 35 mostram a cinética de adsorção dos hidrocarbonetos e da água correspondente à dispersão.

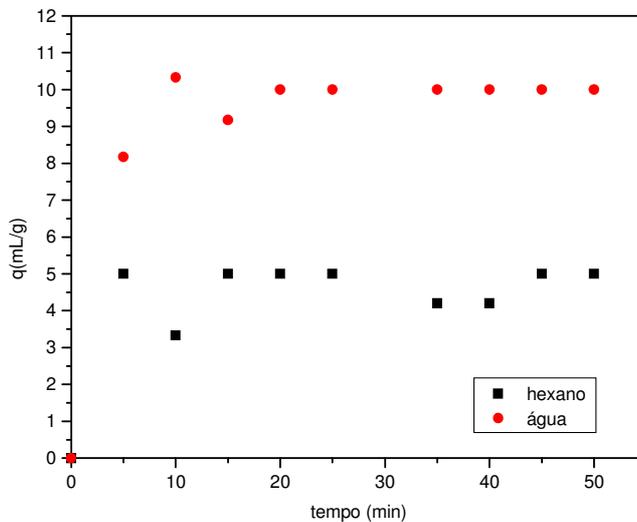


Figura 33 – Cinética de adsorção de hexano e água em bagaço de cana,
 $R_{HCB}=10$.

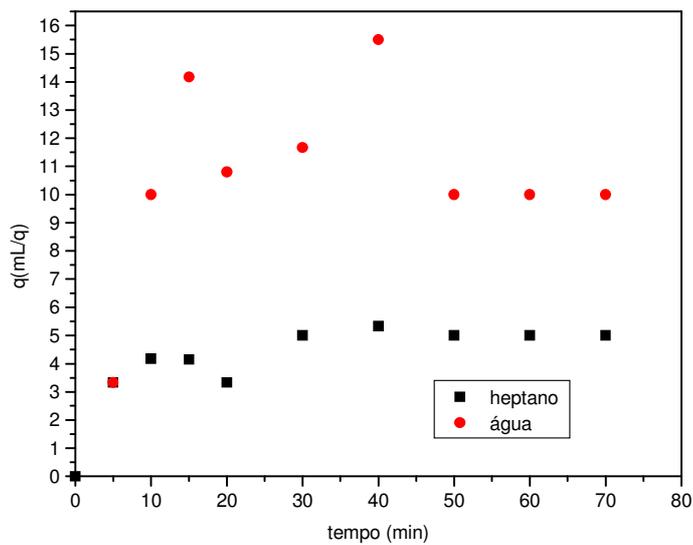


Figura 34 – Cinética de adsorção de heptano e água em bagaço de cana,
 $R_{HCB}=10$.

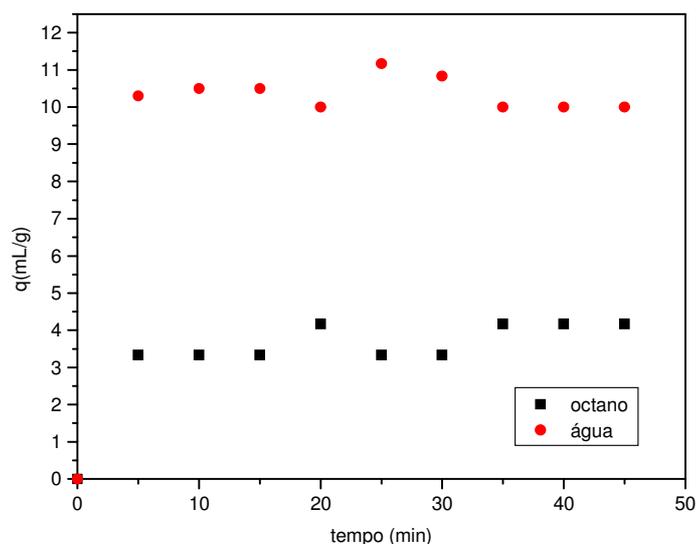


Figura 35 – Cinética de adsorção de Iso-octano e água em bagaço de cana, $R_{HCB}=10$.

Analisando as Figuras de 33 a 35, pode-se perceber que a quantidade de água adsorvida é sempre superior à quantidade de hidrocarboneto adsorvido. Vale observar que a molécula da água é bem menor do que as dos hidrocarbonetos e sendo o material hidrofílico, há uma tendência lógica na retenção de água. Porém o que é relevante é que apesar de ser hidrofílica, a quantidade retida de hidrocarbonetos na biomassa, em termos percentuais, nunca foi inferior a 30%. Visto que a quantidade utilizada de hidrocarboneto por experimento foi de 6,0mL e a quantidade adsorvida foi sempre igual ou superior a 2,0mL. Para melhor observar o efeito da água na adsorção dos hidrocarbonetos, a Figura 36 mostra a cinética de adsorção de água pura e também de heptano puro em bagaço de cana.

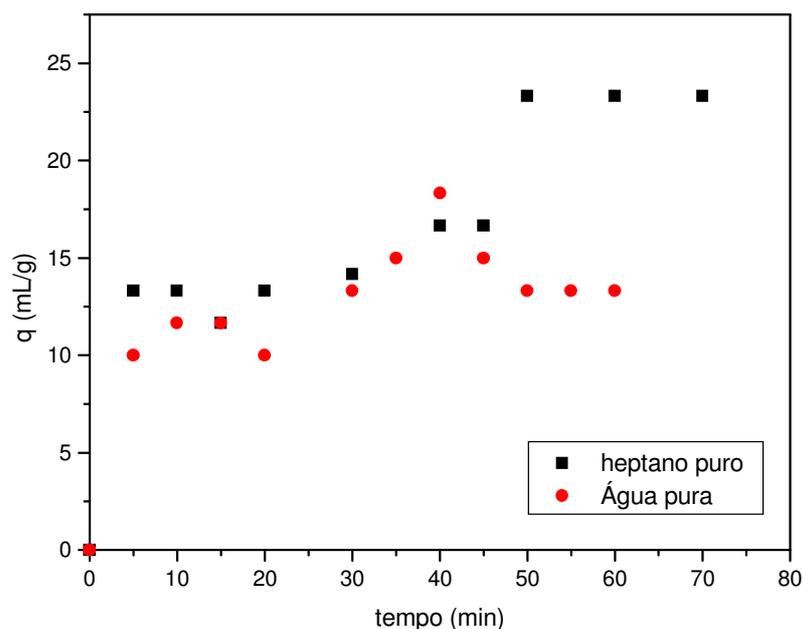


Figura 36 – Cinética de adsorção de heptano puro e água pura em bagaço de cana.

Como não há competição, percebe-se que a quantidade de heptano puro adsorvido, tem um comportamento semelhante à adsorção de água, chegando até a superar a quantidade de água adsorvida, indicando assim, que realmente a água presente na dispersão água/hidrocarbonetos interfere na quantidade de hidrocarboneto adsorvido.

É importante salientar que o efeito da água sobre a adsorção dos hidrocarbonetos aqui estudados existe, mas não invalida a utilização do bagaço de cana e do mesocarpo de coco como adsorventes de efluentes contaminados por hidrocarbonetos, pois, mesmo com o efeito da água, a quantidade de hidrocarboneto que é retida na biomassa ainda é significativa.

4.3 – Avaliações de Equilíbrio

Com o objetivo de avaliar a possibilidade da influência isolada de um dos componentes da mistura sobre a adsorção global, foram realizados experimentos em que 0,2g de biomassa eram mantidos em contato com 6,0 mL da dispersão água/hidrocarbonetos, por 60 minutos sob agitação constante. A concentração da dispersão variou de 5 a 50% em cada isoterma. Em cada isoterma especificamente, a relação entre as quantidades de hidrocarbonetos variava, no

entanto, a concentração global da dispersão, variou uniformemente para todas as curvas. A metodologia utilizada foi a mesma descrita no capítulo anterior.

A Tabela 11 contém os valores dos parâmetros de equilíbrio, obtidos para cada hidrocarboneto individualmente, quando ajustados ao modelo de Langmuir (eq.3), conforme SANTOS (2005).

Tabela 11 Valores dos parâmetros de equilíbrio por ajuste à equação de Langmuir.

Componente	q_s (mL/g)		b	
	Mesocarpo de coco	Bagaço de cana	Mesocarpo de coco	Bagaço de cana
Hexano	10,705	6,810	0,124	0,184
Heptano	10,732	7,346	0,128	0,516
Iso-octano	11,258	7,359	0,162	0,767

Fonte: SANTOS (2005)

As Figuras de 37 a 40, apresentam isotermas de adsorção da mistura multicomponente de hidrocarbonetos (hexano, heptano e iso-octano) em bagaço de cana, obtidos no presente trabalho.

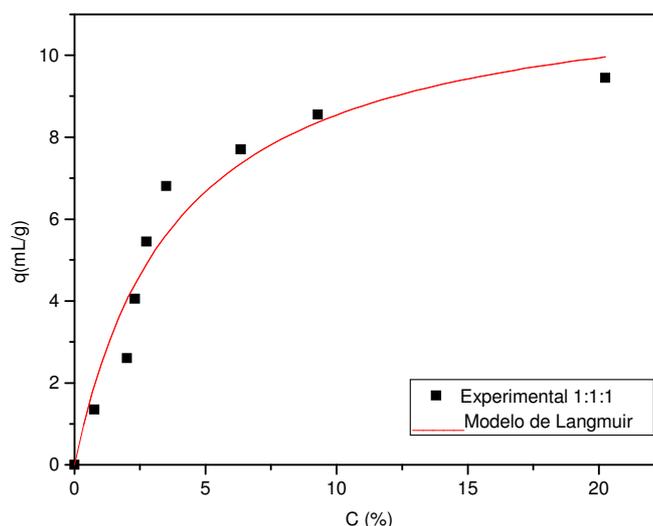


Figura 37 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção igual dos hidrocarbonetos (1:1:1) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

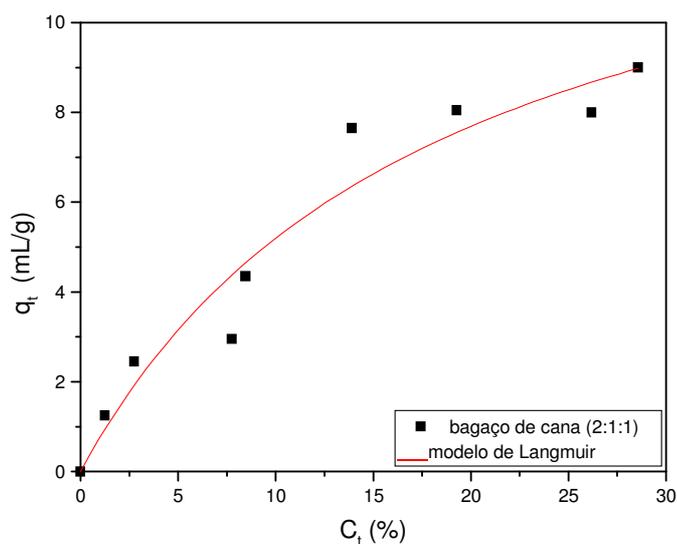


Figura 38 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do hexano e uma parte de heptano e outra do iso-octano. (2:1:1) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

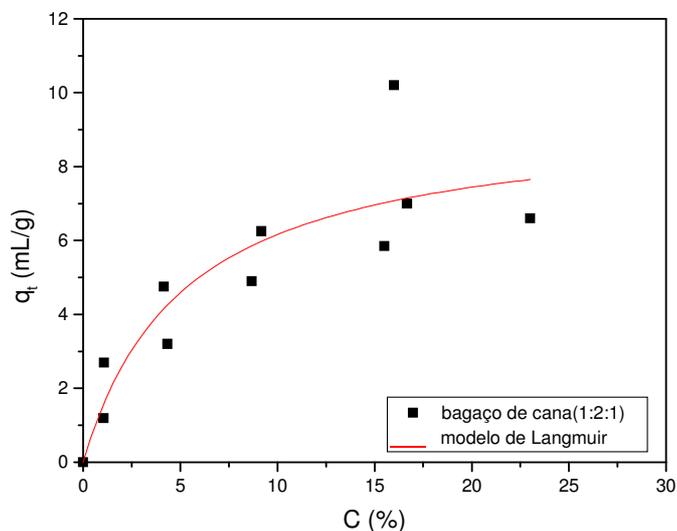


Figura 39 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do heptano e uma parte de hexano e outra do iso-octano. (1:2:1) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

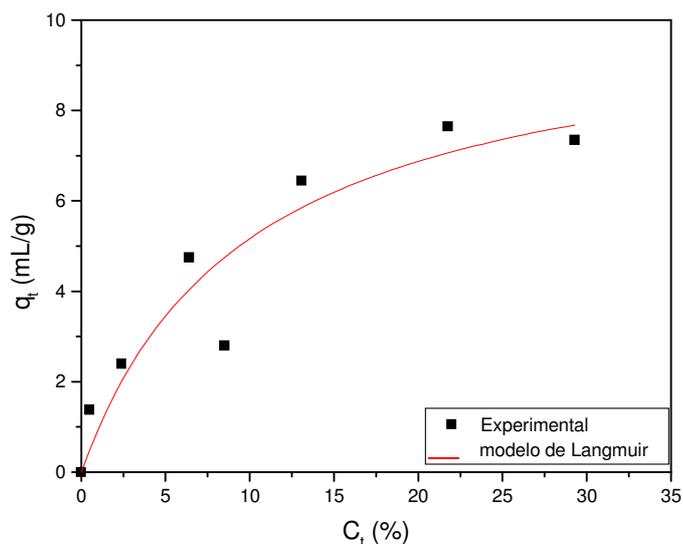


Figura 40 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do iso-octano e uma parte de hexano e outra do heptano (1:1:2) em bagaço de cana. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

As Figuras de 41 a 44, mostram as isotermas de adsorção da mistura de hidrocarbonetos em mesocarpo de coco, sob as mesmas condições que foram usadas para o bagaço de cana.

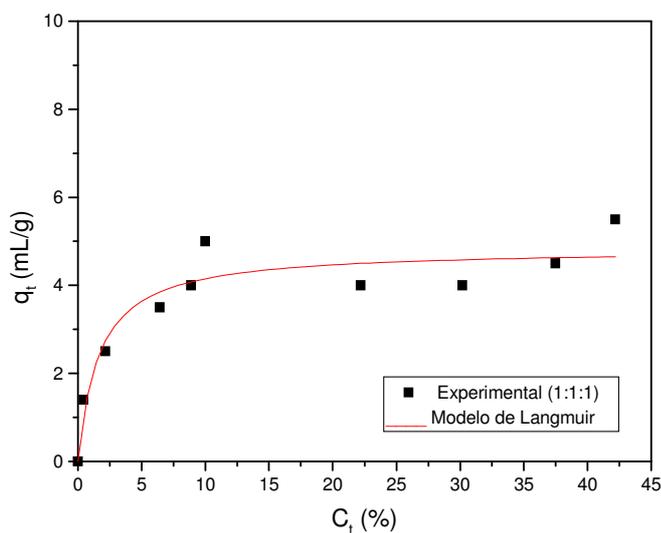


Figura 41 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção igual dos hidrocarbonetos (1:1:1) em mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

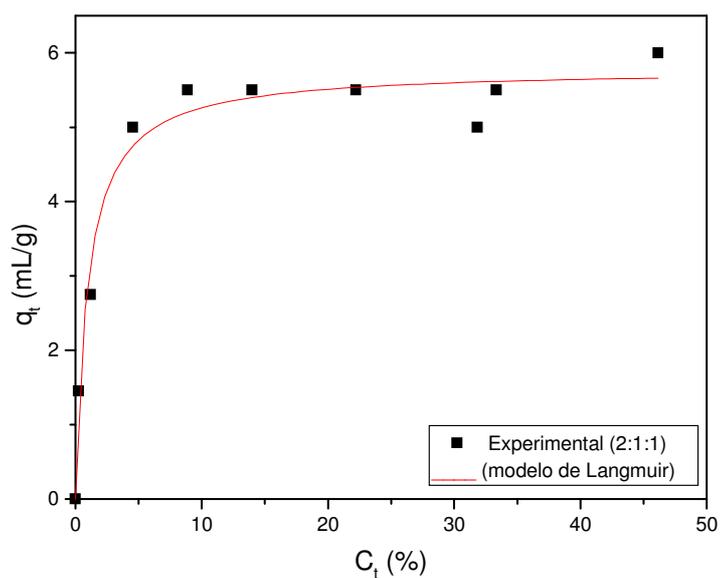


Figura 42 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do hexano e uma parte de heptano e outra do iso-octano. (2:1:1) em mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

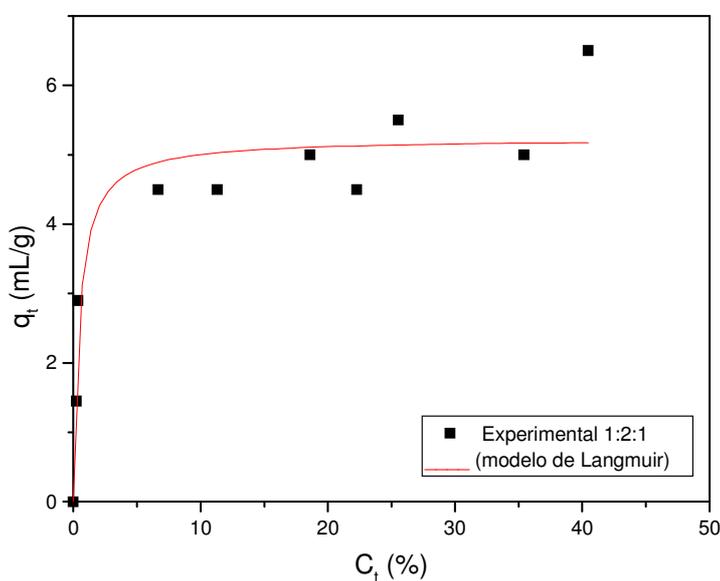


Figura 43 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do heptano e uma parte de hexano e outra do iso-octano. (1:2:1) em mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variando de 5 a 50%.

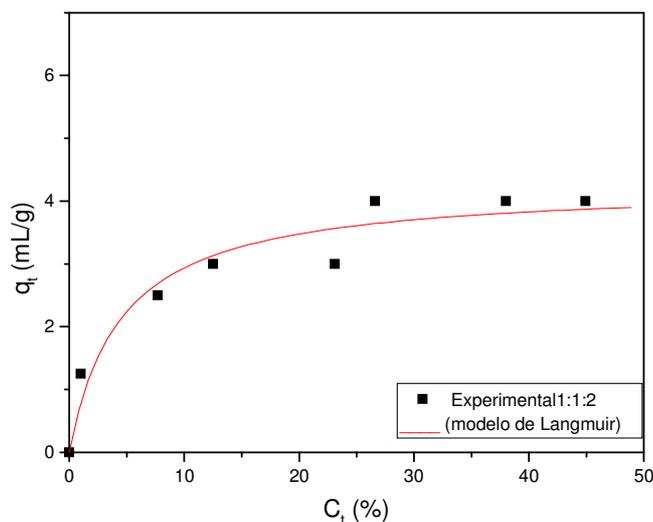


Figura 44 – Isoterma de adsorção global da mistura de hexano, heptano e octano, contendo uma proporção dupla do iso-octano e uma parte de hexano e outra do heptano (1:1:2) mesocarpo de coco. A concentração global inicial, variou de 5 a 50%.

Conforme as figuras, percebe-se que as isotermas podem ser consideradas do tipo favoráveis, pois apresentam concavidade voltada para baixo, tanto para o bagaço de cana quanto para o mesocarpo de coco. Por outro lado, correspondem ao tipo I da classificação de BET (Ruthven, 1984). De acordo com o formato observado nas isotermas, os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de isoterma de Langmuir, Equação 3.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bc}{1+bc} \quad (3)$$

Em que, q_s é a quantidade máxima adsorvida em mL/g e b é o parâmetro de Langmuir. O ajuste foi realizada pelo método de regressão não linear, mediante o programa Microcal Origin[®]. Verifica-se que em geral, o modelo prediz adequadamente o comportamento experimental. Na Tabela 12 são mostrados os valores dos parâmetros q_s e b , obtidos pelo ajuste das isotermas de adsorção da

dispersão hidrocarbonetos/água em bagaço de cana-de-açúcar e mesocarpo de coco, para as diversas proporções iniciais de hidrocarbonetos na dispersão em água.

Tabela 12 – Parâmetros de Langmuir obtidos pela Equação 3,

Biomassa	Composição	q_s (mL/g)	b
Bagaço de cana	1:1:1	10,5730	$0,2565 \pm 0,0707$
	2:1:1	11,4223	$0,0543 \pm 0,0025$
	1:2:1	7,3909	$0,1910 \pm 0,1183$
	1:1:2	8,272	$0,1011 \pm 0,0059$
Mesocarpo de coco	1:1:1	4,5297	$0,6105 \pm 0,2675$
	2:1:1	5,78264	$1,0093 \pm 0,2234$
	1:2:1	5,2351	$2,1519 \pm 0,8717$
	1:1:2	4,25833	$0,2218 \pm 0,0987$

Como se observa na Tabela 12, os parâmetros de Langmuir dependem da proporção inicial de hidrocarbonetos presentes na mistura. Este resultado era esperado, já que as isotermas aqui apresentadas representam a adsorção global dos hidrocarbonetos. Nesse sentido, as constantes encontradas não têm um significado termodinâmico rigoroso, sendo apenas parâmetros de ajuste empíricos destinados a propósitos preditivos do comportamento dos contaminantes orgânicos no processo de adsorção na biomassa, especialmente quanto a sua capacidade adsortiva. É interessante observar que os valores da capacidade máxima de adsorção, q_s aumentam com a quantidade de hexano inicial na mistura de hidrocarbonetos, tanto para o bagaço de cana, quanto para o mesocarpo de coco. Passando de 7,4 mL/g no caso de excesso de heptano, para

11,4 mL/g quando o hexano está presente em dupla proporção, quando a biomassa adsorvente é o bagaço de cana, e variando de aproximadamente 5,2mL/gno caso do excesso de heptano, para 5,9mL/g, quando o excesso é de hexano. Este aumento da capacidade de adsorção deve estar relacionado provavelmente ao seu menor tamanho molecular.

Observa-se também que, comparando as biomassas, o bagaço de cana, para este sistema, em que há uma mistura de hidrocarbonetos, mostrou maior capacidade de adsorção do que o mesocarpo de coco, contrariando os experimentos individuais, em que o desempenho do mesocarpo foi melhor, como mostra a Tabela 12 cujos dados foram obtidos por SANTOS (2005).

4.4 – Avaliações em coluna de leito fixo

Os experimentos em coluna de leito fixo, foram realizados em um leito de biomassa com altura de 23,6 cm e vazão de entrada da dispersão água/hidrocarbonetos na coluna igual a 2,8 mL/s, utilizando o sistema descrito anteriormente.

Foram obtidas curvas de ruptura variando-se a concentração total de hidrocarbonetos na dispersão e também mantendo a concentração total, porém variando a relação entre os hidrocarbonetos, de modo que a concentração total variou entre 6% e 24% e a relação entre os hidrocarbonetos variou segundo um planejamento experimental fatorial 2^3 , com dois experimentos no ponto central, conforme a Tabela 13.

A Tabela 14 mostra os valores descodificados (reais), para o planejamento descrito anteriormente. Na Tabela 14 pode-se observar que as variáveis de entrada são as concentrações do hexano, heptano e do iso-octano. O nível inferior da concentração igual a 6,0%, o nível superior igual a 24% e o ponto central igual a 15%. As concentrações individuais dos hidrocarbonetos variando de 2 a 8%.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória para evitar distorções estatísticas que pudessem comprometer a qualidade dos resultados obtidos e dos efeitos calculados para as variáveis estudadas.

Tabela 13 – Matriz do planejamento experimental fatorial do tipo 2^3

Experimento	Hexano (C ₆)	Heptano (C ₇)	Iso- Octano (C ₈)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0

Tabela 14 – Valores descodificados (reais), da matriz experimental para planejamento fatorial 2^3 .

Experimento	Hexano (C ₆) (%)	Heptano (C ₇) (%)	Iso- Octano (C ₈) (%)
1	2	2	2
2	8	2	2
3	2	8	2
4	8	8	2
5	2	2	8
6	8	2	8
7	2	8	8
8	8	8	8
9	5	5	5
10	5	5	5

4.4.1 – Resultados do planejamento experimental

A Figura 45 mostra as curvas obtidas para os dois experimentos realizados no ponto central, caracterizando assim a reprodutibilidade dos experimentos.

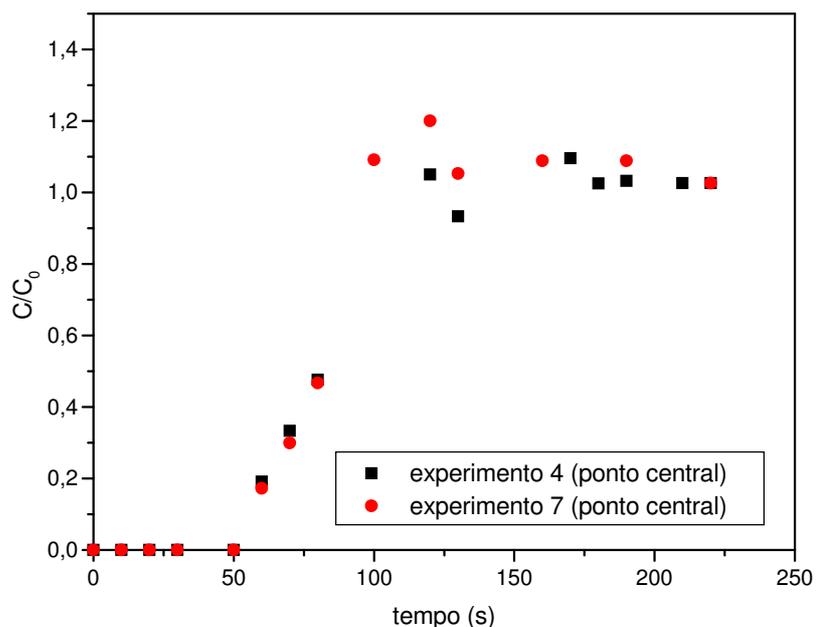


Figura 45 - Curvas de ruptura para adsorção da mistura de hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 15%, sendo 5% de Hexano, 5% de Heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

Como o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho do leito fixo de biomassa na adsorção dos hidrocarbonetos, hexano, heptano e iso-octano, foram escolhidos como variável resposta para o planejamento experimental, o tempo de ruptura da curva, (t_{ruptura}), o tempo necessário para reter até 80% dos hidrocarbonetos ($t_{0,8}$) e o tempo necessário para reter até 70% dos hidrocarbonetos ($t_{0,7}$).

Através de um software estatístico, foram obtidos os valores da análise da variância para o ajuste do modelo proposto. A Tabelas 15 contém os valores da variância (ANOVA) para o bagaço de cana para cada variável resposta, com 95% de confiança.

Tabela 15 – Análise da variância (ANOVA) para o mesocarpo de coco com 95% de confiança

Retenção	Qualidade do ajuste	Coeficiente de correlação	Teste F calculado (Fc)	Teste F tabelado (Ft)	Teste Fc/Ft
80%	0,98455	0,99657	82,95	19,35	4,29
70%	0,97528	0,99451	51,73	19,35	2,67
Ruptura	0,97707	0,99491	55,80	19,35	2,88

Apesar de que os valores do teste F calculado sobre o F tabelado tenham dado valores relativamente baixos, o modelo empírico utilizado é estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança.

As equações empíricas para cada um dos modelos estão listadas na Tabela 16

Tabela 16 – Modelos matemáticos codificados

Resposta	Modelo
Tempo para reter 80%	$t = 68,184 - 30C_6 - 25C_7 + 20C_6C_7 + 20C_8C_6 + 25C_8C_7 - 25C_6C_7C_8 + C_8$
Tempo para reter 70%	$t = 76,55 - 26,25C_6 - 28,75C_7 + 21,25C_6C_7 + 11,25C_8C_6 + 23,75C_8C_7 - 21,25C_6C_7C_8 + C_8$
Tempo de Ruptura	$t = 68,86 - 32,375C_6 - 22,375C_7 + 21,125C_6C_7 + 25,125C_8C_6 + 20,125C_8C_7 - 16,375C_6C_7C_8 + C_8$

No diagrama Pareto pode-se observar os efeitos dos parâmetros de entrada, concentração inicial de Hexano, heptano e iso-octano sobre as variáveis de saída: tempo para retenção de 80% dos hidrocarbonetos ($t_{0,8}$), tempo para retenção de até 70% dos hidrocarbonetos ($t_{0,7}$) e o tempo de ruptura, ou seja, o tempo necessário para a primeira concentração diferente de zero na saída da coluna ($t_{ruptura}$). As superfícies de resposta mostram mais detalhadamente o comportamento entre os parâmetros de entrada e saída.

As Figuras 46, 47 e 48, mostram os diagrama Pareto para análise de cada uma das variáveis de resposta.

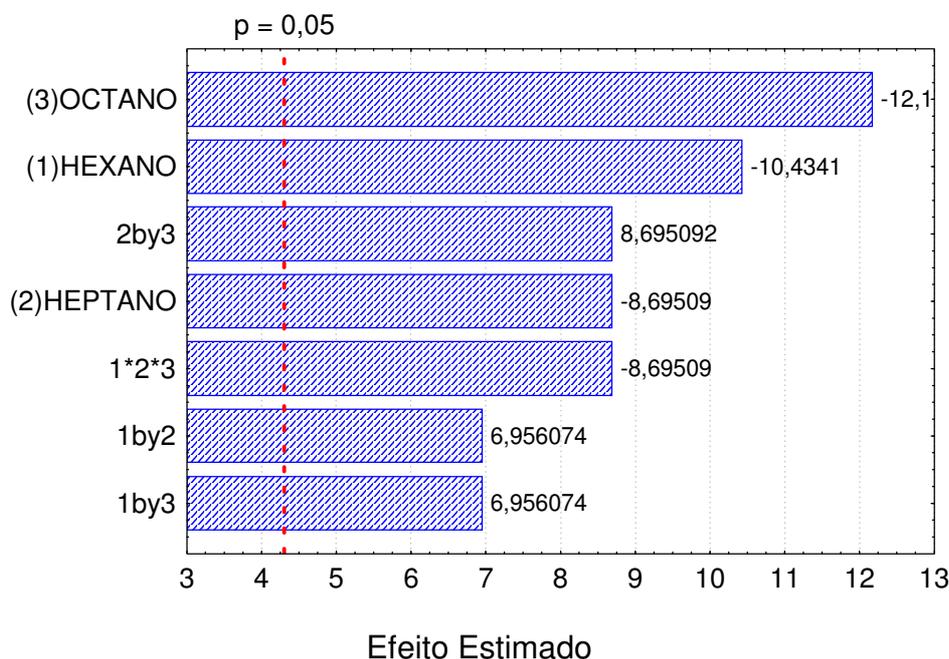


Figura 46 – Efeitos médios da concentração de hexano, heptano e iso-octano e da interação entre eles, no tempo máximo de operação do leito para que se tenha até 80% de retenção dos hidrocarbonetos.

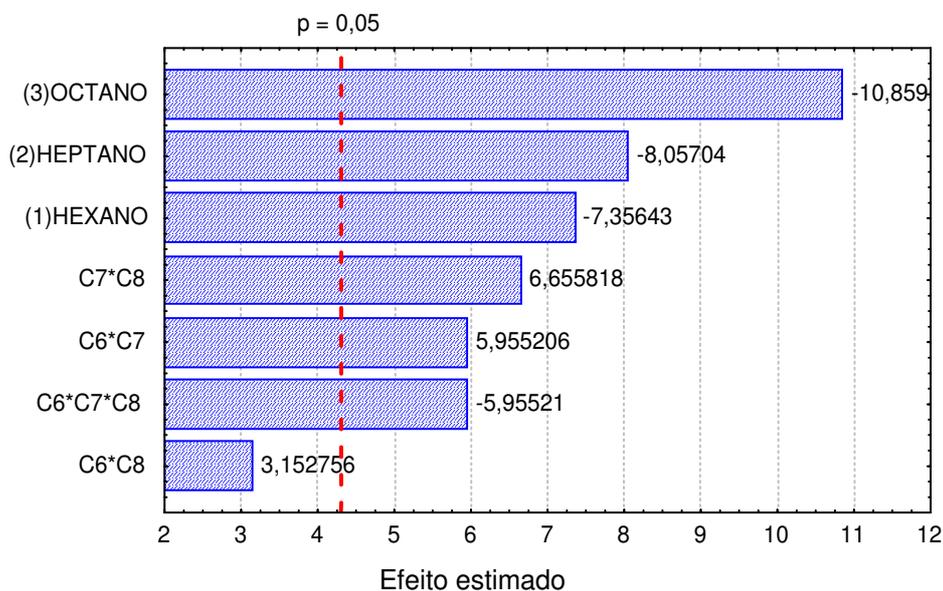


Figura 47 – Efeitos médios da concentração de hexano, heptano e iso-octano e da interação entre eles, no tempo máximo de operação do leito para que se tenha até 70% de retenção dos hidrocarbonetos.

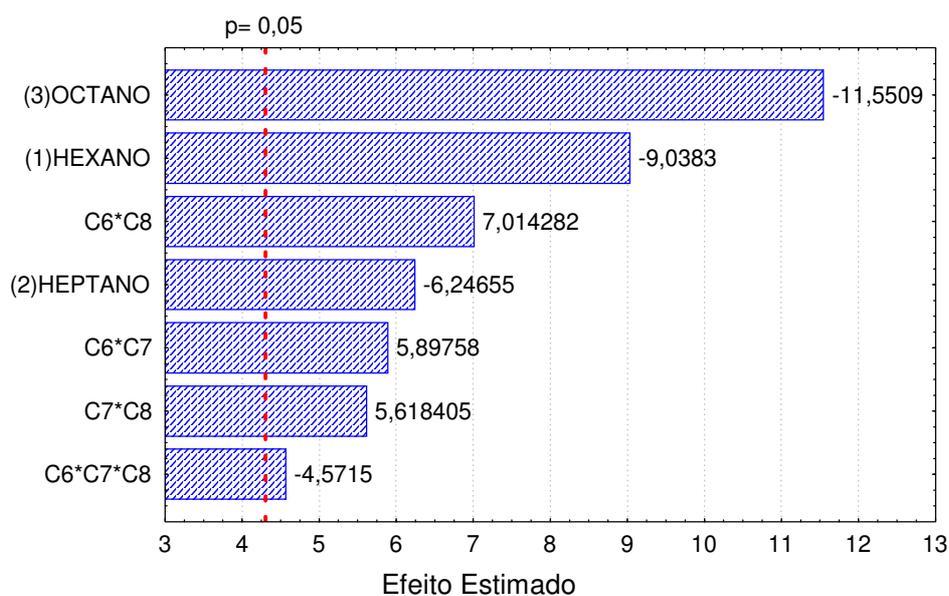


Figura 48 – Efeitos médios da concentração de hexano, heptano e iso-octano e da interação entre eles sobre tempo de ruptura do leito.

A partir das Figuras 46, 47 e 48, pode-se ver que todos os efeitos, com exceção da interação entre hexano e iso-octano (C6*C8), para retenção de até 70%, apresentam influência significativa. Todos os valores dos efeitos principais, concentrações do hexano, heptano e do iso-octano e também a interação entre os três, apresentam influência negativa, ou seja, a redução das concentrações, aumenta o tempo capaz de reter os hidrocarbonetos no leito.

As Figuras 49, 50 e 51 mostram a relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados para cada variável de saída, confirmando o perfeito ajuste do modelo empírico aos dados experimentais, em todos os casos estudados.

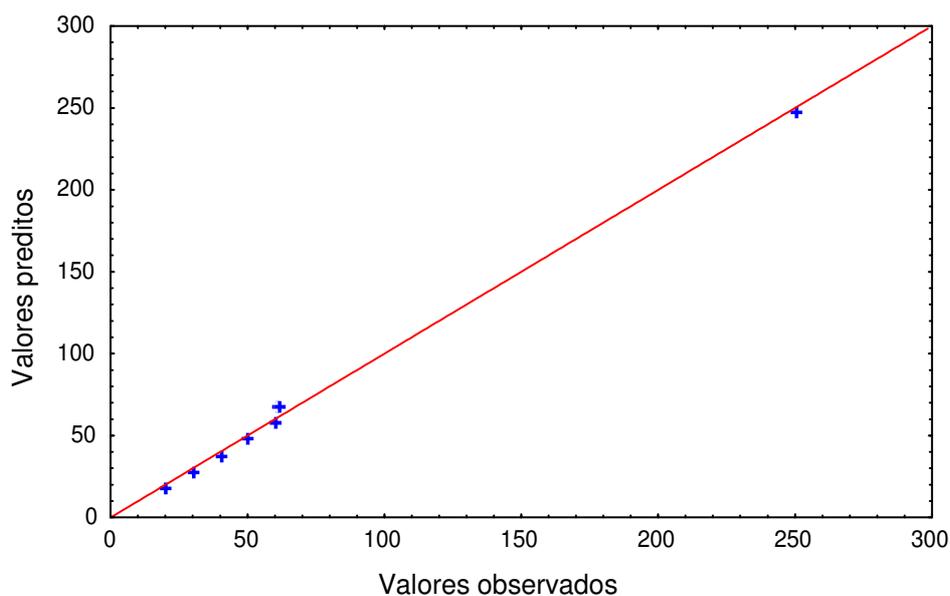


Figura 49 – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para o tempo de operação do leito, capaz de reter até 80% dos hidrocarbonetos.

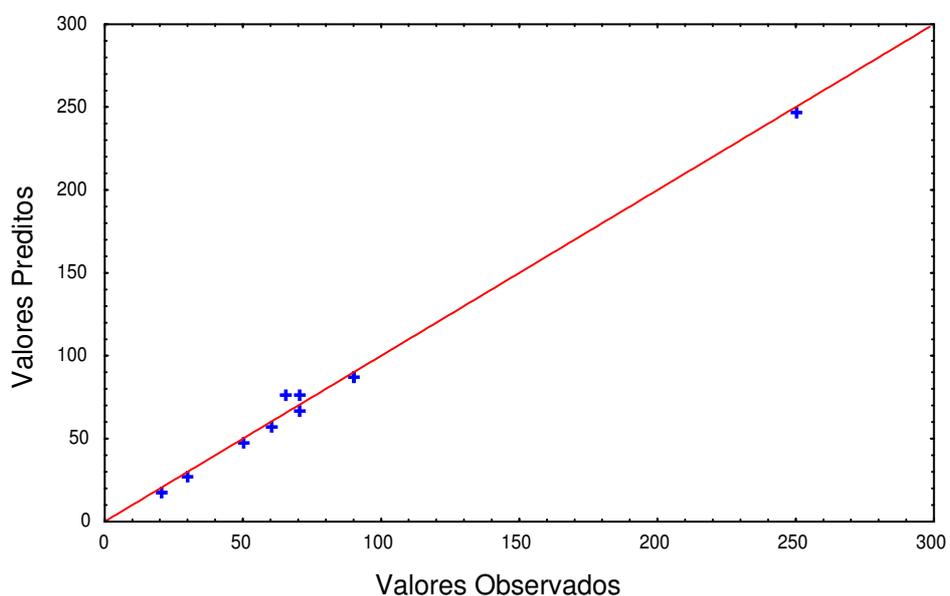


Figura 50 – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para o tempo de operação do leito, capaz de reter até 70% dos hidrocarbonetos.

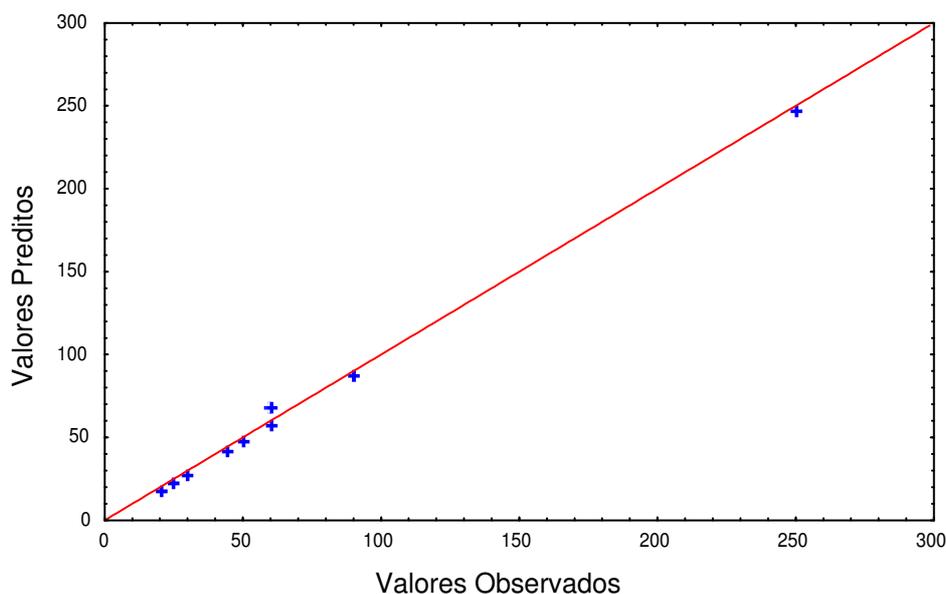


Figura 51 – Relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente para o tempo de ruptura do leito.

Nas Figuras 52, 53 e 54 estão representadas as superfícies de resposta construídas a partir dos modelos empíricos obtidos.

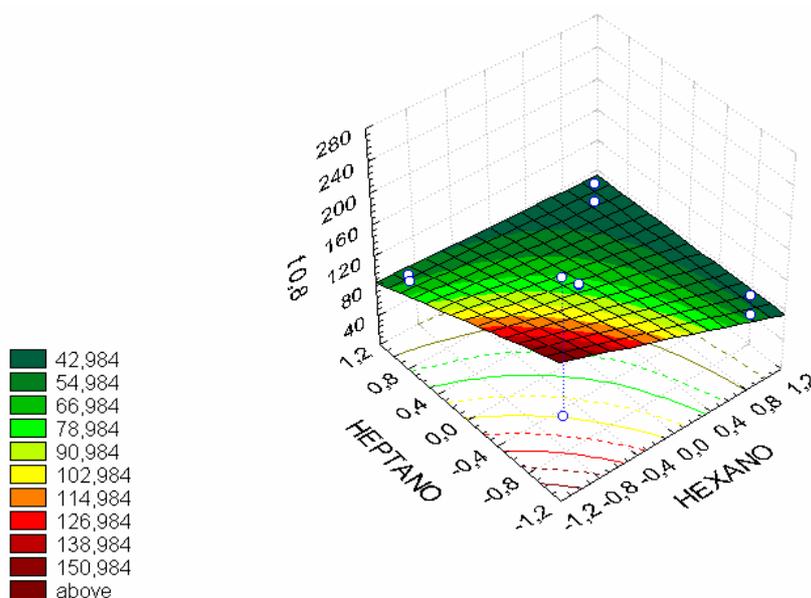


Figura 52– Influência das concentrações de hexano, heptano e iso-octano no tempo de operação do leito para que sejam retidos até 80% dos hidrocarbonetos em estudo.

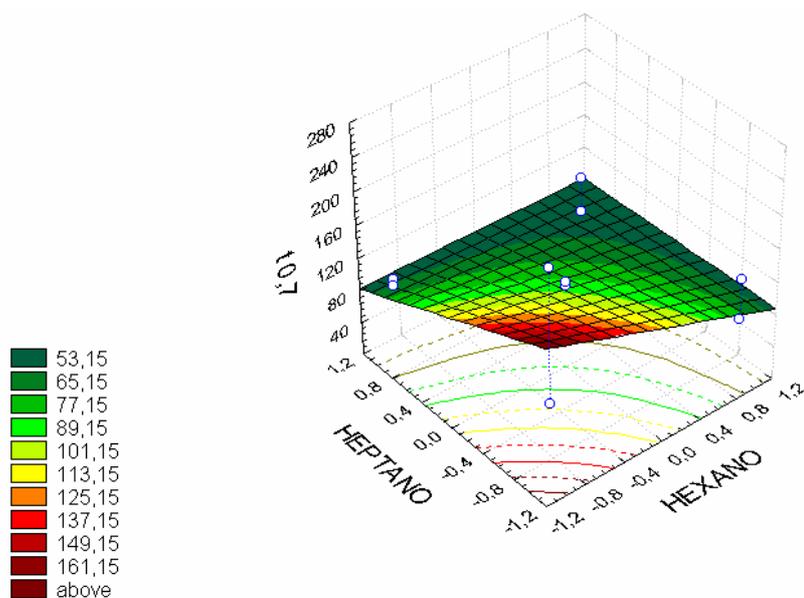


Figura 53 – Influência das concentrações de hexano, heptano e iso-octano no tempo de operação do leito para que sejam retidos até 70% dos hidrocarbonetos em estudo.

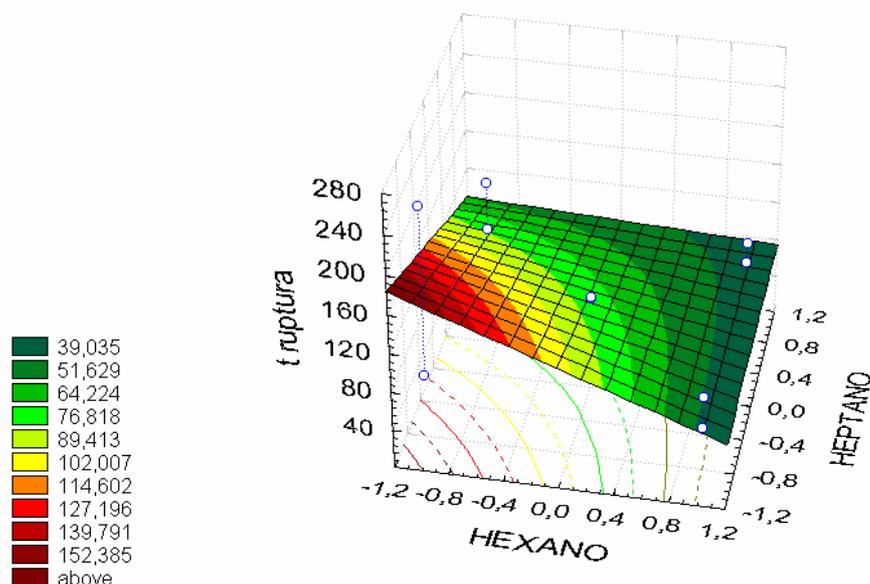


Figura 54 - Influência das concentrações de hexano, heptano e iso-octano no tempo de ruptura do leito.

As Figuras 52, 53 e 54 confirmam o modelo empírico obtido, pois em todos os casos, concentrações baixas dos hidrocarbonetos indicam maiores tempos de

operação do leito para que sejam retidas as quantidades especificadas dos hidrocarbonetos e também o tempo de ruptura do leito é maior.

As Figuras de 55 a 61, mostram as curvas de ruptura para a concentração total dos hidrocarbonetos na dispersão água/hidrocarbonetos para as diversas situações fornecidas pela matriz experimental utilizando um leito fixo de bagaço de cana “in natura” conforme descrito no Capítulo 3.

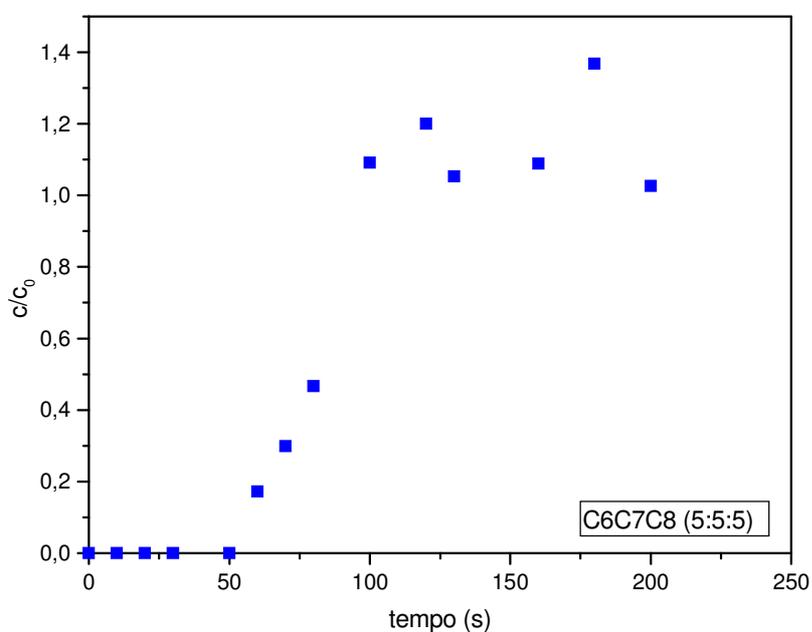


Figura 55 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 15%, sendo 5% de Hexano, 5% de Heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s , $H = 23,6$ cm.

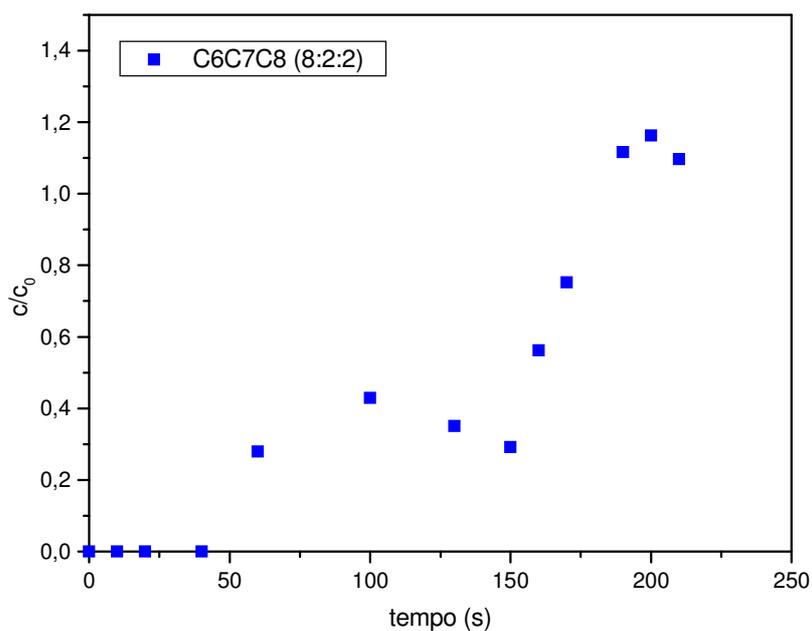


Figura 56 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 12%, sendo 8% de Hexano, 2% de Heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

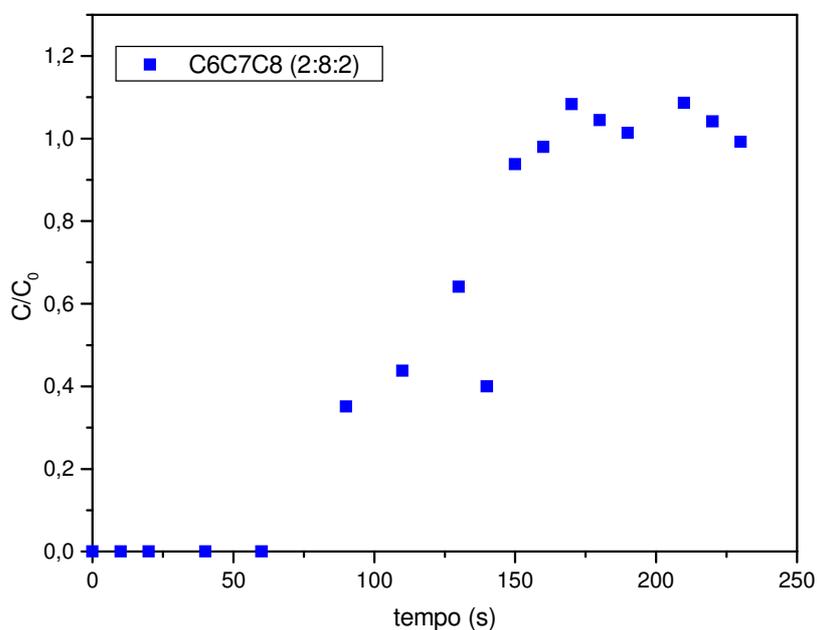


Figura 57 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 12%, sendo 2% de Hexano, 8% de Heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

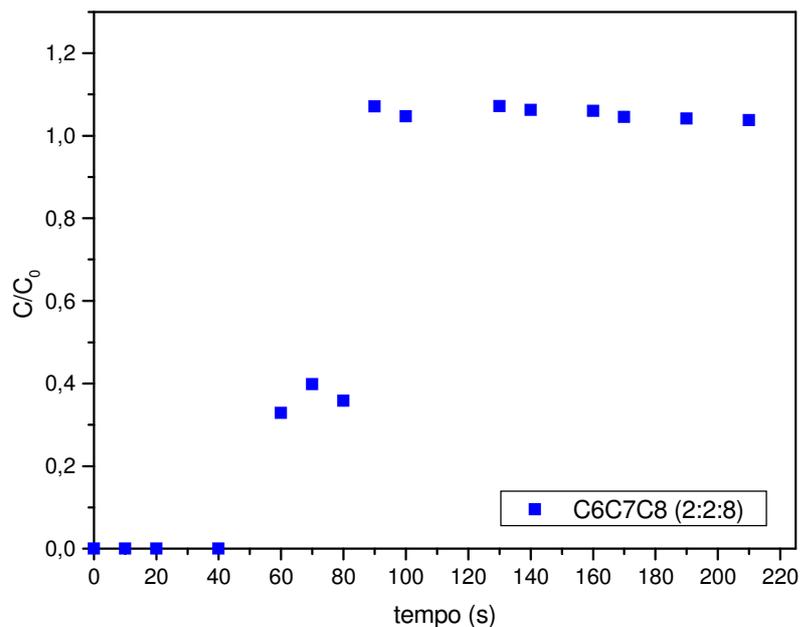


Figura 58 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 12%, sendo 2% de Hexano, 2% de Heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

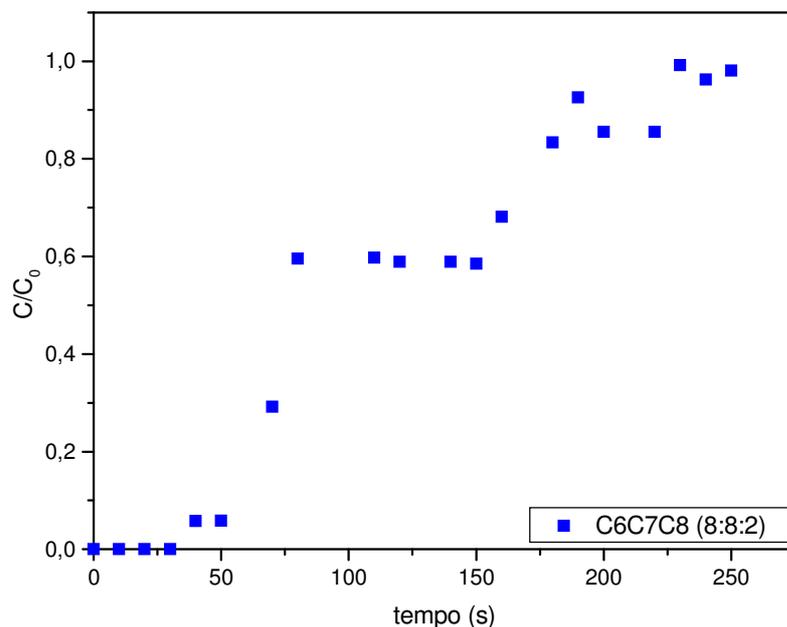


Figura 59 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 18%, sendo 8% de Hexano, 8% de Heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

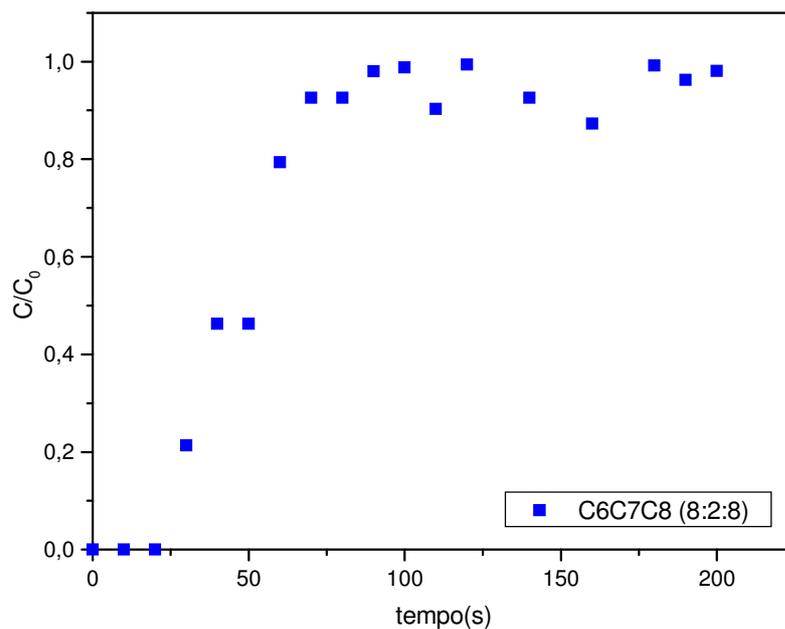


Figura 60 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 18%, sendo 8% de hexano, 2% de Heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

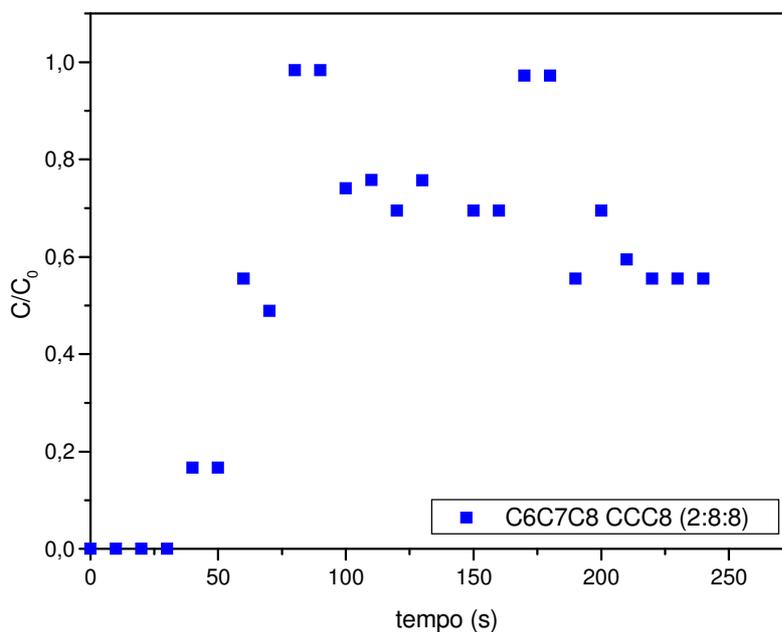


Figura 61 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana. Concentração global 18%, sendo 2% de Hexano, 8% de Heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$, $H = 23,6 \text{ cm}$.

A curva de ruptura para a concentração global igual a 6%, não pôde ser graficada porque após 250 segundos todos os hidrocarbonetos ainda estavam retidos no leito, ou seja, sua concentração na saída do leito ainda era zero, fato também observado por SANTOS (2005). A curva de concentração global igual a 24% não pode ser obtida devido a limitações do sistema utilizado.

Por se tratar de uma mistura de hidrocarbonetos, é natural que as curvas apresentem algumas variações. Variações estas, que dependem dos componentes da mistura, o que poderá ser melhor avaliado observando-se as Figuras de 61 a 70. As curvas de ruptura obtidas a partir da concentração global da dispersão, em alguns casos apresentam valores de saída maiores do que os de entrada, o que poderia ser um fato para se considerar a biomassa inadequada à adsorção, porém se bem observadas as curvas, todas elas apresentam regiões com rendimentos satisfatórios, por exemplo, a curva de concentração 5:5:5 em até 50 segundos retém todos os hidrocarbonetos e em 80 segundos ainda retém 50% dos hidrocarbonetos de acordo com a concentração global inicial. Para a concentração inicial de 12%, para as diversas relações entre os hidrocarbonetos, também existem faixas de tempo bem satisfatórias. Para a relação 8:2:2, a concentração na saída só fica maior do que a de entrada após 160 segundos e até 50 segundos todos os hidrocarbonetos ficaram retidos e ainda, em 100 segundos a retenção ainda era de cerca de 60%. Para a relação 2:8:2, os resultados são semelhantes.

Para alguns experimentos foram feitas análises cromatográficas, as quais forneceram as curvas de ruptura para cada hidrocarboneto. Essas curvas estão mostradas nas Figuras de 63 a 74

As Figuras 63, 64 e 65 correspondem às curvas de ruptura dos hidrocarbonetos individuais para a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração total igual a 15%

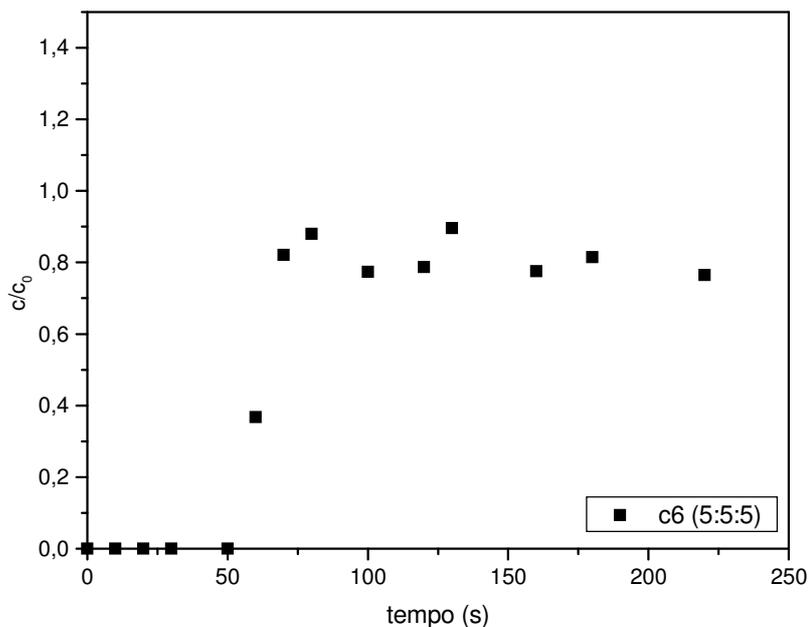


Figura 63 - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

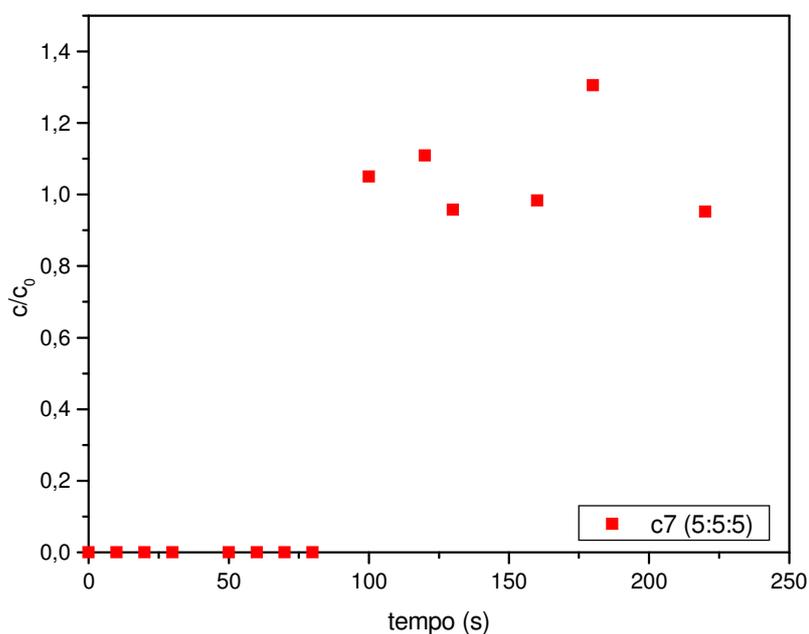


Figura 64 - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

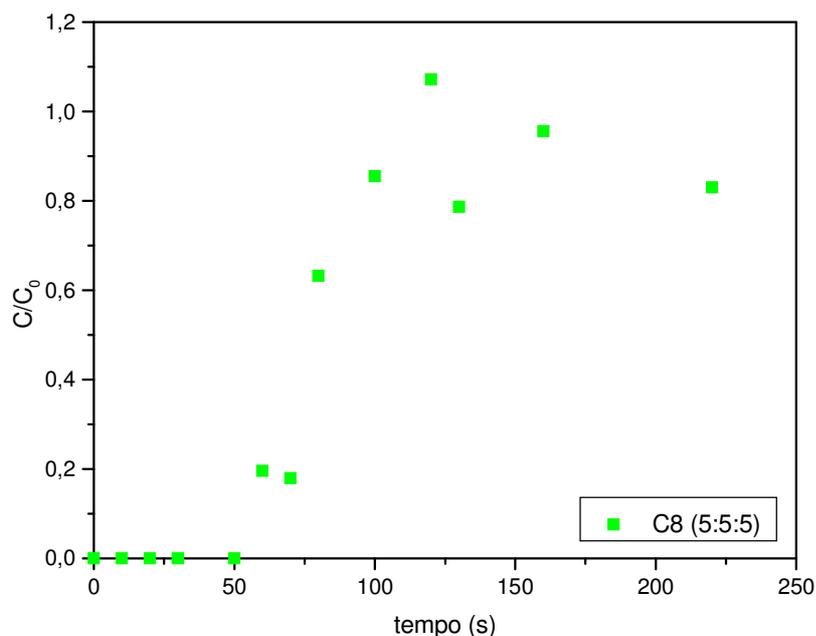


Figura 65 - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H=23,6$ cm.

As Figuras 66, 67 e 68 correspondem às curvas de ruptura para os hidrocarbonetos individuais na dispersão água/hidrocarbonetos com concentração total igual a 12% tendo uma maior concentração de hexano.

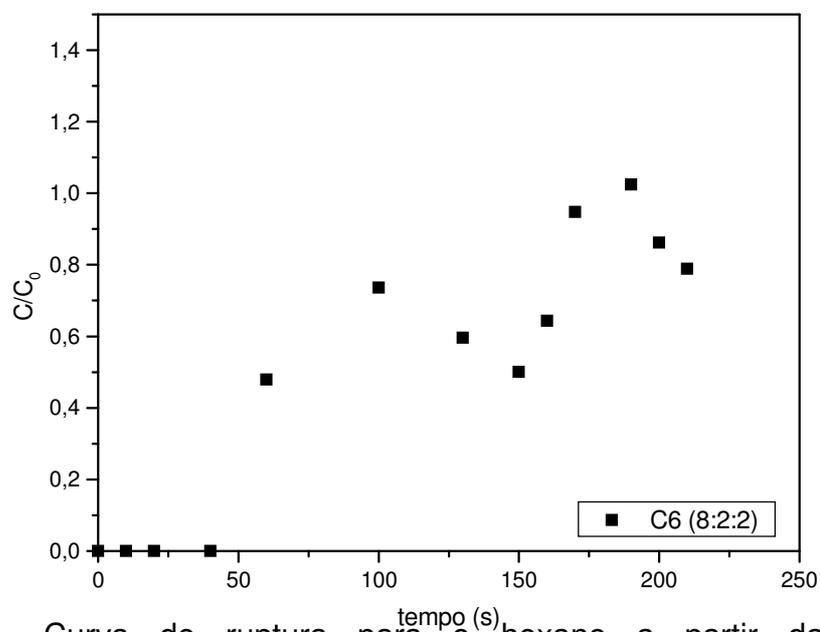


Figura 66 - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

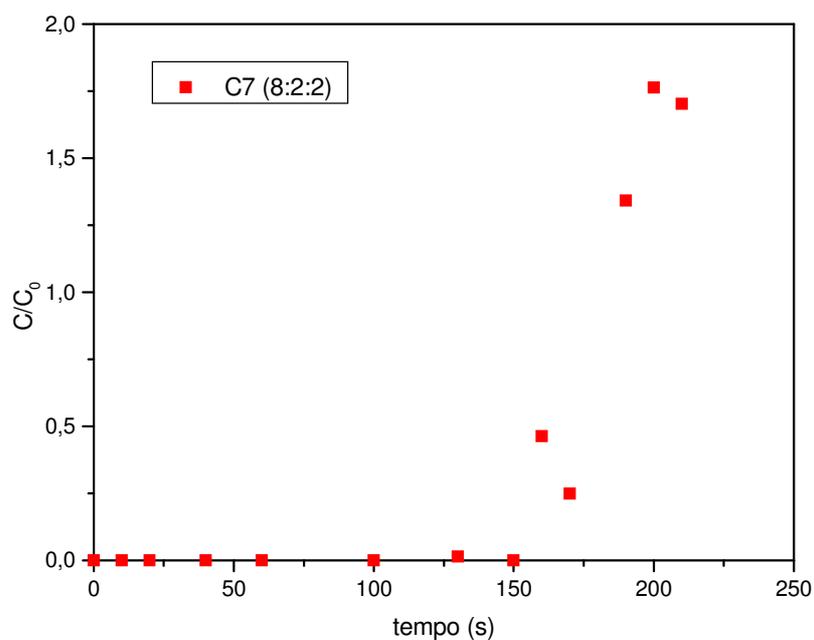


Figura 67 - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

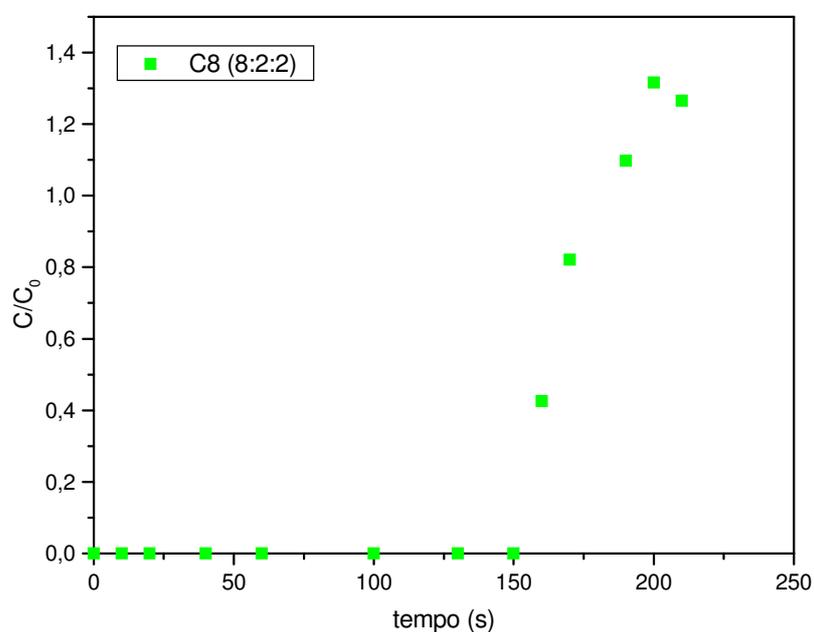


Figura 68 - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

As Figuras 69, 70 e 71 correspondem às curvas de ruptura dos hidrocarbonetos individuais para a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração total igual a 12% tendo uma maior concentração de heptano

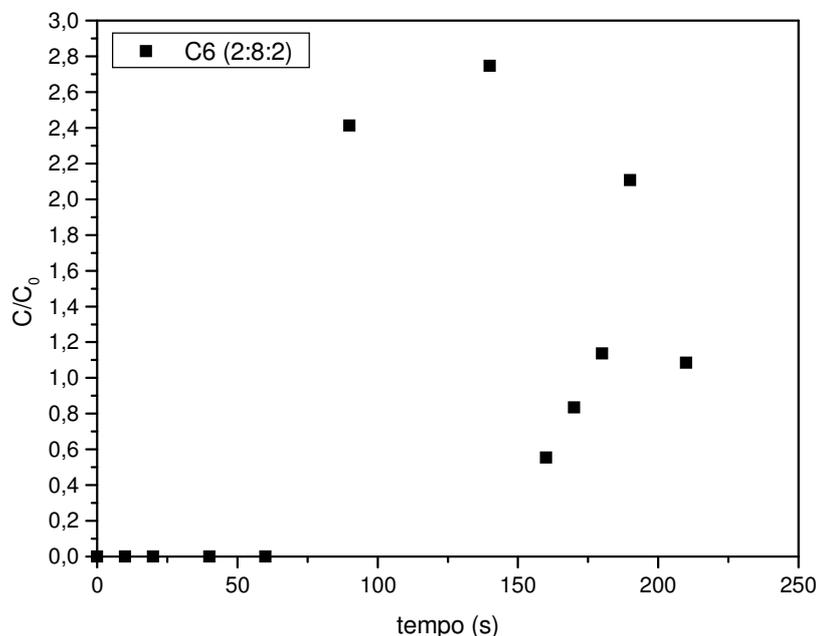


Figura 69 - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

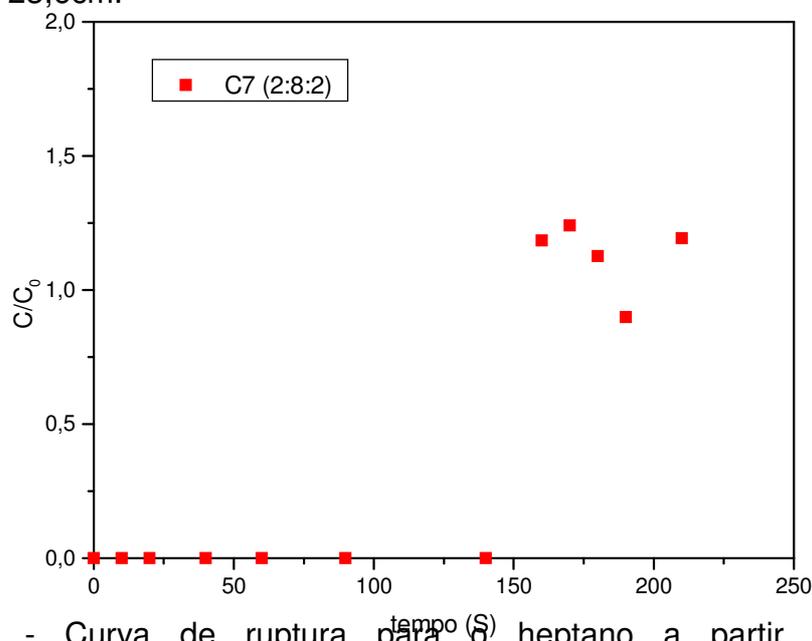


Figura 70 - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

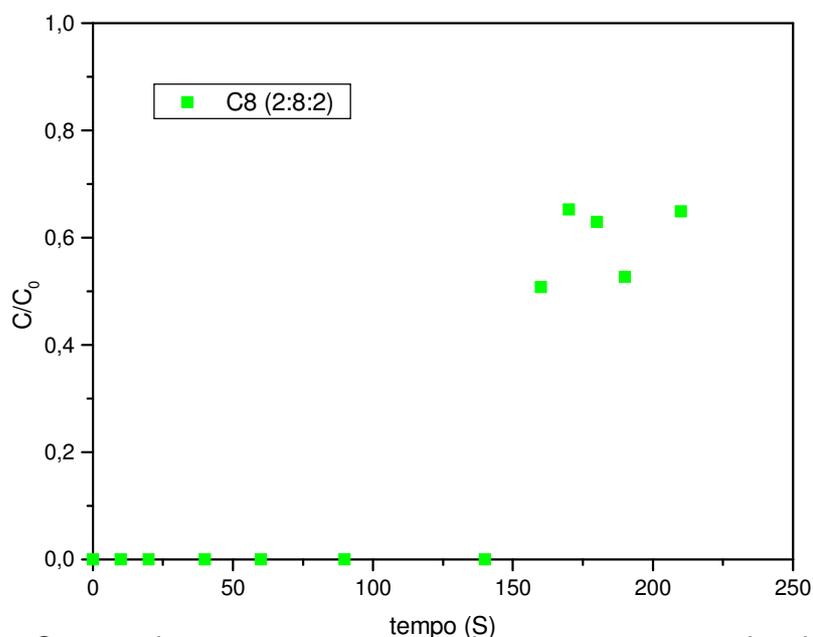


Figura 71 - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

As Figuras 72, 73 e 74 correspondem às curvas de ruptura dos hidrocarbonetos individuais para a dispersão água/hidrocarbonetos com concentração total igual a 12% tendo uma maior concentração de iso-octano.

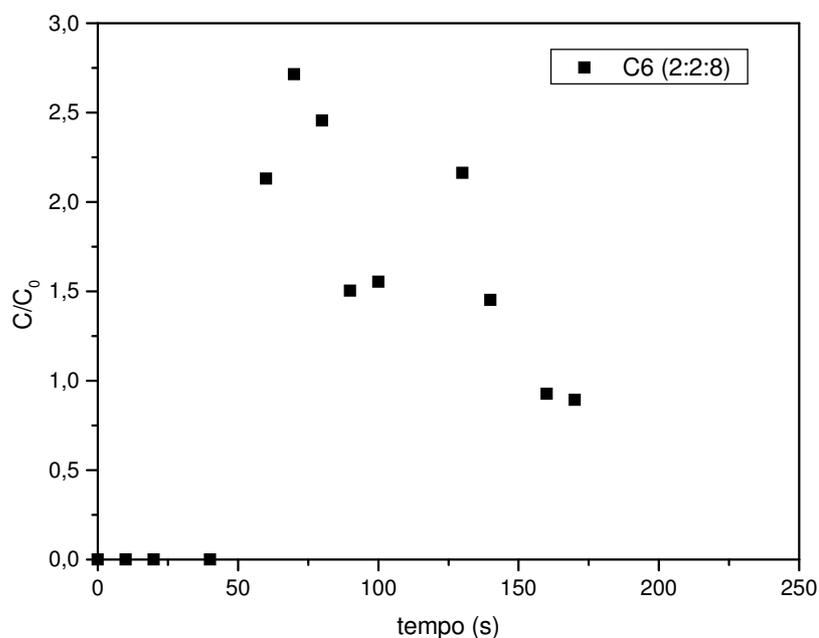


Figura 72 - Curva de ruptura para o hexano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

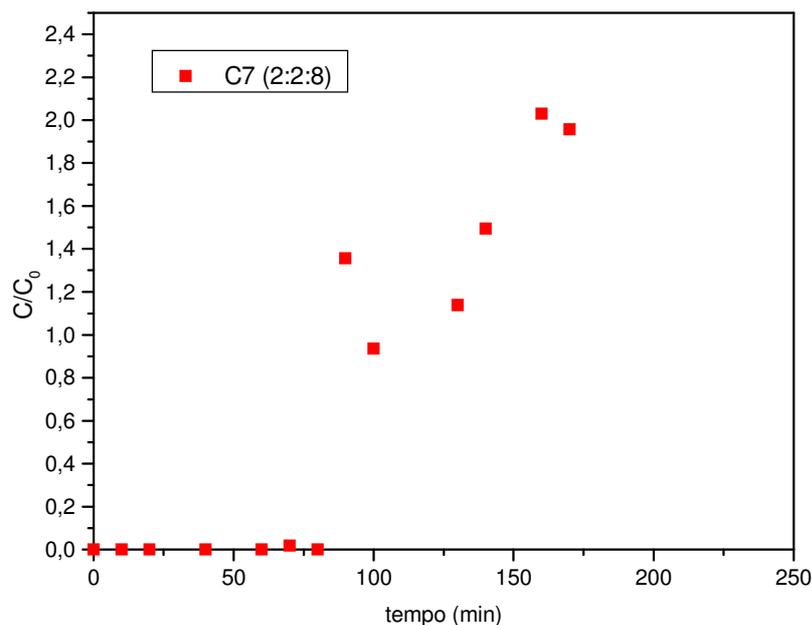


Figura 73 - Curva de ruptura para o heptano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

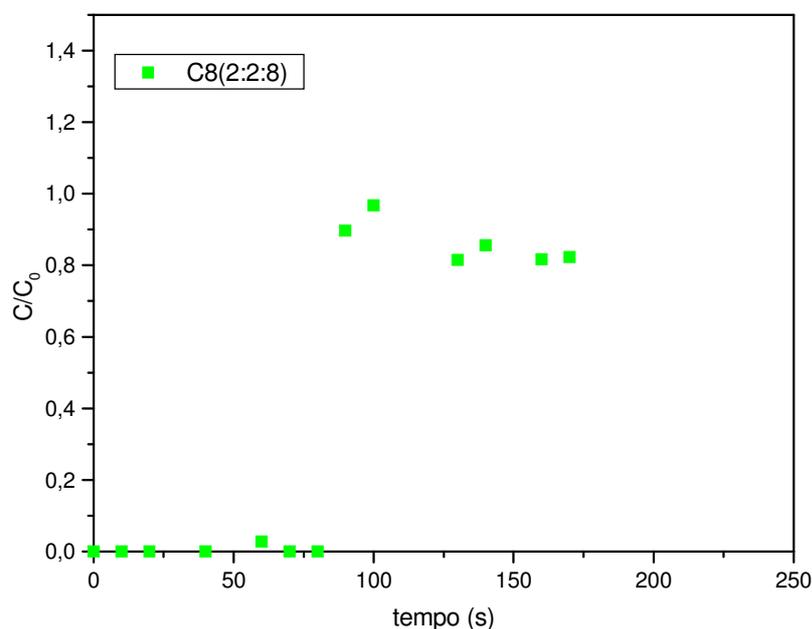


Figura 74 - Curva de ruptura para o iso-octano a partir da dispersão Água/hidrocarbonetos com concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

Nas Figuras de 76 a 76, pode-se observar a influência de cada hidrocarboneto no resultado da curva de ruptura global.

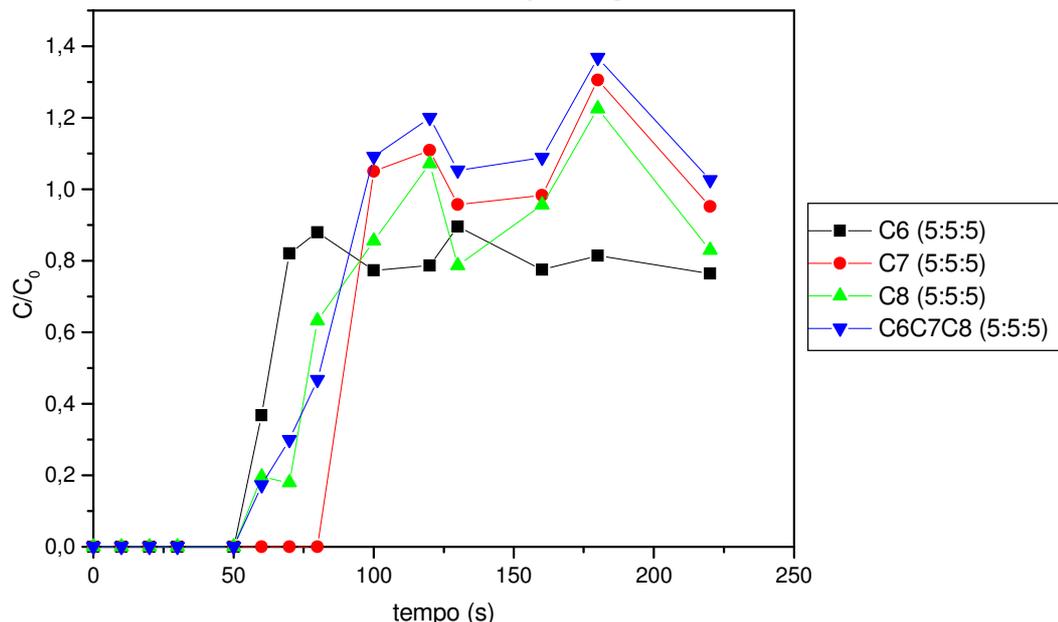


Figura 75 - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

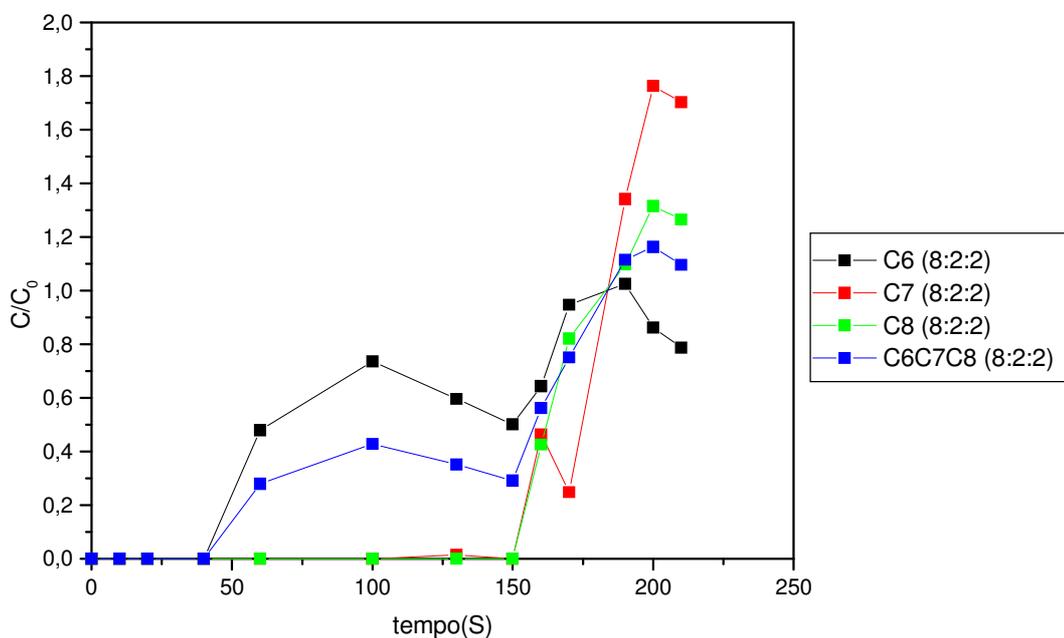


Figura 76 - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

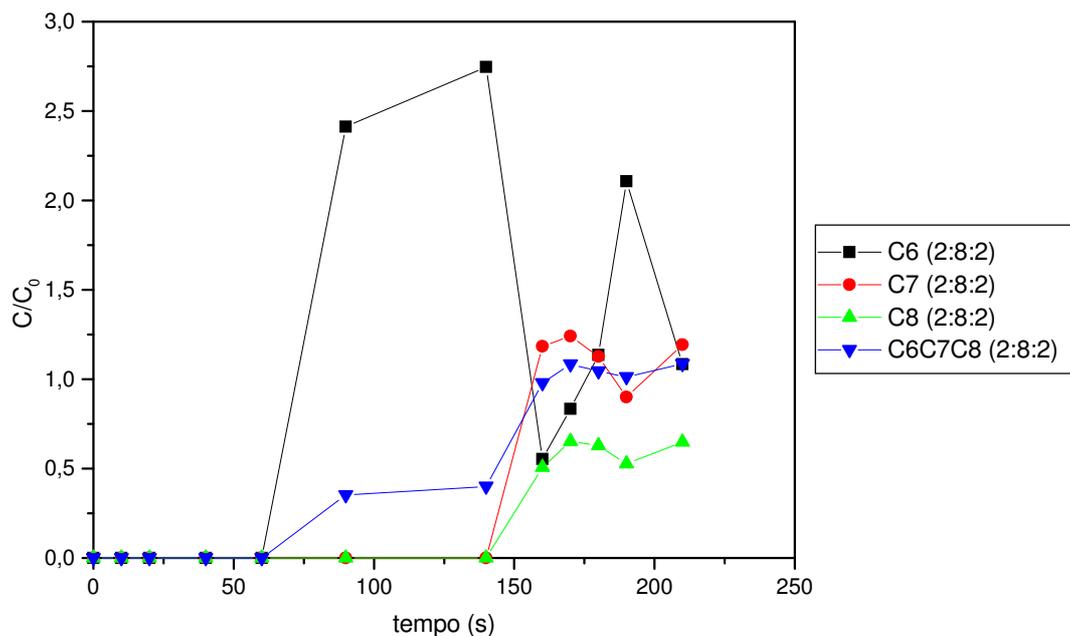


Figura 77 - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

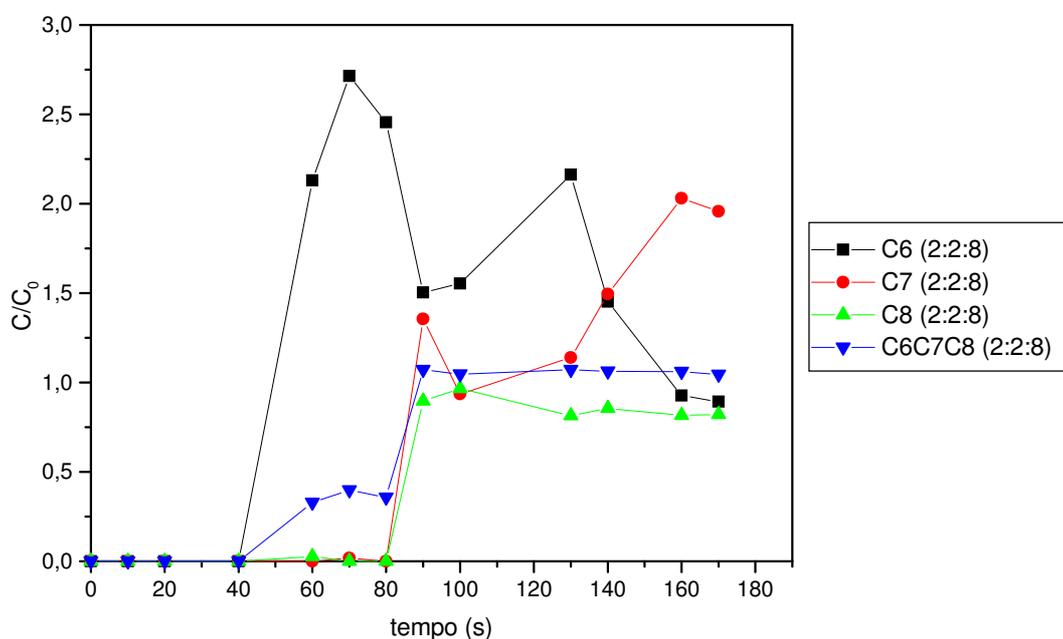


Figura 78 - Influência dos hidrocarbonetos individuais no comportamento da curva de ruptura global. Concentração total 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano. $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

A partir das Figuras de 75 a 78 pode-se observar que as maiores alterações nas concentrações finais ocorrem para os hidrocarbonetos que estão em menor quantidade inicialmente, como se eles não conseguissem competir com a água que também é adsorvida e por isso fossem liberados mais rapidamente.

4.5 – Avaliação dos efeitos predominantes na dinâmica de adsorção em leito fixo

Para analisar os efeitos predominantes na adsorção de hexano, heptano e iso-octano em leito fixo, utilizando bagaço de cana, foi usada a relação de Glueckauf, (RUTHEVEN, 1984), a qual permite o cálculo de um coeficiente global efetivo de transferência (k') incluindo os efeitos da dispersão axial e da resistência à transferência de massa nos poros, microporos e no filme externo.

$$\frac{1}{Kk'} = \frac{D_L}{v^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) + \frac{R_p}{3k_f} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{r_c^2}{15KD_c} \quad (18)$$

Em que:

$$\frac{D_L}{v^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad \text{Corresponde ao efeito da difusão axial;}$$

$$\frac{R_p}{3k_f} \quad \text{Corresponde ao efeito do filme externo;}$$

$$\frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} \quad \text{Corresponde à difusão no mesoporo do sólido}$$

$$\frac{r_c^2}{15KD_c} \quad \text{Corresponde à difusão no cristalito, nos sólidos microcristalinos}$$

Os valores de k_f , da difusão molecular no filme líquido (D_{AB}) e da dispersão axial (D_L), foram calculados pelas correlações referidas a seguir:

$$k_f = \frac{1,09}{\varepsilon} \text{Re}^{0,33} \text{Sc}^{0,33} \frac{D_{AB}}{2R_p} \quad (\text{RUTHEVEN, 1984}) \quad (19)$$

$$\frac{D_L}{2vR_p} = \frac{20}{\text{ReSc}} + \frac{1}{2} \quad \text{RUTHEVEN (1984)} \quad (20)$$

$$D_{AB} = \frac{V_B^{0,267}}{V_A^{0,433}} \left(\frac{T}{\eta_B} \right) \quad \text{REID et al (1988)} \quad (21)$$

O termo de difusão no cristalito não foi considerado no presente trabalho por não se tratar de material microcristalino.

Os valores de Volume molar (V_A e V_B) e viscosidade foram obtidos a partir do software PGL- P1 e P3 respectivamente, de Costa (2004).

A Tabela 17 Mostra os efeitos calculados à partir da equação de Glueckauf.

Tabela 17 – Resultados do cálculo do efeito da dispersão axial, do filme externo e da difusão na partícula para adsorção dos hidrocarbonetos estudados em bagaço de cana.

Efeito	Hexano	Heptano	Iso-octano
$\frac{D_L}{v^2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)$ (s)	$3,18 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-4}$
$\frac{R_p}{3k_f}$ (s)	$4,37 \times 10^{-1}$	$4,51 \times 10^{-1}$	$4,63 \times 10^{-1}$
$\frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p}$ (s)	$8,94 \times 10^6$	$3,29 \times 10^7$	$9,76 \times 10^5$
$\frac{1}{Kk'}$ (s)	$8,94 \times 10^6$	$3,29 \times 10^7$	$9,76 \times 10^5$

Os dados da Tabela 15 mostram que o efeito predominante é o de difusão no sólido. Portanto, os efeitos de dispersão axial e do filme externo, podem ser desprezados. Esta informação é importante para a utilização de modelos preditivos para as curvas de ruptura.

Ainda há muito para ser pesquisado sobre as biomassas aqui estudadas como adsorvente de hidrocarbonetos poluentes. Os resultados até aqui obtidos, certamente abrem espaço para muitas outras pesquisas, visando à redução da poluição ambiental.

5.1 - CONCLUSÕES

Todo o percurso, desde a escolha do tema até a análise final dos resultados deste trabalho de pesquisa, tem grande relevância e leva a conclusões que vão além do meramente experimental, mexe com todas as expectativas e necessidades de que o trabalho dê certo e que seja útil à ciência e ao ser humano.

Como pesquisa científica, os resultados comprovaram a eficiência das biomassas bagaço de cana e mesocarpo de coco como adsorvente, extraindo no mínimo 30% dos hidrocarbonetos para o sistema estudado para concentrações altas, chegando próximo a 100% para sistemas com concentrações baixas (6% de hidrocarbonetos).

A caracterização do material, através das micrografias (MEV), pode-se observar a existência de uma superfície porosa, a qual foi atacada pelos hidrocarbonetos, havendo a possível retirada de ceras contidas nas fibras, porém mantendo as fibras agrupadas sem esfacelá-las.

As curvas para cinética de adsorção dos hidrocarbonetos, hexano, heptano e iso-octano a partir da dispersão em água, em uma análise global, mostraram que, em todos os casos, a cinética é muito rápida. Observa-se que as curvas apresentam pontos que fogem um pouco à realidade do que se espera para uma cinética de adsorção, pois apresentam como que uma dessorção seguida de nova adsorção, explicada possivelmente pelo fato de que as biomassas também adsorvem água, o que pode deslocar os hidrocarbonetos.

O modelo de Langmuir pode ser utilizado como equação empírica preditiva para as isotermas globais de adsorção em bagaço de cana e também em mesocarpo de coco, para as diferentes misturas de hidrocarbonetos estudadas.

Esse comportamento foi observado na faixa estudada de concentração global entre 5 e 50% de hidrocarbonetos dispersos em água.

Quanto à capacidade de adsorção do bagaço de cana, pode se concluir que, as relações entre as concentrações dos hidrocarbonetos nas isotermas globais, afetam a quantidade máxima total de hidrocarbonetos adsorvida, tendo sido encontrados valores entre 7,4 e 11,4 mL de hidrocarbonetos adsorvidos por grama de biomassa para o bagaço de cana, e, entre 4,2 e 5,8 mL de hidrocarbonetos por grama de biomassa, para o mesocarpo de coco.

O planejamento experimental realizado para as curvas de ruptura, mostrou que todos os efeitos, com exceção da interação entre hexano e iso-octano (C6*C8), para retenção de até 70%, apresentam influência significativa.

Todos os valores dos efeitos principais, concentrações do hexano, heptano e do iso-octano e também a interação entre os três, apresentam influência negativa, ou seja, a redução das concentrações, aumenta o tempo capaz de reter os hidrocarbonetos no leito.

A avaliação dos efeitos predominantes na adsorção de hexano, heptano e iso-octano em leito fixo de bagaço de cana, foi feita a partir da equação de Glueckauf, indicando que o efeito predominante é o de difusão no sólido.

5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir estão listadas algumas sugestões para futuros projetos:

- ✓ Estudo de outros modelos fenomenológicos aplicados à adsorção multicomponente.
- ✓ Estudo da utilização das biomassas, bagaço de cana e mesocarpo de coco como adsorvente de outros contaminantes orgânicos e também para remoção de íons de metais pesados.
- ✓ Estudo da viabilidade econômica do processo.
- ✓ Ampliação do projeto para uma escala industrial.
- ✓ Modelagem das curvas de ruptura

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AATERRO, **Associação de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Rondônia, “Coco”**, 2005.

AHMAD, A. L., SUMATHI, S., HAMEED B. H., **Residual oil and Suspended Solid Removal Using Natural Adsorbents Chitosan, bentonite and Activated Carbon: A Comparative Study**. *Chemica Engineering Journal*, 108, pp. 179-185, 2005...

ANDRADE, N. K. B., **Análise e morfologia do bagaço de cana-de-açúcar por microscopia eletrônica de varredura (mev)**, 11^o Simpósio Internacional de Iniciação Científica, ficha 3621, USP, 2003. www.usp.br/siicusp/11osiusp, acessado dia 10/10/05.

Apostilas Petrobrás – 2000. www.petrobras.co.br, acessada dia 07 de fevereiro de 2005.

AUFLEM, I. H., KALLEVIK, H., WESTVIK, A., SJOBLOM, J. **Influence of Pressure and Solvency on the Separation of Water-in-crude-oil Emulsions From the North Sea**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2001, pp. 1-12.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E., **Planejamento e otimização de experimentos**. 2^a ed. Campinas, SP, Editora da UNICAMP, 1996.

BARROS, A. J. M., PRASAD, S., LEITE, V. D., SOUZA, A. G., **“Processo de Biossorção de Metais Pesados em Bioreatores Carregados com Lodo de Esgoto”**, XV COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, 2004.

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, Vol 133, pp 255-232, 2001.

CEITA, G. O., **“Poluição Provocada pelo Petróleo”** Trabalho apresentado à disciplina Poluição Ambiental, 2000.

CHILTON NG, 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, 85, pp. 131-135, 2002.

CHILTON NG., JACK N. LOSSO., WAYNE E. MARSHALL., RAMU M. RAO. **Feundlich Adsorption Isotherms of Agricultural by-Product-Based Powdered Activated Carbons in a Geosmin-water System.** Bioresource Technology. 2002. pp. 131-135.

COSSICH, E. S., SILVA, E. ^a, TAVARES, C. R. G., CARDOZO FILHO, L., RAVAGNANI, T. M. K., **“Modelagem da Biossorção de Cromo pela Alga Marinha Sargassum SP em Coluna de Leito Fixo”**. III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, pp. 231-240, 2002.

COSSICH, E.,S., SILVA, E. A., TAVARES, C. R. G., CARDOZO FILHO, L., RAVAGNANI, T. M. K. **“Modelagem da biossorção de cromo pela alga marinha sargassum sp. em coluna de leito fixo”**, III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, pp. 231-240, 2002.

Costa, N. A., **PGL-P1 – Software para Relações PVT**, 2004.

Costa, N. A., **PGL-P3 – Software para Propriedades de Transporte**, 2004.

CRANK, J., **The Mathematics of Diffusion**, 2^a ed., New York, Oxford university Press. 1992.

DUARTE, C. L., GERALDO, M. S., AQUINO, O. P. J., BORRELY, S. I., SATO, I. M., A SAMPA, M. H. O., **Treatment of Effluents From Petroleum Production by Electron Beam Irradiation**. Radiation Physics and Chemistry., pp. 443-447, 2004.

DUARTE, M. .M. .M. B., ABREU, C. A. M., PASSAVANTE, J. Z., NETO, B. B., LINS, V., **“Adsorção de Chumbo em Macroalgas”**. II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 403-411, 2000.

FERREIRA, J. M., CONRADO, L. S., ALSINA, O. L. S., SILVA, F. L. H., **Biossorção de cádmio, em efluentes industriais, através da levedura *saccaromyces cerevisiae***, Fundamentos de Adsorção – Anais do 5^o EBA – Encontro Brasileiro de Adsorção, Natal, pp 216-217, 2004.

KARDIVELU, K., NAMASIVAYAM, C.; **Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution**. Advances in Enviromental Research, vol 7, pp 471-478, 2003.

KHAN, K., WANPEN VIROJNAGUD., THUNYALUX RATPUKDI. **Use of Biomass Sorbentents for oil Removal From gas Station Runoff**. Chemosphere, 57, 2004, pp. 681-689.

LINGBO, L., SONG, L., CONGBI, GUANGBO, S. **Comprehensive Characterization of oil Refinery Effluent – derived Humic Substances Using Various Spectroscopic Approaches**. Chemosphere, 2005.

LISTER, S. K. LINE, M. A., **“Potencial utilization of sewage sludge an paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways”**. Bioresource Technology, vol. 79, p35-39, 2001.

LIU, Q., DONG, W., ZHOU, W., AYUB, M., ZHANG, Y. P., HUANG, S. **Improved oil Recovery by Adsorption – Desorption in Chemical Flooding.** Journal of Petroleum Science and Engineering, 43, pp. 75-86, 2004.

LOUATI, A., ELLEUCH, B., KALLEL, M., SALIOT, A., DAGAUT, J., OUDOT, J. **Hydrocarbon Contamination of Coastal Sediments From the Stax Area (Tunisia), Mediterranean Sea.,** Marine pollution Bulletin, vol. 42, No. 6, pp. 445-452., 2001.

Machado, G. O., **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada,** Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, 101p. 2000.

MANGO, F. D., **The light hydrocarbons in petroleum: a critical review.** Org. Geochem., vol.26, 78, pp. 417-440,1997.

MELLO JR., C. A., COSTA O. R. L., MACHADO, P. F., D'ARCE R. D. & MATTOS, W. R. S. **“Efeito do tratamento a pressão de vapor no bagaço de cana de açúcar sobre a sua degradação in vitro e digestibilidade in vivo”**, Livestock Research for Rural Development vol. 1, nº 1, novembro 1989.

MENDES, C. I. **Adsorção de Metanol em Zeólitas 4 A em Célula Diferencial.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFPB, Campina Grande, 1996.

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

MOZAMMELA, H. M., MASAHIRO, O., BHATTACHARYA SC; **Activated charcoal from coconut shell using ZnCl₂ activation.** Biomass and Bioenergy, Vol. 22, pp.397-400, 2002.

NAKHLA, Q., VICTOR LIU., A. BASSI., **Kinetic Modeling of Aerobic Biodegradation of High oil and Grease Rendering Wastewater.** Bioresource Technology. 2005.

OLIVEIRA, C. C. N., LIMA FILHO, N. M., SILVA, F. R. C., **Modelagem cinética de corante têxtil “Remazol Black B” sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado.** Fundamentos de Adsorção – Anais do 5º EBA – Encontro Brasileiro de Adsorção, Natal, pp 189-190, 2004.

PERES. S., **“Gás do bagaço de cana: um combustível substituto do gás natural”** XV SNPTEE Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, Foz do Iguaçu – Paraná 1999.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLINE, B. E., **The Properties of Gases and Líquids,** Mc Graw-Hill Book Company, NY, International Edition, 1988.

RIBEIRO, T.H., GROSSI, L., AMARAL, S., RUBIO, J., **”Sorção de Compostos Orgânicos pela Biomassa Seca da Salvínia SP (RS).** II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis – Santa Catarina, pp 383-393, 2000.

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

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

SANTIAGO, B. H. S., BARBOSA, D. B., FERNANDES, R., SELVAM, P. V. P., **Estudo de viabilidade técnico-econômica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção,** Fundamentos de Adsorção – Anais do 5º EBA – Encontro Brasileiro de Adsorção, Natal, pp 172-173, 2004.

SANTOS, E. G., “**Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Extração do Petróleo**, em Coluna de Leito Fixo, utilizando Biomassas como Adsorventes”. Tese de Doutorado, UFCG, Campina Grande, Paraíba, p.229, 2005.

SANTOS, E. G., ALSINA, ° L. S., SILVA, F. L. H., “**Desempenho de Biomassas para Tratamento de Efluentes Contaminados com a Água de Extração e Produção de Petróleo em uma Coluna de Leito Fixo**”, XV COBEQ, 2004b.

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

SANTOS, E. G., ALSINA, ° L. S., SILVA, F. L. H., “**Estudo do Desempenho de uma Coluna de Leito Fixo de Biomassa para a Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes do Petróleo**”. V Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, pp.66-67, 2004a.

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

SCHOLZ, W., FUCHS, W. **Treatment of oil Contaminated Wastewater in a membrane Bioreactor**. Wat, Res. Vol. 34, No 14, pp. 3621-3629, 2000.

SILVA, A. C. M.; GUIMARÃES, M. C.; ARAÚJO, M. A. S.; DANTAS, T. N. C. e JR. CAVALCANTE, C. L., “**Equilíbrio e Cinética de Adsorção de Óleo Isolante Usado em Argila**”, III Encontro Brasileiro de Adsorção, Recife, pp. 151-158, 2002.

THOMAS, J. E., **Fundamentos de Engenharia de petróleo**, organizador. Editora Interciência, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.

VITOLO, S., PETARCA, L., BRESCI, B., **Treatment of Olive Oil Industry Wastes**. Bioresource Technology 67, 1999. pp. 129-137.

W. SCHOLZ., W. FUCHS., **Treatment of oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor** – Pergamom, Wat. Res. Vol.34. No. 14. pp. 2000, 3621-3629.

WAKE, H., “**Oil refineries: a rewiw of their ecological impacts on the aquatic environment**”. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 62 (2005), pp 131-140.

www.copersucar.com.br , acessado dia 07/02/05.

www.estado.estadao.com.br, acessado no dia 07/02/05.

www.polimarketing.com.br, acessado dia 07/02/05.

ANEXO

Experimentos em Leito Fixo Curvas de Ruptura

Os dados para elaboração das Curvas de Ruptura para dispersão água/hidrocarbonetos em bagaço de cana podem ser vistas nas Tabelas de I a

Tabela I - Dados para a curva de ruptura no ponto central do Planejamento Experimental. Concentração total inicial da dispersão, 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano, (5:5:5). $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

EXPERIMENTO 04

Tempo (s)	C/C_0
20	0
30	0
50	0
60	0,19067
70	0,33333
80	0,476
120	1,05035
130	0,93333
170	1,09527
180	1,025
190	1,0321
210	1,0263
220	1,0263

Tabela II - Dados para a curva de ruptura no ponto central do Planejamento Experimental. Concentração total inicial da dispersão, 15%, sendo 5% de hexano, 5% de heptano e 5% de iso-octano, (5:5:5). $Q = 2,9$ mL/s e $H = 23,6$ cm.

EXPERIMENTO 07

Tempo (s)	C/C ₀
20	0
30	0
50	0
60	0,17252
70	0,29903
80	0,46715
100	1,09114
120	1,2
130	1,05262
160	1,08818
190	1,08801
220	1,02586

Tabela III - Dados para a curva de ruptura. Concentração total inicial de hidrocarbonetosdo igual a 12%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 2% de iso-octano (8:2:2), $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

Tempo (s)	C/C_0
10	0
20	0
40	0
60	0,27941
100	0,42911
130	0,35131
150	0,29216
160	0,56217
170	0,75159
190	1,11604
200	1,16288
210	1,09639

Tabela IV - Dados para a curva de ruptura. Concentração total inicial de hidrocarbonetosdo igual a 12%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 2% de iso-octano (2:8:2), $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

Tempo (s)	C/C_0
10	0
20	0
40	0
60	0
90	0,35152
140	0,40023
160	0,9794
170	1,08312
180	1,04455
190	1,01331
210	1,0864

Tabela V - Dados para a curva de ruptura. Concentração total inicial de hidrocarbonetosdo igual a 12%, sendo 2% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano (2:2:8), $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

Tempo (s)	C/C_0
10	0
20	0
40	0
60	0,32864
70	0,39883
80	0,35794
90	1,0709
100	1,04658
130	1,07181
140	1,06222
160	1,05998
170	1,04527

Tabela VI - Dados para a curva de ruptura. Concentração total inicial de hidrocarbonetosdo igual a 18%, sendo 2% de hexano, 8% de heptano e 8% de iso-octano (2:8:8), $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

Tempo (s)	C/C_0
0	0
10	0
20	0
30	0
40	0,16667
50	0,16667
60	0,55556
70	0,48889
80	0,98333
90	0,98333
100	0,74056
110	0,75778
120	0,69444
130	0,75722
150	0,69444
160	0,69444
170	0,97222
180	0,97222
190	0,55556
200	0,69444
210	0,59444
220	0,55556
230	0,55556
240	0,55556

Tabela VII - Dados para a curva de ruptura. Concentração total inicial de hidrocarbonetos igual a 18%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano (8:2:8), $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6 \text{ cm}$.

Tempo (s)	C/C_0
0	0
10	0
20	0
30	0,21333
40	0,46278
50	0,46278
60	0,79333
70	0,92611
80	0,92611
90	0,98
100	0,98778
110	0,90278
120	0,99389
130	0,80222
140	0,92611
150	0,79333
160	0,87278
170	0,855
180	0,99222
190	0,96278
200	0,98056

Tabela VIII - Dados para a curva de ruptura. Concentração total inicial de hidrocarbonetosdo igual a 18%, sendo 8% de hexano, 2% de heptano e 8% de iso-octano (8:8:2), $Q = 2,9 \text{ mL/s}$ e $H = 23,6\text{cm}$.

Tempo (s)	C/C_0
0	0
10	0
20	0
30	0
40	0,05778
50	0,05833
70	0,29222
80	0,595
110	0,59722
120	0,58889
140	0,58833
150	0,585
160	0,68111
180	0,83333
190	0,92556
200	0,855
220	0,855
230	0,99222
240	0,96278
250	0,98056